ISSN 0132-6651

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЁКЛА, КЕРАМИКА, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ. НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ





# ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

Том 50, №2, 2024

Высокотемпературная графитизация алмаза при термообработке на возлухе и в вакууме	
Шевченко В.Я., Перевислов С.Н., Ножкина А.В., Орыщенко А.С., Арлашкин И.Е.	115
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры $K3$ , $K4$ , $K6$ для самосборки кристаллических структу RbNa <sub>8</sub> Ga <sub>3</sub> As <sub>6</sub> - $oP72$ , Sr <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub> - $oP56$ , Sr <sub>8</sub> Li <sub>4</sub> In <sub>4</sub> Ge <sub>8</sub> - $oP24$	р
Шевченко В.Я., Илюшин Г.Д.	135
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры <i>K</i> 13, <i>K</i> 11, <i>K</i> 4, <i>K</i> 3 для самосборки	
кристаллических структур Ce <sub>56</sub> Ni <sub>24</sub> Si <sub>44</sub> -mS124 и Ba <sub>10</sub> La <sub>2</sub> Si <sub>12</sub> - <i>оР</i> 48 Шевченко В.Я., Илюшин Г.Д.	149
Влияние элементного состава стекол на методологию их подбора для конструирования смотровых радиационно-защитных окон	
Арбузов В.И.	160
Исследование химической устойчивости боросиликатных стекол с пониженной температурой плавления, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», методом	
Шайдуллин С.М., Чеснокова А.Ю., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Джевелло К.А., Беланова Е.А.	172
Синтез свинецсодержащих стеклокристаллических материалов с различными нуклеаторами кристаллизации	
Адинаев Х.А., Кадырова З.Р., Шилова О.А.	188
Термическое поведение перовскитоподобных фаз в системе GdAlO <sub>3</sub> -SrO Попова В.Ф., Тугова Е.А.	198
Термическое расширение синтетического аналога маттеучита NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O и $\alpha$ -NaHSO <sub>4</sub>	
Шаблинскии А.П., Дмитриева Н.В., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л.	205
$Rb_3SO_4F$ : уточнение кристаллической структуры и термическое повеление	
Авдонцева М.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В.	214
Исследование влияния добавки оксида алюминия на физико-химические	

исследование влияния дооавки оксида алюминия на физико-химические свойства ксерогелей, порошков и керамики из ZrO<sub>2</sub> Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю., Хамова Т.В. 220

Ультранизкоплавкие соединения полифосфата аммония	
Шаулов А.Ю., Грачев А.В., Авраменко Н.В., Бычков В.Ю.,	
Любимов А.В., Берлин А.А.	229
Church the characteristic frequency $A_1 O_1 Z_2 O_2 M_1 O_2$	
(M = La, Y, Ce) с использованием электрогенерированных реагентов	
и их физико-химические свойства	
Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В.,	
Кашфразыева Л.И., Хайруллина А.И.	239
Термоиндуцированные обратимые изменения полосы поглощения	
7200 CM <sup>-1</sup> в волоконном световоде с высокой концентрацией	
ОН-групп в сердцевине	
Гнусин П.И.	249
КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ	
Иссталорания зарисимости изманания заряда пораруности от сталани	

исследование зависимости изменения заряда поверхности от степени	
замещения Mg на Al в синтетических смектитах	
Аликина Ю.А., Хамова Т.В., Голубева О.Ю.	261
Электропроводность стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$	

266

Лаврова М.К., Конон М.Ю., Семенова Е.А.,	
Данилович Д.П., Саратовский А.С.	

Ξ

УДК 546—123, 548.4, 548.526

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ВОЗДУХЕ И В ВАКУУМЕ

© 2024 г. Шевченко В. Я.<sup>1</sup>, Перевислов С. Н.<sup>1</sup>, Ножкина А. В.<sup>2</sup>, Орыщенко А. С.<sup>1</sup>, Арлашкин И. Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» 191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49 <sup>2</sup>AO «ВНИИАЛМАЗ» 107996, Россия, Москва, ул. Гиляровского, 65 *e-mail: shevchenko@isc.nw.ru* Поступила в редакцию 14.02.2024 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

В работе изучены морфологические и структурные изменения, происходящие при графитизации синтетического алмазного порошка (с высоким огранением граней) и микропорошка, при термообработке на воздухе при температуре до 1000°С и в вакууме при температуре до 1600°С. Наиболее развитыми гранями исходных кристаллов алмаза являются октаэдрические {111} и кубические {100} грани. Установлено, что графитизация начинается с вершин и ребер кристаллов. Грани {111} более подвержены графитизации, чем грани {100}. Морфологический анализ графитированного алмаза АС160 на воздухе помог изучить кинетику графитизации: рост дентритных графитовых кристаллов и образования «ямок графитизации» на поверхности граней алмаза. Впервые показано, что на разных гранях алмаза формируется графит разной формы с разной скоростью, так на гранях {111} формируется и растет графит в виде треугольников, а на гранях {100} — в виде квадратов. При высокой температуре наблюдается объемная графитизация алмазных частиц, сопровождаемая их разрушением, в основном по ступеням роста.

Ключевые слова: алмаз, ограненные частицы, графитизация, «ямки графитизации», окисление алмаза, термический анализ, микроструктура алмазных частиц.

DOI: 10.31857/S0132665124020017, EDN: QZKHTR

#### ВВЕДЕНИЕ

Алмаз является самым твердым веществом из существующих, он широко используется в качестве добавки или основы керамических композитов для получения максимальных механических и термических свойств [1-3] благодаря своим выдающимся свойствам, таким как высокая твердость и теплопроводность, высокие модуль упругости и скорость звука, превосходная износостойкость и эрозионная стойкость. Однако недостатком монокристаллического алмаза является то, что на воздухе и в окислительной среде он горит при температуре выше 600°С.

В нормальных условиях алмаз является метастабильной формой кристаллического углерода, и графитизация алмаза является неизбежным процессом при нагревании алмазных частиц или работе алмазосодержащих композитов при высокой температуре [4–6].

Термодинамический анализ показывает, что прямой переход алмаза в графит при термообработке в вакууме должен происходить при температуре выше 4000°С [7]. На практике графитизация алмаза происходит при более низкой температуре из-за взаимодействия поверхностных атомов с молекулами кислорода в вакуумной печи [8].

Проведены многочисленные исследования графитизации алмаза при нагреве в условиях вакуума или инертного газа [9–28]. Теоретические [29, 30] и экспериментальные [24, 31] данные свидетельствуют о том, что отрыв атомов углерода при окислении частиц алмаза приводит к перестройке  $sp^3$ -гибридизованных атомов алмаза в  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода, это является первичным механизмом графитизации. Кислород адсорбируется на внешней поверхности частиц алмаза с последующим развитием ямок травления при температуре выше 600°С. Процесс графитизации алмаза сопровождается объемным расширением, которое может вызывать накопление напряжений на границе раздела алмаз/матрица [32]. При нагреве в вакууме в интервале температур 1500–1800°С образуется неравномерный, механически и химически стойкий графитовый слой на поверхности кристаллов алмаза октаэдрической формы. По данным рентгенофазового анализа, при температуре выше 1900°С алмаз полностью переходит в графит [9].

Авторы [12] считают, что при переходе алмаза в графит наблюдается двухстадийный механизм графитизации, при котором атомы углерода, отрываясь от поверхности алмаза, образуют неупорядоченные агрегаты, которые затем превращаются в микрокристаллы графита. Это приводит к направленному росту эпитаксиального графита (002) на гранях {111} алмаза [23]. Графит состоит из многочисленных кристаллических чешуек с гранями {001}, параллельно ориентированным граням {111} алмаза [33].

В работе [33] при помощи построения молекулярно-динамической модели изучена графитизация алмаза при нагревании. Показано, что грани {111} алмаза легче графитизируются, чем другие кристаллографические грани. Условия, необходимые для формирования монослоя графита на поверхности алмаза (111), исследованы с использованием расчетов теории функционала плотности при периодических граничных параметрах.

В работе [34] описано образование выступающих треугольников («фигур графитизации») на гранях {111} алмаза после термообработки в вакууме при температуре 1800°С. При повышении температуры размер и количество таких фигур увеличиваются до тех пор, пока они не покроют всю поверхность. Установлено, что графитизация начинается в определенных точках на поверхности алмазной частицы, а затем распространяется в объем кристалла.

Скорость графитизации различных граней алмаза изучена в [35]. Установлено, что грань (110) графитизируется быстрее, чем (111), в то время как графитизация грани (100) — наиболее медленная. По данным [12], для крупных природных кристаллов алмаза энергии активации процесса графитизации граней {111} и {110} составляют 8,82±0,63 и 6,07±0,42 кДж/г, в то время как для ультрадисперсного алмаза с размером частиц ~5 нм энергия активации поверхностной графитизации составляет 2,58±0,14 кДж/г [17].

Поскольку удельный объем графита в 1,55 раза больше, чем алмаза, частица графита в объеме алмаза испытывает объемное сжатие давлением примерно 10 ГПа, от окружающего алмазного материала. Это давление соответствует области стабильности алмаза на фазовой диаграмме [7], поэтому графитизация никогда не наблюдается в объеме идеального кристалла алмаза. При наличии в алмазе макроскопических включений (графитовых или металлических) наблюдается активная графитизация.

Графитизация алмаза протекает через промежуточную стадию каталитической (с участием кислорода) графитизации поверхности [36]. При термообработке в вакууме при температурах выше 800°С скорость графитизации превышает скорость горения, при этом тонкий графитизированный слой образуется в результате поверхностной химической реакции с участием молекул монооксида и диоксида углерода [37]. При температурах выше 1600°С характер графитизации изменяется: она становится неоднородной, анизотропной, распространяется в объем алмазного кристалла.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию окисления и графитизации алмаза при термообработке в вакууме или инертном газе (одной из последних является [38]), остается неясным механизм графитизации алмазных частиц при термообработке в вакууме и на воздухе, что является важным для оценки термостойкости керамических материалов на основе алмазных частиц. Целью работы является исследование графитизации алмазных частиц разных размеров при термообработке до высоких температур в вакууме и на воздухе.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение высокотемпературного окисления и поверхностной графитизации в защитной и воздушной средах проводили на алмазных синтетических порошках высокой чистоты (99,9%, марки AC160), размером 215–250 мкм (большинство частиц имеют форму кубооктаэдра и усеченного октаэдра с хорошо развитыми гранями {100} и {111}), и алмазных синтетических микропорошках (≥98,5%, марки ACM), размером 20–28 мкм, разными методами.

## Методы рентгенофазовой и микроструктурной оценки

Микроструктуру материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Tescan Vega 3 SBH. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре (XRD) Rigaku Smartlab 3 с Си $K\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5418$  Å, E = 8,06 кэВ) и Ni-фильтром с размером шага 0,05° (2 $\theta$ ), временем выдержки 5 с в диапазоне 2 $\theta = 10-80^\circ$ . Записанные дифрактограммы анализировали с помощью программы Crystallographica Search-Match. Спектроскопию комбинационного рассеяния исследовали с помощью рамановского спектрометра Renishaw 1000 с ионным He–Ne лазером с длиной волны 633 нм (красный, E = 1,96 эВ).

Для экспериментального изучения процессов высокотемпературного окисления и графитизации алмазных порошков проводили комплексный термический анализ, включающий термогравиметрию (TG) и дифференциально-сканирующую калориметрию (DSC), на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH. Продукты разложения анализировали с помощью соединенного с печью квадрупольного масс-спектрометра QMS403 C фирмы NETZSCH.

Исследуемые образцы в виде дисков размером Ø5 мм, h = 1 мм, с пористостью 45 об.%, помещали в открытый платиновый тигель. Образцы, испытываемые в защитной среде, нагревали со скоростью 20°С/мин в динамической атмосфере Ar (поток Ar — 50 см<sup>3</sup>/мин), в интервале температур 30–1500°С с выдержкой

при конечной температуре 1 ч. Напуск Ar производили после откачки воздуха печи до  $1 \cdot 10^{-4}$  мБар. Образцы, испытываемые на воздухе, нагревали со скоростью  $20^{\circ}$ С/мин в интервале температур  $30-1500^{\circ}$ С без выдержки.

Энергию активации окисления алмазных порошков в защитной газовой среде и на воздухе рассчитывали, исходя из отношения скорости нагрева к максимальной температуре пика DSC [32] по формуле:

$$E = -RT \cdot \ln\left(\frac{V}{T^2}\right),\tag{1}$$

где V — скорость нагрева; T — максимальная температура пика на термограмме DSC при процессе окисления алмазных частиц; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

#### Подготовка и термообработка порошков

Примеси металлов и углерода на поверхности алмазных частиц удаляли кипячением порошков в смеси концентрированных кислот  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  в соотношении 1 : 3 при температуре 200°С в течение 2 ч с последующей сушкой в вакууме. Затем порошки промывали в кипящей дистиллированной воде и сушили в вакуумном шкафу при температуре 110°С.

Чтобы понять и оценить формирование и развитие графитизации и микроструктуры, частицы алмаза термообрабатывали: в вакууме при температуре 800, 1100, 1500 и 1600°С с выдержкой 1 ч (скорость нагрева — 10°С/мин, охлаждения до комнатной температуры — 5°С/мин); на воздухе в интервале температур 600–1000°С с шагом 100°С, выдержка при каждой температуре — 1 ч (скорость нагрева 10°С/мин, охлаждения до комнатной температуры — 5°С/мин). Термообработанные частицы алмаза исследовали микроструктурным и рентгенофазовым методами анализа.

#### АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

#### Характеристика исходных алмазных порошков

Микрофотографии алмазного микропорошка марки ACM и алмазного порошка марки AC160, полученные на SEM в обратно-рассеянных электронах (BSE), представлены на рис. 1. Частицы ACM имеют осколочную форму (рис. 1а), в то время как AC160 имеют четкие грани (рис. 1б), представлены в виде частиц кубооктаэдра (рис. 2а) и усеченного октаэдра (рис. 2б). Наиболее развитыми гранями алмазов AC160 являются октаэдрические {111} и кубические {100} (рис. 2). На исходных (неграфитизированных) частицах алмаза присутствуют поверхностные дефекты (рис. 3): ямки травления металла, сколы (рис. 3а) и ступеньки роста кристалла (рис. 3б). Причем большинство дефектов (ямок травления и сколов) образуется на гранях {111} алмаза. Зарождение и рост кристалла алмаза происходит с менее дефектной грани (100), ступенчато, по направлению к центру кристалла, параллельно каждой грани (100). Такой механизм роста кристаллов алмаза связан с разной скоростью роста: быстрой (грани {100}) и медленной (грани {111}), что в дальнейшем будет определять разную скорость графитизации граней алмаза.

Дифракционные пики рентгенофазового анализа алмазных порошков представлены на рис. 4. Два острых хорошо кристаллизованных пика высокой интенсивности соответствуют значениям  $2\theta = 43,92^{\circ}$  (грань (111) алмаза) и 75,30° (грань (220) алмаза) для частиц алмаза АС160 (рис. 4а). Более широкие пики малой



Рис. 1. Микрофотографии SEM исходных частиц микропорошка ACM (а) и порошка AC160 (б).



**Рис.** 2. Микрофотографии SEM исходных частиц алмаза, имеющих форму кубооктаэдра (а) и усеченного октаэдра, с наиболее развитыми кубическими {100} и октаэдрическими {111} гранями.



**Рис.** 3. Поверхностные дефекты исходных частиц алмаза: а) ямки травления (1), поверхностные сколы (2); б) ступеньки роста кристалла на гранях {111} алмаза.



**Рис.** 4. Дифрактограммы исходных алмазных порошков: крупного порошка AC160 (a); микропорошка ACM (б), в диапазоне:  $2\theta = 10 \div 90^{\circ}$  (слева);  $2\theta = 42 \div 46^{\circ}$  (посередине) и  $2\theta = 73 \div 77^{\circ}$  (справа).



**Рис. 5.** Спектры Рамана исходных алмазных порошков: крупного порошка AC160 (а); микропорошка ACM (б) в диапазоне волновых чисел 1000–2000 см<sup>-1</sup> (слева) и 1305–1340 см<sup>-1</sup> (справа).

интенсивности со значениями  $2\theta = 43,99^{\circ}$  (грань (111) алмаза) и 75,38° (грань (220) алмаза) характеризуют микропорошок алмаза (рис. 46). Посередине и справа картинки показывают увеличенные отрезки дифрактограмм в диапазонах  $2\theta = 42 \div 46^{\circ}$  и  $73 \div 77^{\circ}$ . Дифракционные пики алмаза AC160 раздваиваются — это явление может быть связано с расщеплением пиков при генерации двух длин волн  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ , приводящим к формированию двойного пика [39]. Раздваивание пика (небольшой всплеск дифракционной кривой пика (111), рис. 4а) говорит о высоком качестве алмазных частиц. Полученные в работе результаты подтверждают данные, приведенные в [32]. Для микропорошков раздваивание пика не наблюдается (рис. 46).

Методом спектроскопии комбинированного рассеяния получены рамановские спектры алмазных порошков (рис. 5). Спектр алмазного порошка AC160 характеризуется острым пиком высокой интенсивности с максимумом при значении 1332,2 см<sup>-1</sup> (рис. 5а, слева), ширина пика на половине максимума интенсивности (FWHM) — 2,6 см<sup>-1</sup> (рис. 5а, справа). Этот пик соответствует линии комбинационного рассеяния первого порядка — решетка с  $sp^3$ -связями кристалла алмаза [40]. Уменьшение размера алмазных частиц и, следовательно, увеличение площади поверхности приводит к смещению пиков спектра Рамана в сторону более низких волновых чисел [41]. При анализе микропорошка ACM видно, что пик алмаза смещается в область более низких значений 1319,8 см<sup>-1</sup> (рис. 5б, слева), а FWHM равен 11,3 см<sup>-1</sup> (рис. 5б, справа), что объясняется слабой кристалличностью и наличием небольших примесей графита. Присутствие графита в алмазном порошке ACM подтверждается наличием пика спектра Рамана при значении 1567,9 см<sup>-1</sup> (рис. 5б, слева). Данный пик соответствует линии комбинационного рассеяния  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода [42, 43]. Невысокая интенсивность графитового пика говорит о его малом содержании, не воспринимаемом рентгенофазовым анализом (рис. 4б).

#### Термический анализ алмазного порошка

Поведение алмазных порошков при термическом окислении исследовано с помощью TG и DSC анализов. На рис. 6 и 7 представлены кривые TG и DSC алмазных порошков AC160 и ACM, термообработанных на воздухе в интервале температур 30–1500°C.

Ход кривой TG при термообработке на воздухе показывает, что масса порошка AC160 уменьшается начиная с температуры 781,0°С. При температуре 1146°С потеря массы порошка практически заканчивается. Максимальная потеря массы при температуре 1500°С — 99,91% (рис. 6) объясняется полной графитизацией и разрушением алмазных частиц. Небольшое содержание алмаза (исходя из данных кривой TG — 0,09%) при температуре 1500°С (рис. 6) связано, вероятнее всего, с возможными примесями в порошке.

Масса алмазного микропорошка ACM уменьшается более интенсивно начиная с температуры 678,0°С. Процесс графитизации практически заканчивается при температуре 924,0 (потеря массы при этой температуре составляет 99,62%). Дальнейшая потеря массы до 1500°С незначительна (рис. 7).

При термообработке алмазного порошка AC160 в среде Ar масса уменьшается начиная с температуры 884,0°С. Максимальная потеря массы при температуре 1500°С составляет 12,01% (рис. 8), что связано с частичной графитизацией



**Рис. 6.** ТС- и DSC-анализы алмазного порошка AC160, термообработанного на воздухе в интервале температур 30–1500°С.



**Рис.** 7. ТС- и DSC-анализы алмазного микропорошка ACM, термообработанного на воздухе в интервале температур 30–1500°С.



**Рис.** 8. ТС- и DSC-анализы алмазного порошка AC160, термообработанного в атмосфере Ar в интервале температур 30–1500°C.

алмазных частиц. Как видно из статьи [9], при температуре выше 1700°С масса частиц начинает уменьшаться за счет дальнейшей графитизации порошка. Вероятнее всего, при температуре 1700°С поверхностный графитовый слой начинает трескаться и разрушаться, приводя к графитизации частиц в местах разлома. При температуре выше 1900°С частицы алмаза полностью превращаются в графит.

Уменьшение массы алмазного микропорошка ACM начинается с температуры 816,0°С. Процесс графитизации идет более интенсивно и практически заканчивается при температуре 1238,0°С. При дальнейшем увеличении температуры изменения массы порошка практически не происходит, частицы алмаза покрываются тонкой пленкой графита, препятствующей объемной графитизации. Дальнейшая потеря массы до 1500°С незначительна, при максимальной температуре исследования она составляет 12,18% (рис. 9). Одинаковая потеря массы алмазных порошков AC160 и ACM, термообработанных при 1500°С в Ar, говорит о графитизации поверхности алмазных частиц на определенную глубину, после чего дальнейшая графитизация алмазов тормозится. Причем более дефектный алмазный микропорошок ACM начинает графитизироваться значительно раньше порошка AC160,



**Рис.** 9. ТС- и DSC-анализы алмазного микропорошка ACM, термообработанного в атмосфере Ar в интервале температур 30–1500°С.

процесс графитизации идет значительно быстрее, но при температуре 1238,0°С практически заканчивается (рис. 9).

Кривая DSC порошка AC160 характеризуется наличием экзотермического пика с максимумом при 1089,0°С (теплота плавления — 28,91 мВт/мг). Удельная теплота реакции окисления и графитизации алмазных порошков AC160 составляет 12,18 кДж/г (экзотермический пик на кривой DSC, рис. 6). Для микропорошка ACM значения теплоты плавления (максимум пика DSC при температуре 792,0°С) и удельной теплоты реакции окисления составляют 27,01 мВт/мг и 9,07 кДж/г соответственно (рис. 7).

Аналогичная ситуация наблюдается при окислении алмазного порошка AC160 в среде Ar. Максимум пика DSC наблюдается при 1124°C (теплота плавления 11,81 мВт/мг) (рис. 8). В интервале температур 884,0—1464,0°C происходит окисление алмаза, отображенное на линии DSC экзотермическим эффектом (удельная теплота химической реакции — 12,39 кДж/г). Для микропорошка ACM характерно образование экзотермического пика в интервале температур 816,0—1238,0°C (рис. 9). Максимум пика наблюдается при температуре 1021,0°C (теплота плавления — 5,57 мВт/мг). При этой температуре частицы алмаза полностью покрываются плотным графитовым слоем и дальнейшей графитизации практически не происходит.

Энергия активации, необходимая для окисления алмазных частиц, определена с использованием уравнения (1), значения приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при медленном нагреве алмазных частиц окисление наблюдается при более низкой температуре, соответственно энергия активации процесса окисления — небольшая [32]. Также необходимо отметить, что более дефектные алмазные частицы ACM окисляются быстрее, соответственно их энергия активации ниже, чем при окислении частиц порошка AC160. Максимальная энергия активации при термообработке алмазных частиц AC160 в атмосфере Ar — 12,39 кДж/г. Энергии активации, полученные расчетным методом (по реакции (1)), совпадают с экспериментальными значениями на кривых DSC (рис. 6–9).

Размер частиц алмазного по- рошка (марка порошка), мкм	Максимальная температура пика кривой DSC при окисле- нии алмазов, °C	Скорость нагрева при термообра- ботке, °С/мин	Условия (атмосфе- ра) термо- обработки	Энергия ак- тивации про- цесса окисле- ния алмазов, кДж/г	Источ- ник ли- тературы
215-250 (AC160)	1124,0	20	Ar	12,47	Резуль-
20-28 (ACM)	1021,0	20	Ar	11,41	таты
215-250 (AC160)	1089,0	20	Воздух	12,11	данной
20-28 (ACM)	792,0	20	Воздух	9,10	статьи
1-2	622,0	1	Вакуум	7,48	[32]
1-2	633,0	5	Вакуум	7,58	[32]
1-2	675,0	10	Вакуум	7,98	[32]
1-2	697,0	20	Вакуум	8,17	[32]
1-2	774,0	30	Вакуум	8,90	[32]
1-2	1001,0	40	Вакуум	11,15	[32]

Таблица 1. Энергия активации процесса окисления разных частиц алмаза

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

# Графитизация алмазных частиц при термообработке на воздухе

Изучение графитизации показало, что алмазные частицы претерпевают значительные морфологические и структурные изменения в процессе термообработки на воздухе в интервале температур 600–1000°С (рис. 10–14). При температуре 600°С на поверхности граней {111} образуется графит, более устойчивые грани {100} практически не подвержены процессу графитизации (рис. 10). Даже при увеличении температуры (700°С) поверхность граней {100} только частично покрывается слоем графита (рис. 11).

Разные этапы окисления частиц порошка марки AC160 можно наблюдать при термообработке на воздухе при температуре  $800-1000^{\circ}$ C (рис. 12–14). Наиболее существенные изменения происходят на гранях {111} алмаза. При температуре  $800^{\circ}$ C вся поверхность граней {111} алмаза и даже более стойкие к высокотемпературному окислению грани {100} покрываются «ямками графитизации» (рис. 126). Скорость окисления образовавшегося на поверхности алмаза графита значительно превышает скорость роста дендритных графитовых кристаллов. Острые углы граней являются концентраторами дефектов, поэтому на них наиболее интенсивно растет и затем окисляется графит с образованием газообразных фаз CO и CO<sub>2</sub>, что приводит к округлению алмазных частиц (рис. 12а).

При увеличении температуры термообработки (900°С) наблюдается объемная графитизация алмазных частиц, сопровождающаяся еще большим их округлением (рис. 13). Частицы начинают разрушаться, в основном, по ступеням роста, что хорошо видно на микрофотографиях при термообработке на 1000°С (рис. 14). Большинство бездефектных кристаллов «правильной» ограненной формы при термическом разрушении трансформируется в кристаллы, близкие к октаэдрической форме (рис. 146).

Окисление и разрушение алмазных частиц при температурах 800–1000°С приводит к уменьшению их размера (рис. 15). Можно подсчитать потерю массы алмазных частиц при окислении при условии плотности алмаза 3,51 г/см<sup>3</sup>



**Рис.** 10. Микрофотографии алмазных частиц марки AC160, термообработанных на воздухе при температуре 600°С: а) группа частиц; б) единичная частица.



**Рис.** 11. Микрофотографии алмазных частиц марки AC160, термообработанных на воздухе при температуре 700°С: а) группа частиц; б) единичная частица.



**Рис.** 12. Микрофотографии алмазных частиц марки AC160, термообработанных на воздухе при температуре 800°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

и исходного размера частиц 226±4 мкм (за исходные взяты алмазные частицы, имеющие форму кубооктаэдра). Значения потерь массы приведены в табл. 2.

Рассчитанные значения потерь массы при температурах 600 и 700°С не являются достоверными величинами, поскольку измеренные размеры частиц 225,5 и 222,6 мкм находятся в области погрешности исходного размера алмазных частиц 226±4 мкм. При температуре 1000°С алмазные частицы претерпевают существенное разрушение, потеря массы — 27,35±1,32%. Для анализа выбраны бездефектные алмазные частицы, имеющие форму кубооктаэдра. Дефектные частицы



**Рис.** 13. Микрофотографии алмазных частиц марки AC160, термообработанных на воздухе при температуре 900°С: а) группа частиц; б) единичная частица.



**Рис.** 14. Микрофотографии алмазных частиц марки AC160, термообработанных на воздухе при температуре 1000°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

(например, марки ACM) разрушаются более значительно, и анализ потери массы данным способом затруднен.

На дифрактограммах алмазных частиц, термообработанных в воздушной среде, присутствуют пики, соответствующие алмазу, отражение грани (111) с максимумом раздвоенного пика  $2\theta = 43,92^{\circ}$  и отражение грани {220} с максимумом раздвоенного пика  $2\theta = 75,30^{\circ}$  (рис. 16). При температуре термообработки 1000°С наблюдается смещение максимумов дифракционных пиков алмаза в сторону больших дифракционных углов  $2\theta = 44,15^{\circ}$  и 75,48°, причем раздвоенности пиков не наблюдается. Также необходимо отметить, что на дифрактограммах алмазных частиц, термообработанных при 600°С, присутствует пик графита (002) с максимумом  $2\theta = 26,63^{\circ}$  (рис. 16), что говорит о начале графитизации при данной температуре (скорость образования графита при этой температуре превышает скорость его испарения) (рис. 10). Испарения графита с поверхности алмаза не происходит, что подтверждают данные TG (рис. 6). При повышении температуры до 700 и 800°С скорость образования графита меньше скорости его испарения — на

**Таблица 2.** Потеря массы алмазных частиц при термообработке на воздухе при разных температурах

Температура термообработки, °С	_	600	700	800	900	1000
Размер алмазных частиц, мкм	226,0	225,5	222,6	218,3	206,3	164,2
Потеря массы,%	_	0,22	1,50	3,41	8,72	27,35



**Рис. 15.** Разрушение алмазных частиц при термообработке на воздухе: а) при 600°С; б) при 700°С; в) при 800°С; г) при 900°С; д) при 1000°С.



Рис. 16. Рентгенофазовый анализ термообработанных на воздухе алмазных частиц АС160.



**Рис.** 17. Микроструктуры алмазных частиц микропорошков ACM, термообработанных на воздухе при температурах: 600°C (a); 700°C (б); 800°C (в); 900°C (г); 1000°C (д).

поверхности граней алмаза начинают формироваться «ямки графитизации». На дифрактограммах пика графита не наблюдается (рис. 16).

При термообработке микропорошка ACM на воздухе при 800°С частицы значительно теряют массу (потеря массы ~25–30%) (рис. 17). Скорость испарения существенно превышает скорость графитизации. При температуре 900°С алмазные частицы теряют более половины массы, что подтверждается результатами TG-анализа (рис. 7).

#### Графитизация алмазных частиц при термообработке в вакууме

При термообработке алмазных частиц AC160 в вакууме на их поверхности формируется тонкий графитовый слой, не видимый при анализе микроструктуры (рис. 18), однако на дифрактограммах РФА присутствуют пики графита (002) с максимумом  $2\theta = 26,61^{\circ}$  (рис. 19). Интенсивность графитового пика возрастает при увеличении температуры термообработки до 1600°C, в то время как интенсивность алмазных пиков уменьшается.

При температурах 800, 1100 и 1500°С графитовое покрытие на частицах алмаза предотвращает объемную графитизацию алмаза (проникание кислорода из печи вглубь алмаза). Частицы практически не изменяют своих размеров, на поверхности не зафиксирован рост дендритных графитовых кристаллов (рис. 18). При температуре 1600°С на поверхности граней алмаза начинают формироваться и расти кристаллы графита (рис. 20).

Алмазные микропорошки графитизируются при значительно более низкой температуре. При температуре 1500°С на поверхности частиц формируются



**Рис.** 18. Микроструктуры алмазных частиц порошка AC160, термообработанного в вакууме при температурах: 800°C (a), 1100°C (б), 1500°C (в).



Рис. 19. Рентгенофазовый анализ термообработанных в вакууме алмазных частиц АС160.



**Рис. 20.** Графитизация алмазных частиц AC160, термообработанных в вакууме при температуре 1600°С. Увеличение 350\* (а), увеличение 500\* (б).



**Рис. 21.** Микроструктуры алмазных частиц микропорошка ACM, термообработанного в вакууме при температурах: 1500°C (а) и 1600°C (б).

кристаллы графита (рис. 21а), которые при повышении температуры испаряются, алмазные частицы разрушаются (рис. 216).

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Графитизация алмазных частиц порошка АС160, термообработанного на воздухе, начинается с его поверхности и распространяется в объем частиц. Скорость графитизации для разных граней алмаза различная. Быстрее всего графитизируются вершины и края граней, затем грани {111} алмаза. Графит образуется, вероятнее всего, в виде дендритных кристаллов, исходящих из одной точки — дефектного участка (чаще всего примесей металлов или графита). Дендритные графитовые кристаллы разрастаются из центра в направлениях [121], [112], [211], между которыми  $120^{\circ}$ , образуя так называемые «треугольники графитизации», как ранее было показано в работах [9, 33]. Необходимо отметить, что графит при окислении образует летучие соединения СО и СО<sub>2</sub>, поэтому при термообработке на воздухе невозможно наблюдать дендритные кристаллы графита. Формирующийся графит в виде «треугольников графитизации» испаряется, образуя «ямки графитизации» (рис. 22a). На грани (111) алмаза показаны «ямки графитизации» разной глубины после роста графита в направлениях [121], [112], [211] и его испарения (рис. 22а). Исследуя морфологию поверхностей разных граней алмаза, мы обнаружили, что «ямки графитизации», соответствующие росту дендритных кристаллов, имеют разную форму. Так, на грани (111) алмаза в результате роста дендритных кристаллов образуются «треугольники графитизации», а на поверхности граней {100} — «квадраты графитизации» (рис. 22б). Квадраты графитизации образуются при росте дендритных кристаллов из одной точки в направлениях, между которыми 45°.

При температурах 600 и 700°С графит покрывает алмазные частицы тонким слоем, поэтому при его испарении образуются неглубокие «ямки графитизации», в основном, в форме треугольников. Процент испарившегося графита незначителен. Поэтому на термограммах TG (рис. 6) при этих температурах изменения массы практически не наблюдается.

При температуре 800°С скорость испарения графита превышает скорость графитизации, графит испаряется с поверхности алмаза, образуя «ямки графитизации», повторяющие форму «треугольников графитизации» и «квадратов графитизации». Размер и количество фигур графитизации возрастают с увеличением продолжительности и температуры термообработки. При температуре



Рис. 22. Графитизация алмаза после термообработки на 800°С: а) треугольные «ямки графитизации» на грани (111) алмаза; б) квадратные «ямки графитизации» на грани (100) алмаза.

термообработки 1000°С частицы начинают разрушаться в основном по ступеням роста.

Скорость графитизации и толщина графитового слоя граней алмаза при термообработке в вакууме разная: на поверхности граней {111} формируется более толстый слой графита; более плотные грани {100} графитизируются медленнее при большей температуре. Графитизация при термообработке в вакууме связана со взаимодействием алмазных частиц с кислородом в вакуумной печи. Ниже температуры 1600°С скорость графитизации превышает скорость испарения, поверхность алмазных частиц полностью покрывается слоем графита. При температуре 1464°С дальнейшая графитизация алмазных частиц AC160 практически прекращается. Потеря массы алмазных частиц (12,01% от исходной массы, рис. 8) связана, прежде всего, с графитизацией поверхностных слоев алмаза. При температуре выше 1600°С на поверхности графитового покрытия возникает сеть трещин, через которые кислород проникает в глубь алмазных частиц, и на их гранях начинают формироваться и расти графитовые кристаллы.

Микропорошок ACM содержит большое количество дефектов структуры и примесей, что снижает устойчивость к окислению на воздухе. Уже при 800°C частицы значительно теряют массу (~25–30% потери массы), при термообработке на 900°C алмазные частицы теряют более половины массы. В вакууме микропорошок ACM графитизируется при большей температуре.

Плоскость (0001) графита параллельна плоскости (111) алмаза. Силы сцепления между алмазом и графитовой пленкой грани (111) слабее, чем у грани (100). Хотя графит и алмаз имеют разную гибридизацию, их плоскости имеют одинаковое расположение атомов и близкие значения межатомных расстояний, поэтому превращение алмаза в графит начинается именно с поверхности (111).

В работе [12] показано, что для графитизации граней {111} алмаза должны быть разорвана одна связь С—С, чтобы освободить один атом углерода, для этого необходима энергия активации  $5,5 \cdot 10^{22}$  эВ (удельная теплота реакции 8,82 кДж/г), а для графитизации поверхности грани (100) требуется энергия активации более  $7,7 \cdot 10^{22}$  эВ. В нашей работе экспериментально показано, что энергия активации процесса графитизации порошка AC160 примерно равна  $7,7 \cdot 10^{22}$  эВ (удельная теплота графитизации — не более 12,39 кДж/г), что подтверждает результаты работы [12] о более медленной скорости графитизации поверхность грани (100).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено поведение алмазного порошка размером 215–250 мкм, с четко выраженными гранями {100} и {111}, и микропорошка размером 20–28 мкм при термообработке на воздухе. Графитизация алмазов протекает в несколько этапов: поверхностная графитизация (при температуре 600–700°С), при которой скорость графитизации превышает скорость испарения, на поверхности алмазных частиц формируется графитовый слой, частичная объемная графитизация при температуре выше 800°С (взаимодействие алмаза с молекулами кислорода в отдельных участках), приводящая к формированию «ямок графитизации» («треугольников графитизации» на поверхности граней {111} алмаза и «квадратов графитизации» на поверхности граней {100}), объемная графитизация алмаза (при термообработке выше 900°С), разрушение алмазных частиц по ступеням роста. Скорость испарения графита превышает скорость роста графитовых кристаллов.

При термообработке в вакууме на поверхности алмазных частиц при температуре выше 800°С образуется графитовое покрытие, препятствующее объемной графитизации. При температуре выше 1500°С формируются и растут графитовые кристаллы, которые при повышении температуры полностью покрывают поверхность алмазных частиц. В дальнейшем алмаз полностью графитизируется. Микропорошок алмаза разрушается более интенсивно при термообработке на воздухе и в вакууме.

На основании нашего исследования можно рекомендовать для защиты поверхности алмаза наносить на порошки металлическое карбидообразующее покрытие либо использовать алмазные порошки преимущественно с кубическими гранями {100}.

Исследование микроструктуры выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками» (№ 21-73-30019). Подготовка алмазных порошков, термическая обработка алмазов перед анализом и изучение фазового состава термообработанных алмазов выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Материалы для бронезащиты нового поколения на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга для синтеза алмаз-карбидкремниевых композитов со структурой трижды периодических поверхностей минимальной энергии» (№ 20-13-00054-П).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N. New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. 2021. V. 496. P. 28–31.
- 2. Shevchenko V. Y., Perevisiov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)-silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 3. P. 197–208.
- Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamondsilicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. P. 1107–1114.
- 4. Seal M. Graphitization of diamond // Nature. 1960. V. 185. № 4712. P. 522–523.
- 5. *Yafei Z., Fangqing Z., Guanghua C.* A study of phase transformation between diamond and graphite in PT diagram of carbon // Carbon. 1994. V. 32. № 8. P. 1415–1418.

- 6. Vita A. D., Galli G., Canning A., Car R. A microscopic model for surface-induced diamond-tographite transitions // Nature. 1996. V. 379. № 6565. P. 523–526.
- 7. Bundy F. P., Bassett W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. U., Goncharov A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 141–153.
- 8. van Enckevort W. J.P, de Theije F. K. Etching of diamond / Ed. by Nazare M. H., Neves A. J. Properties, growth and application of diamond (INSPEC) // London: Institution of Electrical Engineers. 2001. P. 115–124.
- 9. *Khmelnitsky R. A., Gippius A. A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // Phase Transitions. 2014. V. 87. № 2. P. 175–192.
- 10. *Howes V. R.* The graphitization of diamond // Proceedings of the Physical Society (1958–1967). 1962. V. 80. № 3. P. 648.
- Evans T., James P. F. A study of the transformation of diamond to graphite // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1964. V. 277. № 1369. P. 260–269.
- 12. *Davies G., Evans T.* Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1972. V. 328. № 1574. P. 413–427.
- 13. Fedoseev D. V., Vnukov S. P., Bukhovets V. L., Anikin B. A. Surface graphitization of diamond at high temperatures // Surface and Coatings Technology. 1986. V. 28. № 2. P. 207–214.
- De Vita A., Galli G., Canning A., Car R. Graphitization of diamond (111) studied by first principles molecular dynamics // Applied surface science. 1996. V. 104. P. 297–303.
- Jungnickel G., Porezag D., Frauenheim T., Heggie M. I., Lambrecht W. R. L., Segall B., Angus J. C. Graphitization effects on diamond surfaces and the diamond/graphite interface // Physica status solidi (a). 1996. V. 154. № 1. P. 109–125.
- 16. *Liu Y. A.N., Meletis E. I.* Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear // Journal of Materials Science. 1997. V. 32. № 13. P. 3491–3495.
- Butenko Y. V., Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Kolomiichuk V. N., Stankus S. V., Khairulin R. A., Segall B. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at "low" temperatures // Journal of Applied Physics. 2000. V. 88. № 7. P. 4380–4388.
- 18. Pantea C., Gubicza J., Ungar T., Voronin G. A., Zerda T. W. Dislocation density and graphitization of diamond crystals // Physical Review B. 2002. V. 66. № 9. P. 094106.
- 19. *Pantea C., Qian J., Voronin G. A., Zerda T. W.* High pressure study of graphitization of diamond crystals // Journal of applied physics. 2002. V. 91. № 4. P. 1957–1962.
- 20. Strekalov V. N., Konov V. I., Kononenko V. V., Pimenov S. M. Early stages of laser graphitization of diamond // Applied Physics A. 2003. V. 76. № 4. P. 603–607.
- Welz S., Gogotsi Y., McNallan M. J. Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides // Journal of applied physics. 2003. V. 93. № 7. P. 4207–4214.
- 22. *Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y.* A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials // Materials letters. 2004. V. 58. № 1–2. P. 146–149.
- Qian J., Pantea C., Huang J., Zerda T. W., Zhao Y. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure — high temperature // Carbon. 2004. V. 42. № 12–13. P. 2691–2697.
- 24. Hickey D. P., Jones K. S., Elliman R. G. Amorphization and graphitization of single-crystal diamond. A transmission electron microscopy study // Diamond and related materials. 2009. V. 18. № 11. P. 1353–1359.
- de Oliveira L. J., Cabral S. C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 35. P. 228–234.

- Chen Z., Subhash G., Tulenko J. S. Raman spectroscopic investigation of graphitization of diamond during spark plasma sintering of UO<sub>2</sub>-diamond composite nuclear fuel // Journal of Nuclear Materials. 2016. V. 475. P. 1–5.
- Sha X., Yue W., Zhang H., Qin W., She D., Wang C. Enhanced oxidation and graphitization resistance of polycrystalline diamond sintered with Ti-coated diamond powders // Journal of Materials Science & Technology. 2020. V. 43. P. 64–73.
- 28. Catalan F. C. I., Anh L. T., Oh J., Kazuma E., Hayazawa N., Ikemiya N., Kamoshida N., Tateyama Y., Einaga Y., Kim Y. Localized Graphitization on Diamond Surface as a Manifestation of Dopants // Advanced Materials. 2021. V. 33. № 42. P. 2103250.
- 29. Bródka A., Zerda T. W., Burian A. Graphitization of small diamond cluster Molecular dynamics simulation // Diamond and related materials. 2006. V. 15. № 11–12. P. 1818–1821.
- Wang C., Song X., Shen X., Sun F. Molecular dynamics simulation and experimental investigation of structural transformation and graphitization in diamond during friction // Computational Materials Science. 2020. V. 184. P. 109862.
- Yan X., Wei J., Guo J., Hua C., Liu J., Chen L., Hei L., Li C. Mechanism of graphitization and optical degradation of CVD diamond films by rapid heating treatment // Diamond and Related Materials. 2017. V. 73. P. 39–46.
- Kamali A. R. Black diamond powder: On the thermal oxidation and surface graphitization // Applied Surface Science. 2021. V. 551. P. 149371.
- 33. Bokhonov B. B., Dudina D. V., Sharafutdinov M. R. Graphitization of synthetic diamond crystals: A morphological study // Diamond and Related Materials. 2021. V. 118. P. 108563.
- 34. Seal M. Graphitization and plastic deformation of diamond // Nature. 1958. V. 182. P. 1264–1267.
- 35. Lewis J. K., Chen H., Nafis S., Nielsen M. High temperature graphitization of diamond // Proc. Electrochem. Soc. 1991. V. 91. № 8. P. 455–462.
- 36. *Evans T.* Changes produced by high temperature treatment of diamond // The properties of diamond. 1979. P. 403–425.
- Evans T., Sauter D. H. Etching of diamond surfaces with gases // Philosophical Magazine. 1961.
  V. 6. № 63. P. 429–440.
- Bogdanov S. P., Shevchenko V. Y., Ugolkov V. L., Khristyuk N. A., Perevislov S. N., Sychev M. M., Nozhkina A. V. Features of oxidation of commercial diamond powders // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 3. P. 163–173.
- 39. *Haque M. S., Naseem H. A., Malshe A. P., Brown W. D.* A Study of stress in microwave plasma chemical vapor deposited diamond films using X-Ray diffraction // Chemical Vapor Deposition. 1997. V. 3. № 3. P. 129–135.
- 40. Sun Z., Shi J. R., Tay B. K., Lau S. P. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size // Diamond and related materials. 2000. V. 9. № 12. P. 1979–1983.
- 41. Osswald S., Mochalin V. N., Havel M., Yushin G., Gogotsi Y. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond // Physical Review B. 2009. V. 80. № 7. P. 075419.
- 42. Jorio A., Souza Filho A. G. Raman studies of carbon nanostructures // Annu. Rev. Mater. Res. 2016. V. 46. № 1. P. 357–382.
- Schuepfer D. B., Badaczewski F., Guerra-Castro J.M., Hofmann D. M., Heiliger C., Smarsl B., Klar P. J. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy // Carbon. 2020. V. 161. P. 359–372.

УДК 548.736

# КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ КЗ, К4, К6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-*oP*72, Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-*oP*56, Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-*oP*24

© 2024 г. Шевченко В. Я.<sup>1</sup>, Илюшин Г. Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 e-mail: shevchenko@isc.nw.ru <sup>2</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника», 119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59 e-mail: gdilyushin@gmail.com Поступила в редакцию 09.01.2024 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур **RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-***oP*72 (a = 22.843Å, b = 4.789 c = 16.861 Å,  $V = 1844.6 \text{ Å}^3$ , Pnma), Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-oP56 (a = 13.243 Å, b = 4.460 Å, c = 23.505 Å, V = 1388.47 Å<sup>3</sup>, *Pnma*), Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-oP24 (a = 7.503, b = 4.619 Å, c = 17.473 Å, V = 605.6 Å<sup>3</sup>, *Pnma*). Для кристаллической структуры  $RbNa_{\circ}Ga_{2}As_{6}$ -о*P*72 установлены 93 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6. Рассмотрен вариант самосборки с участием трех типов кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@ 6 (Rb<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и K6(4b) = 0@ 6 (Na<sub>4</sub>As<sub>2</sub>) с симметрией g = -1, тетраэдра K4(8d) = 0@4(Na<sub>3</sub>As<sub>3</sub>, двух тройных колец  $K_{3-1} = 0@3$ (NaGaAs), и атомов-спейсеров Ga и As. Для кристаллической структуры  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -оР56 установлены 43 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров из сдвоенных тетраэдров  $K6(4a) = 0@~6~(Sr_2In_2Ge_2)$ и K6(4b) = 0@ 6 (Ca<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) с симметрией g = -1, сдвоенных тетраэдров  $K_6(4c) = 0@6$  (SrCa<sub>2</sub>InGe<sub>2</sub>) и атомов-спейсеров Ge2 и Ge4. Для кристаллической структуры  $\mathbf{\tilde{Sr}}_{s}\mathbf{Li}_{4}\mathbf{\tilde{In}}_{4}\mathbf{Ge}_{s}$ -*оР*24 установлены 3 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с двумя структурными единицами. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием двух типов кластеров-прекурсоров в виде сдвоенных тетраэдров  $K6 = (Sr_2Li_3Ge_2)$ с симметрией g = -1 и тройных колец K3 = 0@3 (SrInGe).

Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

**Ключевые слова:** RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72, Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-oP56, Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-*oP*24, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры *K*6, *K*4, *K*3. **DOI:** 10.31857/S0132665124020021, **EDN:** QZJYMY

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Базы данных кристаллических структур неорганических соединений [1, 2] содержат кристаллохимическую информацию 70303 соединений, не содержащих кислород (87300 соединений) и фтор (4770 соединений) [3].

В четверных системах  $A_n B_n C_n D_n$  для больших групп, состоящих из 886, 828, 672, 665, 648, 485 соединений, установлены пространственные группы *Pnma*, *P2*<sub>1</sub>/*c*, *I4/mmm*, *P6*<sub>3</sub>/*mmc*, *Fm*-3*m*, *F d*-3*m*, *C2/m*. Пространственные группы *Pnma* и *P2*<sub>1</sub>/*c* характеризуются минимальным набором элементов точечной симметрии: g = -1, *m* и g = -1, 2.

Кристаллические структуры **RbNa**<sub>8</sub>**Ga**<sub>3</sub>**P**<sub>6</sub>-*oP*72 и **RbNa**<sub>8</sub>**Ga**<sub>3</sub>**As**<sub>6</sub>-*oP*72 входят в кристаллохимическую группу четверных соединений  $A_n B_n C_n D_n$  с пространственной группой *Pnma* и 72 атомами в ромбической ячейке [4–11]. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид *c*<sup>18</sup>. Параметры ромбической ячейки: *a* = 22.843, *b* = 4.789 Å, *c* = 16.861 Å, *V* = 1844.6 Å<sup>3</sup>. В частных *c*-позициях в плоскостях *m* (010) на высоте 0.25 и 0.75 находится по 36 атомов, связанных элементом симметрии g = -1. Значения координационных чисел для атома Rb — 17 атомов, атомов Na — 12 (2 атома), 15 (5 атомов), 17 (1 атом) и атомов Ga и As — по 9 атомов. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров этой группы соединений, включающих топологически различные четверные соединений  $A_n B_n C_n D_n$ , неизвестен.

Кристаллическая структура **Sr**<sub>2</sub>**Ca**<sub>4</sub>**In**<sub>3</sub>**Ge**<sub>6</sub>*-oP***56** входит в кристаллохимическое семейство  $A_2B_3$ In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub> (A =Sr, Eu, B =Ca, Yb) [12]. Параметры ромбической ячейки: a = 13.2438 Å, b = 4.4603 Å, c = 23.5050 Å, V = 1388.47 Å<sup>3</sup>. В элементарной ячейке находится 56 атомов. Последовательность Вайкоффа для 14 кристаллографически независимых атомов имеет вид  $c^{14}$ . Значения координационных чисел для атомов Sr = 16 и 13 атомов; атомов Ca — 12 (2 атома), 15 (5 атомов), 17 (1 атом); атомов In — 12 (2 атома) и 10; атомов Ge — 9 (5 атомов) и 8 (1 атом). Тип каркасобразующих кластеров-прекурсоров интерметаллидов неизвестен.

Кристаллическая структура  $Sr_8Li_4In_4Ge_8$ -*oP24* [13] имеет три кристаллохимических аналога [13–15]. Параметры ромбической ячейки: a = 7.503 Å, b = 4.619 Å, c = 17.473 Å, V = 17.473 Å<sup>3</sup>. В элементарной ячейке находится 24 атома. Последовательность Вайкоффа для 6 кристаллографически независимых атомов имеет вид  $c^6$ . В частных *c*-позициях в плоскостях *m* (010) находится по 12 атомов. Значения координационных чисел для атома Li — 12, атомов Sr — 15, атома In — 12 и атомов Ge — 9. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров для интерметаллидов неизвестен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72, Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-oP56, Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-oP24. Установлены кластеры-прекурсоры *K*6, *K*4, *K*3, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [3].

# МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел  $\{N_k\}$ , где  $N_k$  — число атомов в k-й координационной сфере данного атома. В табл. 1–3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-*oP*72, Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-*oP*56, Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-*oP*24.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки

Amost		Координационные последовательности
Атом	локальное окружение атома	N1 N2 N3 N4 N5
Li1	2Li + 4Ge+5Sr+1In	12 44108 207329
Gel	1Li +6Sr +2In	9 47 108 203 331
Ge2	3Li +4Sr +2In	9 43 108 194313
Sr1	3Li + 5Ge + 4Sr + 3In	15 50116 210340
Sr2	2Li + 5Ge +4Sr +4In	15 51 121 216342
In1	1Li + 4Ge + 7Sr	12 49107 208327

Таблица 1. Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-oP24. Координационные последовательности атомов

Таблица 2.  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -*оP*56. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Amour	Π	Координационные последовательности
ATOM	локальное окружение	N1 N2 N3 N4 N5
Cal	2Ca + 7Ge + 2Sr + 1In	15 48 117 203 332
Ca4	3Ca + 8Ge + 2Sr + 2In	15 47 114 197 337
Ca5	3Ca + 5Ge + 1Sr + 5In	14 48 120 208 326
Gel	4Ca + 1Ge + 2Sr + 2In	9 46 99187 303
Ge2	4Ca+1Ge+2Sr+2In	9 44 98 196 310
Ge3	4Ca + 2Ge +2Sr +1In	9 45 96189 294
Ge4	4Ca +2Ge + 2Sr +1In	9 42 96191 301
Ge5	1Ca + 4Sr + 3In	8 48107 199322
Ge6	3Ca + 2Sr + 4In	9 45108 197308
Sr2	1Ca + 7Ge +5In	13 43111 203324
Sr3	4Ca +7Ge +5In	16 50118 196346
In1	6Ca+4Ge+2Sr	12 52 99212 314
In2	3Ca +4Ge + 3Sr	10 45 107 201 322
In3	2Ca + 5Ge + 5Sr	12 51 110 207 317

Amont	Полони но о оничника на	Координационные последовательности
ATOM	локальное окружение	N1 N2 N3 N4 N5
Rb1	9Na+2Ga+6As	17 53136 226347
Na1	5Na + 4As + 3Rb	12 52124 219336
Na2	6Na + 4As + 2Rb	12 56119 225356
Na3	7Na + 2Ga2 + 5As + 1Rb	15 57124 222366
Na4	5Na + 6Ga +6As	17 45 122 219 350
Na5	8Na + 2Ga +5As	15 54124 225366
Na6	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15 54126 221360
Na7	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15 53 122 225 347
Na8	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15 52127 220351
Gal	6Na +3As	9 41 93202 328
Ga2	6Na + 3As	9 43100 208329
Ga3	4Na + 3As + 2Rb	9 48 108 211 333
As1	6Na + 1Ga + 2Rb	9 47 115 225 333
As2	7Na +2 Ga	9 47 103 204341
As3	7Na +2 Ga	9 49108 206346
As4	8Na +1Ga	9 45 121 210 350
As5	6Na + 1Ga + 2Rb	9 47 121 213 332
As6	5Na+2Ga+2Rb	9 51 103 211 329

Таблица 3. RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

из нанокластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

# СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

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

# Кристаллическая структура Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-oP24

Для кристаллической структуры  $Sr_8Li_4In_4Ge_8$ -*оP*24 установлено 3 варианта (табл. 4) кластерного представления 3D-атомной сетки с двумя структурными единицами.

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде сдвоенных тетраэдров  $K6 = (Sr_2Li_2Ge_2)$  с симметрией g = -1 и тройных колец K3 = 0@3 (SrInGe).

Таблица 4. Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-*оР*24. Варианты кластерного представления кристаллической структуры

Две структурные единицы
Ge1(1)(1@9) Ge2(0)(1)
Ge1(0)(1) Ge2(1)(1@9)
Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9



Рис. 1.  $(Sr_2Li_2Ge_2)_2(SrInGe)_4$ -оР24. Первичная цепь кристаллической структуры  $S_3^{-1}$ .

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тримеров из связанных структурных единиц  $S_3^0 = 0@(Sr_2Li_2Ge_2) + 0@3(SrInGe) + 0@3$  (SrInGe) (рис. 1).

Образование первичной цепи  $S_3^{\ 1}$  происходит при связывании тримеров  $S_3^{\ 0}$  в направлении оси X в плоскости *XZ* (рис. 2). Расстояние между центрами тримеров определяет значение вектора трансляции *a* = 7.503 Å (рис. 2).



**Рис.** 2.  $(Sr_2Li_2Ge_2)_2(SrInGe)_4$  -оР24. Слой кристаллической структуры  $S_3^{-2}$  (две проекции).

Слой структуры  $S_3^2$  формируется при связывании (со сдвигом) первичных цепей в направлении оси Z. Удвоенное расстояние между первичными цепями определяет значение вектора трансляции *c* = 17.473 Å (рис. 2).

Образование каркаса  $S_3^{3}$  происходит при связывании микрослоев  $S_3^{2+}S_3^{2}$ . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции b = 4.619Å.

# Кристаллическая структура Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-oP56

Для кристаллической структуры  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -оР56 установлено 43 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6 (табл. 5).

Две структурные единицы	Три структурные единицы
2:Ca1(1)(1@14) In2(1)(1@10)	3:Ca1(1)(1@14) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
2:Ge2(1)(1@9) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)
2:Ge4(1)(1@9) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
2:Sr2(1)(1@13) In1(1)(1@12)	3:Ca4(1)(1@15) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)
2:Sr2(1)(1@13) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) In2(1)(1@10) In3(0)(1)
	3:Ca4(1)(1@15) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge4(0)(1) In2(1)(1@10)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) In2(1)(1@10)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
	3:Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
	3:Ge3(1)(1@9) In2(1)(1@10) In3(0)(1)
	3:Ge3(1)(1@9) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)
	3:Ge4(0)(1) Ge5(1)(1@7) In1(1)(1@12)
	3:Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) In1(1)(1@12)
	3:Ge4(1)(1@9) In1(1)(1@12) In2(1)(1@10)
	3:In1(1)(1@12) In2(0)(1) In3(1)(1@11)
	3:In1(1)(1@12) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)

**Таблица 5.** Sr<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Ge<sub>6</sub>-*oP*56. 43 варианта кластерного представления кристаллической структуры

Четыре структурные единицы
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(0)(1) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(0)(1)
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(0)(1)
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)
4:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge2(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge2(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(0)(1) Ge6(0)(1) In3(1)(1@11)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(0)(1) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge6(0)(1) In3(1)(1@11)
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)



**Рис.** 3.  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -*оР*56. Первичная цепь кристаллической структуры  $S_3^{-1}$ .



**Рис.** 4.  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -*оР*56. Слой кристаллической структуры  $S_3^2$  (две проекции).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@ 6 (Sr<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) с симметрией g = -1, K6(4b) = 0@ 6 (Ca<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) с симметрией g = -1, сдвоенных тетраэдров K6(4c) = 0@ 6 (SrCa<sub>2</sub>InGe<sub>2</sub>), атомов-спейсеров Ge2 и Ge4 (рис. 3).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тетрамеров, образованных из структурных единиц  $S_3^0 = 0@~6~(Sr_2In_2Ge_2) + 0@~6~(Ca_2In_2Ge_2) + 0@~6~(SrCa_2InGe_2) + 0@~6~(SrCa_2InGe_2)$  и атомов-спейсеров Ge2 и Ge4 (рис. 3).

Образование первичной цепи  $S_3^{1}$ происходит при связывании тетрамеров  $S_3^{0}$  в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). Удвоенное расстояние между центрами тетрамеров соответствует значению вектора трансляции c = 16.861 Å (рис. 4).

Микрокаркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании микрослоев в направлении оси Х. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции *b* = 4.4603 Å.

# Кристаллическая структура RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72

Для кристаллической структуры  $RbNa_8Ga_3As_6$ -оP72 установлено 93 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6 (табл. 6).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@~6 (Rb<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и  $K6(4b) = 0@~6(Na_4As_2)$  с симметрией g = -1, тетраэдра

Таблица 6.	RbNa <sub>8</sub> Ga <sub>3</sub> As <sub>6</sub> -oP72.	Варианты	кластерного	представления	кристаллической
структуры	с 3, 4, 6 структурным	и единицам	МИ		

Три структурные единицы
Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na4(1)(1@17) As5(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
Na4(1)(1@17) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga1(0)(1) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) Ga3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Четыре структурные единицы
As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

# Таблица 6. Продолжение

Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(0)(1)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As4(1)(1@9)
Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Na2(0)(1) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(0)(1) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9)
Na2(0)(1) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga1(1)(1@9) Ga2(0)(1) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(0)(1)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(0)(1)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(0)(1) As3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(0)(1) Ga3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9)
Na3(0)(1) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(0)(1) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(0)(1)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na4(1)(1@17) As1(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) As2(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(0)(1) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(0)(1)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Шесть структурных единиц
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

# Таблица 6. Окончание

 $K4(8d) = 0@4(Na_3As_)$ , тройных колец K3(8d) = 0@3(NaGaAs), и атомов-спейсеров Ga и As (рис. 5).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием двух тетрамеров из связанных структурных единиц (рис. 5):

 $S_{3}^{0}(A) = 0@ 6 (Rb_{2}Na_{2}As_{2}) + 0@4(Na_{3}As) + 0@3(NaGaAs) + 0@3(NaGaAs);$  $S_{3}^{0}(B) = 0@ 6 (Na_{4}As_{2}) + 0@4(Na_{3}As) + 0@3(NaGaAs) + 0@3(NaGaAs).$ 



**Рис.** 5. RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72. Первичная цепь кристаллической структуры S<sub>3</sub><sup>1</sup>.



**Рис. 6.** RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-oP72. Слой кристаллической структуры S<sub>3</sub><sup>2</sup> (две проекции).

Образование первичной цепи происходит при связывании тетрамеров в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 6). Удвоенное расстояние между центрами кластеров соответствует значению вектора трансляции c = 16.861 Å (рис. 6).

Образование микрослоя  $S_3^2$  происходит при связывании первичных цепей  $S_3^{1+} S_3^{1}$ в в направлении оси X в плоскости *XZ* (рис. 6). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей  $S_3^{1}$  в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции *a* = 22.843.

Микрокаркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции *b* = 4.789 Å.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода разложения в 3D-атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ ToposPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров, участвующих в образовании кристаллической структуры.

Для интерметаллида RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>As<sub>6</sub>-*oP*72 рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@ 6 (Rb<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и K6(4b) = 0@ 6 (Na<sub>4</sub>As<sub>2</sub>), тетраэдра K4(8d) = 0@4(Na3As), двух тройных колец K3–1 = 0@3(NaGaAs) и атомов-спейсеров Ga и As.

Для интерметаллида  $Sr_2Ca_4In_3Ge_6$ -*oP*56 рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров из сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@ 6 ( $Sr_2In_2Ge_2$ ) и K6(4b) = 0@ 6 ( $Ca_2In_2Ge_2$ ), сдвоенных тетраэдров K6(4c) = 0@ 6 ( $SrCa_2InGe_2$ ) и атомов-спейсеров Ge.

Для интерметаллида Sr<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>In<sub>4</sub>Ge<sub>8</sub>-oP24 рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 2 типов кластеров-прекурсоров из сдвоенных тетраэдров  $K6 = (Sr_2Li_2Ge_2)$  и тройных колец K3 = 0@3 (SrInGe).

Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Inorganic* crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
- 2. *Pearson's* Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
- 3. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
- Babizhetskii V., Guerin R., Simon A. A new ternary arsenide LaNi<sub>5</sub>As preparation and crystal structure // Zeitschrift fuer Naturforschung. Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. 2004. V. 59. P. 1103–1108.
- Stuerzer T., Hieke C., Loehnert C., Nitsche F., Stahl J., Maak C., Pobel R., Johrendt D. Framework structures of interconnected layers in calcium iron arsenides // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 6235–6240.
- He H., Tyson C., Bobev S. Synthesis and Crystal Structures of the Quaternary Zintl Phases RbNa<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>Pn<sub>6</sub>(Pn = P, As) and Na<sub>10</sub>NbGaAs<sub>6</sub> // Crystals. 2012. V. 2. P. 213–223.
- Tkachuk A.V., Mar A. In search of the elusive amalgam SrHg<sub>8</sub>: a mercury-rich intermetallic compound with augmented pentagonal prisms // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 7132–7135.
- Weitz G., Hellner E. Zur Kristallstruktur des Cosalits, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>// Zeitschrift fuer Kristallographie. 1960. V. 113 P. 385–402. Ueber komplex zusammengesetzte sulfidische. Erze. VII
- Skowron A., Brown I. D. Structure of antimony lead selenide, Pb<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, a selenium analogue of cosalite // Acta Crystallographica C. 1990. V. 46 P. 2287–2291.
- Poudeu P. F.P., Djieutedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Makongo J. P. A. M., Takas N. Geometrical spin frustration and ferromagnetic ordering in (Mn<sub>x</sub> Pb<sub>2-x</sub>) Pb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53 P. 209–220.
- Poudeu P. F. P., Takas N., Anglin C., Eastwood J., Rivera A. Fe(x) Pb(4-x) Sb4 Se10: A new class of ferromagnetic semiconductors with quasi1D {Fe<sub>2</sub> Se<sub>10</sub>} ladders // Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 5751–5760.
- You T.-S.; Bobev S. Synthesis and structural characterization of A<sub>3</sub> In<sub>2</sub> Ge<sub>4</sub> and A<sub>5</sub> In<sub>3</sub> Ge<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Eu, Yb) — New intermetallic compounds with complex structures, exhibiting Ge-Ge and In-In bonding // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 1258–1265.
- Mao J.-G.; Xu Z.-H.; Guloy A. M. Synthesis and crystal structure of Ae<sub>2</sub>LiInGe<sub>2</sub> (Ae = Ca, Sr): new Zintl phases with a layered silicate-like network // Inorganic Chemistry. 2001. V. 40. P. 4472–4477.
- You T.-S., Bobev S. Diytterbium(II) lithium indium(III) digermanide, Yb<sub>2</sub>LiInGe<sub>2</sub> // Acta Crystallographica, Section E. Structure Reports Online. 2010. V. 66 (5). P.i43–i43.
- 15. Niehaus O., Rodewald U. C., Abdala P. M., Touzani R. S., Fokwa B. P. T., Janka O. Synthesis and theoretical investigations of the solid solution Ce Ru1-x Nix Al (x = 0.1–0.95) showing cerium valence fluctuations // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 5. P. 2471–2480.
- Ilyushin G. D. New Cluster Precursors K5 Pyramids and K4 Tetrahedra for Self-Assembly of Crystal Structures of Mn<sub>4</sub>(ThMn<sub>4</sub>)(Mn<sub>4</sub>)-tI26, Mn<sub>4</sub>(CeCo<sub>4</sub>)(Co<sub>4</sub>)-tI26, and MoNi<sub>4</sub>-tI10 Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1088–1094.
- Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. V. 30. P. 2015–2027.
- 18. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Na<sub>k</sub>M<sub>n</sub> (M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
- 19. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds  $K_n M_m$  (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
- 20. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Cs<sub>n</sub>M<sub>k</sub> (M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Is. 7. P. 1075–1087.

УДК 548, 546

### КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ *К*13, *К*11, *К*4, *К*3 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР Се<sub>56</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>44</sub>-mS124 и Ва<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*0P*48

© 2024 г. Шевченко В. Я.<sup>1</sup>, Илюшин Г. Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 <sup>2</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» 119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59 e-mail: gdilyushin@gmail.com Поступила в редакцию 20.12.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осушествлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур  $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}$ -mS124 (a = 34.08 Å, b = 4.245 Å, c = 21.37 Å,  $\beta = 113.52(3)$ °, V = 2835.14 Å<sup>3</sup>, C12/m1) и Ва<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-oP48(a = 17.144, b = 4.876, c = 17.910 Å, V = 1497.46 Å<sup>3</sup>, Pnma). Для кристаллической структуры Ce<sub>56</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>44</sub>-mS124 установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 5 (28 вариантов), 6 (943 варианта), 7 (2316 вариантов), 8 (1704 варианта), 9 (520 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров K13 = 0@13 $(Ce_6 CeNi_2Si_4), K4 = 0@ 4(Ce_2NiSi), K3 = 0@ 3(CeNiSi)$  и атомов-спейсеров Si. Для кристаллической структуры Ва<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-оР48 установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 2 и 3. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров  $K11 = 0@11(Ba_{s}LaSi_{s})$ и атомов-спейсеров Si. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры *K*13, *K*11, *K*4, *K*3.

DOI: 10.31857/S0132665124020034, EDN: QYYRSB

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Многочисленное семейство тройных интерметаллидов  $A_n B_n C_n$  с пространственными группми *Pnma* и *C*2/*m*, насчитывает 1882 и 482 кристаллических структур, и они занимают 1-е и 9-е место по числу соединений [1–3].

Кристаллохимические данные для 12 структурных типов тройных Се- и Рг-интерметаллидов приведены в табл. 1. Большинство из них — 9 структурных типов — характеризуются небольшими значениями векторов трансляций 4.1–4.3 Å. В семействе с пространственной группой C2/m наиболее кристаллохимически сложными являются интерметаллиды  $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -mS124 и  $Pr_{14}Ni_6Si_{11}$ -mS124 ([4–15], табл. 1). Параметры моноклинной ячейки  $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}$ -mS124: a = 34.08 Å, b = 4.245 Å, c = 21.37 Å,  $\beta = 113.52^\circ$ , V = 2835.14 Å<sup>3</sup>. В элементарной ячейке находятся 124 атома. Последовательность Вайкоффа для 32 кристаллографически независимых атомов имеет вид  $i^{30}da$ . Координационные числа атомов Si = 9, атомов Ni = 9, атомов Ce = 13 (три атома), 14 (2 атома), 15 (6 атомов), 16 (2 атома), 17 (2 атома). Тип кластеров-прекурсоров для кристаллических структур  $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -mS124 и  $Pr_{14}Ni_6Si_{11}$ -mS124 неизвестен.

Среди интерметаллидов  $A_n B_n C_n$  кристаллическая структура  $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*оP*48 [16] с пространственной группой *Pnma* не имеет кристаллохимических аналогов. Параметры ромбической ячейки *a* = 17.144, *b* = 4.876, *c* = 17.910 Å, *V* = 1497.46 Å<sup>3</sup>. Последовательность Вайкоффа для 12 кристаллографически независимых атомов имеет вид *c*<sup>12</sup>. Координационные числа атомов Si равны 9, атома La и атомов Ва равны 15. Тип кластеров-прекурсоров для кристаллической структуры  $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*оP*48 неизвестен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур Ce<sub>14</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>11</sub>-mS124 и Ba<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*oP*48. Установлены кластеры-прекурсоры *K*13, *K*11, *K*4, *K*3 участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

Работа продолжает исследования [16—21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического

N	Интерметаллид	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	V, Å <sup>3</sup>
1	Ce <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> - $hP22$ [4] P 6 <sub>3</sub> /m		12.112,12.112,4.323	549.2
1	$Pr_6Ni_2Si_3-hP22$ [4]	P 6 <sub>3</sub> /m	12.005,12.005,4.273	533.3
2	Pr <sub>4</sub> NiSi <sub>7</sub> - <i>tI</i> 24 [5]	$I4_1/amd$	4.187,4.187,13.846	242.7
3	Ce <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> - <i>oC</i> 26[6]	Cmmm	4.085,25.956,4.179	443.1
4	$Ce_2Ni_{15}Si_2-hP38[7]$	$P 6_3 / mmc$	8.289,8.289,8.085	481.1
5	Ce <sub>2</sub> NiSi- <i>hP</i> 40 [8]	$P6_{3}/m$	16.110,16.110,4.300	966.5
6	Pr <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> - <i>hP</i> 42 [4]	$P6_{3}/m$	15.927,15.927,4.255	934.8
7	$Ce_{3}Ni_{6}Si_{2}-cI44$ [9]	Im - 3m	8.858,8.858,8.858	695.0
/	Pr <sub>3</sub> Ni <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> - <i>cI</i> 44 [9]	Im - 3m	8.976,8.976,8.976	723.2
o	Ce <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> - <i>oP</i> 56 [10]	Pnma	23.310,4.299,13.900	1392.9
0	Pr <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> - <i>oP</i> 56 [10]	Pnma	23.320,4.302,13.840	1388.5
0	$Ce_{16}Ni_{3}Si_{13}-hP64$ [11]	$P6_{3}/m$	20.300,20.300,4.300	1534.6
9	Pr <sub>15</sub> Ni <sub>7</sub> Si <sub>10</sub> - <i>hP</i> 64 [12]	$P6_{3}/m$	19.881,19.881,4.255	1456.6
10	Pr <sub>6</sub> Ni <sub>7</sub> Si <sub>4</sub> - <i>oP</i> 68 [13]	P bcm	5.888,7.426,29.558	1292.5
11	$Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -mC124 [14]	<i>C</i> 12/ <i>m</i> 1	34.080,4.246,21.370,113.52	2835.1
11	Pr <sub>14</sub> Ni <sub>6</sub> Si <sub>11</sub> - <i>mC</i> 124 [15]	<i>C</i> 12/ <i>m</i> 1	33.991,4.233,21.330,113.72	2809.6
12	Ba <sub>5</sub> LaSi <sub>6</sub> -oP48 [16]	Pnma	17.144, 4.876, 17.910	1497.46

Таблица 1. Кристаллохимические данные Се- и Рг-интерметаллидов. Выделены значения параметров коротких векторов трансляций

и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [3].

#### Методики, использованные при компьютерном анализе

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел  $\{N_k\}$ , где  $N_k$  — число атомов в k-й координационной сфере данного атома.

Полученные значения координационных последовательностей атомов для Ва<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*oP*48 и Ce<sub>14</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>11</sub>-mS124 приведены в табл. 2, 3. Варианты кластерного

**Таблица 2.**  $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*оР*48. Координационные последовательности и локальное окружение атомов

A.mo. (		Координационные последовательности		
Атом	локальное окружение атома	N1 N2 N3 N4 N5		
Si1	1Si + 8Ba	9 50119 224358		
Si2	2Si + 5Ba + 2La	9 44103 210346		
Si3	3Si + 4Ba + 2La	9 38 99210 344		
Si4	2Si + 5Ba + 2La	9 44107 208354		
Si5	2Si + 5Ba + 2La	9 44109 209339		
Si6	2Si + 5Ba + 2La	9 44105 216346		
Ba1	6Si + $8$ Ba + $1$ La	15 59129 232367		
Ba2	6Si + $8$ Ba + $1$ La	15 58 137 236 361		
Ba3	7Si + 7Ba + 1La	15 54136 234381		
Ba4	6Si + $8$ Ba + $1$ La	15 58 125 239 368		
Ba5	7Si + 7Ba + 1La	15 54127 231 385		
La1	$10\mathrm{Si} + 5\mathrm{Ba}$	15 41 122 233 373		

**Таблица 3. Ва**<sub>5</sub>**LaSi**<sub>6</sub>*-оР***48**. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указаны центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

2 структурные единицы
2: Si1(0)(1) La1(1)(1@15)
2: Si1(1)(1@9) La1(1)(1@15)
2: Si2(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)
3 структурные единицы
3: Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si5(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si5(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si4(0)(1) Si6(1)(1@9)

3: Si1(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Si6(1)(1@9)
3: Si2(0)(1) Si5(0)(1) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(0)(1) Si5(1)(1@9) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(1)(1@9) Si5(0)(1) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba3(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si5(0)(1) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si5(1)(1@9) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si6(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si5(0)(1) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba4(0)(1)
3: Si3(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si6(0)(1) Ba1(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ba1(0)(1)
3: Si3(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)

### Таблица 3. Окончание

**Таблица 4.**  $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -*mC*124. Координационные последовательности и локальное окружение атомов

Amont	Локальное окружение	Координационные последовательности		
Атом	атома	N1 N2 N3 N4 N5		
Sil	1Si + 1Ni + 7Ce	9 49 107 20 43 30		
Si2	2Ni + 7Ce	9 49113 206329		
Si3	1Si + 2Ni +6Ce	9 46 92207 322		
Si4	1Ni + 8Ce	9 46 120 206 34 3		
Si5	1Ni + 8Ce	8 43108 208306		
Si6	2Ni + 7Ce	9 45 98 198 331		
Si7	2Ni + 7Ce	9 46112 214343		
Si8	2Ni + 7Ce	9 47 115 200 345		
Si9	1Si + Ni+ 7Ce	9 49106 207339		
Si10	1Si + 2Ni + Ce	9 46 90202 331		
Si11	2Ni + 7Ce	9 43110 218348		
Ni1	3Si + 6Ce	9 46 96209 321		
Ni2	3Si + 6Ce	9 41 102 213 313		
Ni3	3Si + 6Ce	9 43 104 212 321		
Ni4	3Si + 6Ce	9 41 104 225 337		
Ni5	3Si + 6Ce	9 46 92202 326		
Ni6	3Si + 6Ce	9 44105 214331		
Cel	5Si + 2Ni + 8Ce	15 58126 219373		
Ce2	5Si + 2Ni + 8Ce	14 57131 224356		
Ce3	6Si +2 Ni + 7Ce	15 54123 224371		
Ce4	5Si + 2Ni + 6Ce	13 48 117 219 34 3		
Ce5	5Si + 2Ni + 7Ce	14 53119 220346		

Ce6	5Si + 1Ni + 7Ce	13 52133 223354
Ce7	6Si + 2Ni + 7Ce	15 54127 217349
Ce8	6Si + $6$ Ni + $5$ Ce	17 45 131 223348
Ce9	5Si + 2Ni + 8Ce	15 59124 217362
Ce10	5Si + 2Ni + 8Ce	15 56133 217366
Ce11	5Si + 1Ni + 8Ce	14 53 127 227 348
Ce12	5Si + 2Ni + 6Ce	13 47 106 222349
Ce13	6Si + $6$ Ni + $5$ Ce	17 44128 224358
Ce14	8Si + 4Ni + 4Ce	16 44126 212356
Ce15	8Si + 4Ni + 4Ce	16 44124 222362

**Таблица 5.**  $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -*mC*124. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указаны центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA

5 структурных единиц
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ni5(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si11(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si9(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si8(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si9(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si9(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni1(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Ce14(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Ce14(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si1(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si1(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si5(1)(1@8) Ni1(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ce15(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ce15(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ni4(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ni5(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si11(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si8(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si9(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si9(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)

#### Таблица 5. Продолжение

ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@8) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17) 6 структурных единиц (59 вариантов из 943) Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(0)(1)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{6(1)(1@13)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(0)(1)} Ni_{3(1)(1@9)} Ce_{6(0)(1)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(0)(1)} Ni_{3(1)(1@9)} Ce_{6(1)(1@13)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Si5(1)(1@8) Si6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17) $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(0)(1)} Si_{5(1)(1@8)} Si_{6(1)(1@9)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Si6(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{6(0)(1)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce13(1)(1@17) $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{2(1)(1@9)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{6(1)(1@13)} Ce_{13(1)(1@17)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(0)(1) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{2(1)(1@9)} Ni_{3(0)(1)} Ni_{4(1)(1@9)} Ce_{11(1)(1@14)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9)Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{2(1)(1@9)} Ni_{3(1)(1@9)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{2(1)(1@14$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{2(1)(1@9)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{4(1)(1@13)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce10(1)(1@15)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{3(1)(1@9)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{10(1)$  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{4(1)(1@9)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{10(1)(1@15)}$  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{10(1$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(0)(1) Si6(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{2(0)(1)} Si_{6(1)(1@9)} Ni_{4(1)(1@9)} Ce_{11(1)(1@14)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{2(1)(1@9)} Ce_{4(1)(1@13)} Ce_{6(1)(1@13)} Ce_{13(1)(1@17)} Ce_{13(1$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{2(1)(1@9)} Ni_{6(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{4(1)(1@13)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{2(1)(1@9)} Si_{7(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{4(1)(1@13)}$  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{2(1)(1@9)} Si_{7(1)(1@9)} Ni_{4(1)(1@9)} Ce_{4(1)(1@13)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(0)(1) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(0)(1) Si5(1)(1@8) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{4(1)(1@9)} Ce_{6(1)(1@13)} Ce_{8(1)(1@17)} Ce_{13(1)(1@17)}$ 

#### Таблица 5. Окончание

Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{5(1)(1@8)} Si_{6(0)(1)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{13(1)(1@17)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si6(1)(1@9) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si6(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{7(1)(1@9)} Ni_{2(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{4(1)(1@13)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{7(1)(1@9)} Ni_{3(1)(1@9)} Ce_{2(1)(1@14)} Ce_{10(1)(1@15)} Ce_{10(1)$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce10(1)(1@15) Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)  $Ce_{14(1)(1@16)} Ce_{15(1)(1@16)} Si_{8(0)(1)} Si_{11(1)(1@9)} Ce_{8(1)(1@17)} Ce_{11(1)(1@14)}$ Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si8(1)(1@9) Si11(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ce4(1)(1@13) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)

представления кристаллических структур  $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*оР*48 и  $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -mS124 приведены в табл. 4, 5.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

# СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

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



Рис. 1. Кристаллическая структура Ba10La2Si12-оР48. Две проекции.

# Кристаллическая структура Ba<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-oP48

Для кристаллической структуры  $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*оР*48 установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 2 и 3 (табл. 3).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров  $K11 = 0@11(Ba_5LaSi_5)$  и атомов-спейсеров Si1 (рис. 1).

Образование первичной цепи  $S_3^1$  происходит при связывании кластеров *K*11 в направлении оси Z в плоскости *XZ* (рис. 1). Удвоенное расстояние между центрами кластеров-прекурсоров *K*11 соответствует значению вектора трансляции c = 17.910 Å (рис. 1).

Образование микрослоя  $S_3^2$  происходит при связывании со сдвигом первичных цепей  $S_3^1 + S_3^1$  в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 1).

Микрокаркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании микрослоев  $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции *b* = 4.876 Å (рис. 1).



Рис. 2. Кристаллическая структура Ce56Ni24Si44-mS124. Две проекции.

# Кристаллическая структура Ce<sub>56</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>44</sub>-mS124

Для кристаллической структуры  $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}$ -*mS*124 установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 5 (28 вариантов), 6 (943 варианта), 7 (2316 вариантов), 8 (1704 варианта), 9 (520 вариантов) (табл. 5).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров:

 $K_{12} = 0@12(Ce_6(CeNi_2Si_4)), K_4 = 0@4(Ce_2NiSi), K_3 = 0@3(CeNiSi) — и атомов$ спейсеров Si2, Si6, Si8 (рис. 2).

Центральная первичная цепь  $S_3^1$  образована из чередующихся в направлении оси Z кластеров K12 + K12 и атомов Si2 + Si8, а также двумя боковыми цепями из чередующихся кластеров K4 - K4 - K3 и атомов Si6 (рис. 2). Удвоенное расстояние между центрами кластеров-прекурсоров K12 соответствует значению вектора трансляции c = 21.370 Å (рис. 2).

Образование слоя  $S_3^2$  происходит при связывании первичных цепей  $S_3^1 + S_3^1$  в плоскости *XZ* (g = -1, 4f-позиция (¼, ¼, ½) (рис. 2).

Микрокаркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании микрослоев  $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Ү. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции *b* = 4.246 Å (рис. 2).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода разложения в 3D-атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ ToposPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров, участвующих в образовании кристаллической структуры. Для кристаллической структуры Ce<sub>56</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>44</sub>-mS124 установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: K13 = 0@13(Ce<sub>6</sub>CeNi<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>), K4 = 0@ 4(Ce<sub>2</sub>NiSi), K3 = 0@ 3(CeNiSi). Для кристаллической структуры Ba<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*oP*48 установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры Ba<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*oP*48 установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров  $K11= 0@11(Ba_5LaSi_5)$  и атомов-спейсеров Si. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D-структур Ce<sub>56</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>44</sub>-mS124 и Ba<sub>10</sub>La<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>-*oP*48 из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Inorganic* crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
- 2. *Pearson's* Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
- 3. *Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
- Bodak O. I., Gladyshevskii E. I., Kharchenko O. I. Crystal structure of Ce<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> and related compounds // Kristallografiya. 1974. V. 19. P. 80–83.
- Mayer I., Felner I. Structure types of ternary rare earth Transition metal silicides of the LnM<sub>x</sub>Si<sub>2-x</sub> type // Journal of Solid State Chemistry. 1973. V. 7. P. 292–296
- Stepien J. A., Lukaszewicz K., Gladyshevskii E. I., Bodak O. I. Crystalline structure of the intermetallic compound Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub> // Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques. 1972. V. 20. P. 1029–1036.
- 7. *Isnard O., Buschow K. H. J.* Crystal structure and magnetic properties of the compound Ce<sub>2</sub>Ni<sub>15</sub>Si<sub>2</sub> // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 267. P. 50–53.
- Bodak O. I., Myskiv M. G., Tyvanchuk A. T., Kharchenko O. I., Gladyshevskii E. I. The system cerium-nickel-silicon in the region 33.3–100 at.% Ce // Inorganic Materials (USSR) (see: Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.). 1973. V. 9. P. 777–779.

- Gladyschewskyj E. I., Krypiakewytsch P. I., Bodak O. I. Die Kristallstruktur von Ce<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> und verwandten Verbindungen // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1966. V. 344. P. 95–101.
- Myskiv M. G. The crystal structure of the compound Ce<sub>7</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> // Tezizy Dokl. Vses. Konf. Kristallokhim. Intermet. Soeden. 1974. P. 15–17.
- Myskiv M. G., Bodak O. I., Gladyshevskii E. I. Crystal structure of Ce<sub>7</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>, Ce<sub>14</sub>Ni<sub>8</sub>Si<sub>9</sub> and related compounds // Tezizy Dokl. Vses. Konf. Kristallokhim. Intermet. Soeden. 1974. P. 31–32.
- Hovestreydt E., Parthe E. Pr<sub>15</sub>Ni<sub>7</sub>Si<sub>10</sub> with an Atom Ordering on the Trigonal-Prism Centre Sites in Agreement with the Waist-Contact Restriction Rule // Acta Crystallographica C. 1985. V. 41. P. 310–313.
- Hovestreydt E., Parthe E. Hexapraseodymium Heptanickel Tetrasilicide, Pr<sub>6</sub>Ni<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>, an Intergrowth of ThSi<sub>2</sub>- and Y<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>- Type Slabs // Acta Crystallographica C. 1984. V. 40. P. 1992–1995.
- Hovestreydt E. Crystal data for Ce<sub>14</sub> Ni<sub>6</sub> Si<sub>11</sub> isotypic with Pr<sub>14</sub> Ni<sub>6</sub> Si<sub>11</sub> // Journal of the Less-Common Metals. 1984. V. 102. L27–L29.
- Hovestreydt E., Klepp K. O., Parthe E. Tetradecapraseodymium Hexanickel Undecasilicide, Pr<sub>14</sub> Ni<sub>6</sub> Si<sub>11</sub>, with Centered Trigonal Rare-Earth Prisms // Acta Crystallographica C. 1983. V. 39. P. 422–425.
- Hashimoto T., Yamane H., Yamada T., Sekiguchi T. Synthesis and crystal structures of BaLaSi<sub>2</sub> with cis-trans Si chains and Ba<sub>5</sub>LaSi<sub>6</sub> with pentagonal Si rings // Inorganic Chemistry. 2015. V. 54. P. 9188–9194.
- Ilyushin G. D. New Cluster Precursors K5 Pyramids and K4 Tetrahedra for Self-Assembly of Crystal Structures of Mn<sub>4</sub>(ThMn<sub>4</sub>)(Mn<sub>4</sub>)-tI26, Mn<sub>4</sub>(CeCo<sub>4</sub>)(Co<sub>4</sub>)-tI26, and MoNi<sub>4</sub>-tI10 Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1088–1094.
- Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. V. 30. P. 2015–2027.
- Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Na<sub>k</sub>M<sub>n</sub> (M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
- 20. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds  $K_n M_m$  (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. No 7. P. 1095–1105.
- Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Cs<sub>n</sub>M<sub>k</sub> (M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Issue 7. P. 1075–1087.

УДК 535.343+54-77, 54-78

#### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТЕКОЛ НА МЕТОДОЛОГИЮ ИХ ПОДБОРА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ СМОТРОВЫХ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ОКОН

© 2024 г. Арбузов В. И.

Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации им. Главного маршала авиации А.А. Новикова Россия, 196210, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38 e-mail: viarb@yandex.ru; kafedra5@bk.ru Поступила в редакцию 06.03.2024

После доработки 29.03.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Предложена методология подбора стекол для конструирования смотровых радиационно-защитных окон (СРЗО) с высокой кратностью ослабления фотонного ионизирующего излучения, приемлемой пропускающей способностью и повышенным эффективным показателем преломления, в основе которой лежит учет влияния элементного состава стекол на их характеристики ослабления рентгеновского и гамма-излучения. Высказано предположение о целесообразности конструировать разные СРЗО для диапазонов энергий квантов высокоэнергетического ионизирующего излучения от 1.0 до 3.0 МэВ и от 0.2 до 1.0 МэВ. Предложено 2 приемлемых варианта СРЗО: кроново-флинтовый на основе пары стекол ТКН1 — ТФ200, чисто кроновый на базе стекла ТКН1.

Ключевые слова: смотровые радиационно-защитные окна, линейные коэффициенты ослабления фотонного ионизирующего излучения, кратность ослабления излучения, радиационно-оптическая устойчивость. Коды OCIS: 160.4760, 350.5610 DOI: 10.31857/S0132665124020049, EDN: QYXSLL

#### ВВЕДЕНИЕ

Смотровые радиационно-защитные окна (СРЗО) находят широкое применение в атомной энергетике, в учреждениях Росатома [1–7]. Они защищают оператора, находящегося в «чистом» операторском зале, от вредного действия высокоэнергетического фотонного ионизирующего излучения (ВФИИ) «горячей» камеры и позволяют ему наблюдать за объектами в «горячей» камере и совершать над ними требуемые действия с помощью механического манипулятора. СРЗО могут применяться также в облучательных установках технического и медицинского назначения, машинах радиационно-химической разведки.

Стекла для конструирования СРЗО, разумеется, должны удовлетворять целому ряду требований.

Прежде всего, все типы стекол в составе СРЗО должны иметь высокое начальное светопропускание в видимой области спектра. В зависимости от активности излучения в «горячей» камере СРЗО должны обеспечивать кратность ослабления излучения вплоть до  $(10^5-10^6)$ , из-за чего суммарная толщина стеклоблоков может достигать 700 мм и даже более [2–6]. Поэтому для СРЗО следует выбирать стекла с максимально высокой радиационно-оптической устойчивостью (РОУ), то есть способностью сохранять приемлемую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях радиационных нагрузок. Это означает, что стекла должны обладать минимальной интегральной (по всему видимому диапазону спектра) оптической плотностью наведенного радиацией поглощения,  $\Delta d$ , в образце толщиной в 1 см.

Далее, большое значение имеют радиационно-защитные свойства стекол для СРЗО, которые обеспечиваются максимально высокими значениями линейных коэффициентов ослабления (ЛКОИ) рентгеновского или гамма-излучения с той или иной энергией квантов Е: защитные свойства стекла в составе СРЗО будут тем лучше, чем выше значения его ЛКОИ.

Наконец, эффективный показатель преломления,  $n_{э\phi}$ , всей сборки стекол должен быть максимально высоким, чтобы повысить угол обзора при наблюдении за объектами, находящимися слева или справа в «горячей» камере. Это требование можно было бы выполнить, если бы все типы стекол, входящих в сборку СРЗО, обладали высокими показателями преломления.

Обычно для изготовления СРЗО используют пластины из свинецсодержащих (например, ТФ105, Ф101, ТФ200) и бессвинцовых (как правило, К108 или К208) стекол, толщина которых чаще всего составляет 10 или 20 см. Такой выбор стекол для СРЗО обусловлен, прежде всего, тем, что все они принадлежат к радиационно-стойким стеклам, а также априорным представлением, что именно свинецсодержащие стекла (флинты) должны обеспечивать требуемую кратность ослабления излучения. При этом возникает естественный вопрос: а так ли оптимален названный набор стекол? Дело в том, что их защитные свойства определяются их элементным составом, точнее, значениями массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) атомами элементов, входящих в состав стекол, и зависимостью последних от энергии квантов, E, ВФИИ [8]. Поэтому представляется целесообразным провести анализ влияния элементного состава названных стекол на их значения ЛКОИ при разных Е и на основе полученных результатов предложить методологию подбора таких стекол, которые удовлетворяли бы всем перечисленным выше требованиям.

# МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА СТЕКОЛ ДЛЯ СМОТРОВЫХ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ОКОН

На первый взгляд, конструирование СРЗО с использованием кроновых стекол (К108 или К208) в сочетании с флинтовыми стеклами (ТФ105, Ф101, ТФ200) может показаться не совсем оправданным. В самом деле, известно, что и значения ЛКОИ, и показатели преломления флинтовых стекол обычно выше, чем у стекол кроновой группы [9], поэтому, казалось бы, СРЗО надо строить из радиационно-стойких флинтов. Этого не делают потому, что они гораздо сильнее окрашиваются под действием ионизирующего излучения, чем стекла кроновой группы [9–11]. Поэтому со стороны «горячей» камеры в СРЗО в зависимости от активности в ней ионизирующего излучения ставят радиационно-стойкое кроновое

стекло (чаще всего это K208 или K108) такой толщины, чтобы прошедшее через него ослабленное излучение уже не вызывало бы неприемлемой радиационной окраски флинтов. Однако стекла K108 или K208, имея существенно более высокую POУ, характеризуются более низкими значениями ЛКОИ по сравнению со стеклами флинтовой группы, из-за чего ухудшаются радиационно-защитные свойства CP3O при лимитированной толщине стеклоблока. Кроме того, их использование приводит к снижению эффективного показателя преломления всей сборки стекол.

Отметим, что основными компонентами стекол кроновой и флинтовой групп, которые в принципе могут быть использованы в СРЗО, являются такие оксиды, как SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, BaO и PbO [12–14]. Первые 5 из них — основа обычных кронов. В тяжелые кроны, кроме них, вводят дополнительно CaO, ZnO и Ba O. Что же касается флинтов, их состав очень простой: SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O и PbO (иногда с небольшими добавками BaO).

С учетом значений МКОИ элементов [8] и их массовых долей в указанных оксидах были определены значения их МКОИ для диапазона энергий ВФИИ от 0.2 до 3.0 МэВ (табл. 1). Сравнительный анализ данных этой таблицы показывает, что ход зависимостей МКОИ от энергии квантов ВФИИ, E, у всех оксидов, кроме ВаО и PbO, с точностью до единиц процентов практически одинаковый, близкий к таковому для SiO<sub>2</sub>. Что же касается PbO, его значения МКОИ выше, чем для названных выше оксидов, во всем диапазоне энергий от 0.2 до 3.0 МэВ. У ВаО при энергиях квантов от 0.2 до 0.5 МэВ значения МКОИ оказываются хоть и меньше, чем у PbO, но больше, чем у SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a вот в диапазоне Е от 0.5 до 3.0 МэВ они ниже, чем у перечисленных оксидов.

Данные табл. 1 представлены графически на рис. 1. Видно, что сильные различия в значениях МКОИ у SiO<sub>2</sub> (а значит, и у  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , CaO и Al<sub>2</sub>O), BaO и PbO наблюдаются действительно только в диапазоне энергий квантов от 0.2 до примерно 1.0 МэВ, тогда как при более высоких энергиях квантов ВФИИ вплоть до 3.0 МэВ зависимости МКОИ всех оксидов практически одинаковы. Это означает, что при значениях E, лежащих в диапазоне от 1.0 до 3.0 МэВ, значения МКОИ кроновых стекол (на основе (SiO<sub>2</sub>,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) должны быть близки к таковым для стекол с BaO и PbO, т.е. для флинтовых стекол.

Е, МэВ	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0
CaO	0,1278	0,1074	0,0958	0,0873	0,0805	0,0707	0,0636	0,0518	0,0449	0,0371
$SiO_2$	0,1224	0,1060	0,0953	0,0868	0,0804	0,0706	0,0629	0,0517	0,0445	0,0362
Na <sub>2</sub> O	0,1183	0,1030	0,0920	0,0841	0,0779	0,0685	0,0615	0,0503	0,0432	0,0351
$B_2O_3$	0,1192	0,1035	0,0932	0,0847	0,0787	0,0691	0,0623	0,0505	0,0434	0,0349
ZnO	0,1445	0,1084	0,0928	0,0833	0,0765	0,0667	0,0598	0,0486	0,0426	0,0361
K <sub>2</sub> O	0,1245	0,1052	0,0934	0,0851	0,0788	0,0690	0,0622	0,0507	0,0439	0,0364
$Al_2O_3$	0,1205	0,1039	0,0935	0,0853	0,0789	0,0693	0,0624	0,0508	0,0437	0,0357
BaO	0,3438	0,1696	0,1174	0,0959	0,0807	0,0659	0,0573	0,0459	0,0407	0,0364
$CeO_2$	0,3638	0,1744	0,1211	0,0970	0,0835	0,0677	0,0590	0,0471	0,0418	0,0372
PbO	0,9303	0,3500	0,2064	0,1455	0,1148	0,0836	0,0677	0,0508	0,0451	0,0412

**Таблица 1.** МКОИ ( $\mu / \rho$ , см<sup>2</sup>/г) оксидов, используемых для производства стекол кроновой и флинтовой групп



Рис. 1. Зависимость МКОИ оксидов кремния, бария и свинца от энергии квантов ВФИИ.

На рис. 2–4 представлены графики зависимостей ЛКОИ пар (или тройки, рис. 5) стекол флинтовой и кроновой групп от энергии квантов ВФИИ. Стекла для рис. 2–5 подбирались так, чтобы для каждого рисунка плотности стекол [15] в паре (тройке) были бы одинаковыми или различались не очень сильно, но менялись бы ступенчато при переходе от рис. 2 к рис. 5. Были выбраны следующие флинтово-кроновые пары: ЛФ5 (3.23 г/см<sup>3</sup>)и ТК2 (3.20 г/см<sup>3</sup>); Ф1 (3.57 г/см<sup>3</sup>) и ТК16 (3.57 г/см<sup>3</sup>); Ф4 (3.67 г/см<sup>3</sup>) и ТК20 (3.58 г/см<sup>3</sup>); ТФ3 (4.46г/см<sup>3</sup>), ТФ1 (3.867 г/см<sup>3</sup>) и СТК 19 (4.097 г/см<sup>3</sup>). В последнем случае тяжелые флинты были подобраны так, чтобы усредненная по их данным плотность (4.16 г/см<sup>3</sup>) была максимально близка к плотности стекла ТК16 (4.097 г/см<sup>3</sup>) или его радиационностойких аналогов ТК116 или ТК216.

Как следует из рис. 2–5, ход зависимостей ЛКОИ стекол от энергии квантов ВФИИ в области, превышающей примерно 1.25 МэВ (1.5 МэВ для тройки стекол



Рис. 2. Зависимость ЛКОИ стекол ЛФ5 и ТК2 от энергии квантов ВФИИ.



Рис. 3. Зависимость ЛКОИ стекол Ф1 и ТК16 от энергии квантов ВФИИ.



Рис. 4. Зависимость ЛКОИ стекол Ф4 и ТК20 от энергии квантов ВФИИ.

ТФ1, ТФ3 и СТК19), практически совпадает. А вот в более низкоэнергетической области значения ЛКОИ сильно возрастают с уменьшением Е, причем тем значительнее, чем выше плотность стекол. При этом возрастание ЛКОИ у флинтовых стекол выражено значительно сильнее, чем у стекол кроновой группы. Эти данные убедительно свидетельствуют о том, что в области энергий квантов, превышающих приблизительно 1.0 МэВ, не следует рассчитывать на то, что флинтовые стекла будут эффективнее ослаблять излучение, чем стекла кроновой группы с близкой плотностью. Поэтому для того, чтобы кроновое стекло на входе СРЗО достаточно сильно ослабило излучение, надо выбирать стекло с более высокой плотностью, чем у стекол К208 или К108, плотности которых равны 2.51 и 2.52 г/см<sup>3</sup> соответственно. Разумеется, выбор кроновых стекол должен проводиться с учетом их РОУ [9–11]. С этой точки зрения, казалось бы, могли подойти стекла ТКН1 (3.63 г/см<sup>3</sup>) и ТК216 (3.56 г/см<sup>3</sup>) или ТК120 (3.58 г/см<sup>3</sup>), у которых



Рис. 5. Зависимость ЛКОИ стекол ТФ3, ТФ3 и СТК19 от энергии квантов ВФИИ.

плотность более чем на 1.0 г/см<sup>3</sup> превышает таковую стекол К208 (К108). Однако стекла ТК116 и ТК120 сильно уступают стеклам ТКН1 и ТК216 по РОУ [10, 11]. Поскольку кратности ослабления излучения у СРЗО обычно бывают очень высокими (10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup>), более предпочтительными по РОУ представляются стекла К208, ТКН1 и ТК216.

Однако кроме стекол K208, TKH1 и TK216 каталог стекол серий 200 и H содержит 2 стекла типа БК (БК200 и БК210), которые по своим сравнительно низким значениям показателя преломления (1.562 и 1.572) не лучше стекла K208 (1.518) [16]. Кроме того, они заметно уступают трем оставшимся кроновым стеклам — K208, TKH1 и TK216 — по POУ [11, 16]. Поэтому рассмотрим только 3 стекла из названного каталога: K208, TKH1 и TK216. Рассчитаем их толщины, при которых обеспечивалось бы ослабление дозы излучения в 100 раз. Само ослабление ВФИИ пластиной стекла толщиной *l* описывается экспоненциальной функцией:

$$Q_l = Q_0 \cdot \exp(-\mu(E)l),\tag{1}$$

где  $Q_0$  и  $Q_1$  — экспозиционные дозы, регистрируемые до и после пластины стекла, а  $\mu(E)$  — это его ЛКОИ для ВФИИ с энергией квантов, равной Е. Отсюда можно легко получить уравнения для кратности ослабления излучения в 100 раз:

$$K_2 = 10^2 = Q_0 / Q_l = \exp(\mu l_2)$$
<sup>(2)</sup>

и толщины стекла для ослабления излучения в 100 раз:

$$l_2 = \ln(Q_0/Q_l)/\mu(E) = 4,605/\mu(E).$$
(3)

Подберем флинтовые стекла в пары к названным кроновым стеклам. В качестве критериев для этого выберем данные по их РОУ, значения их ЛКОИ и показателей преломления. По РОУ (в порядке ее уменьшения) получим следующий ряд: ТФ200–ТФ107–Ф108–ТФ105 [1, 8]. Тогда при суммарной кратности ослабления излучения смотровым радиационно-защитным окном в 10<sup>5</sup> на эти флинтовые стекла достанется кратность  $K_3 = 10^3$ , а значит, их толщины могут быть рассчитаны по формуле:

$$l_3 = 6.908/\mu(E). \tag{4}$$

Если же требуемая суммарная кратность ослабления излучения должна быть равна  $10^6$ , то флинтовые стекла должны обеспечить  $K_4 = 10^4$  при толщинах:

$$l_4 = 9.210/\mu(E).$$
(5)

В табл. 2 представлены все параметры, на основе которых можно подбирать стекла для СРЗО. Что касается РОУ стекол К208, ТКН1 и ТК216, для них указаны значения радиационно-индуцированного приращения оптической плотности,  $\Delta d$ ,

K208 TKH1 TK216 ТΦ200 T**Φ**107\*) E, μ, см<sup>-1</sup>  $\overset{\mu,}{_{CM^{-1}}}$  $_{\text{cm}^{-1}}^{\mu,}$  $l_2$ , МэВ μ, см<sup>-1</sup> μ, см<sup>-1</sup>  $l_{3}/l_{4}$ , см  $l_{2}/l_{4}$ , см *l*<sub>2</sub>, см *l*<sub>2</sub>, см СМ 0,2 0,3178 14,50 0,8543 5,39 0,8168 6,70 2,0314 3,50/4,50 0,3 0,2678 17,20 0,4963 9,28 0,4783 9,60 0,8774 7,90/10,50 1,1551 6.00/8,00 0,4 0,2383 19,30 0,3835 12,00 0,3711 12,40 0,5786 12,00/15,90 0,7382 9,40/12,50 0,5 0,2169 21,20 0,3266 14,10 0,3166 14,60 0,4452 15,50/20,70 0,5550 12,50/16,60 0,2005 23,00 0,2913 15,81 0,2827 18,50/24,70 0,6 16,30 0,3729 0,4514 15,30/20,40 0,8 0,1757 26,20 0,2470 18,64 0,2399 19,20 0,2937 23,50/31,40 0,3541 19,50/26,00 0,1579 29,20 0,2186 21,07 0,2125 21,70 0,2506 27.50/36,80 0,2970 23,30/31,00 1,0 1,5 0,1286 35,80 0,1766 26,08 0,1716 26,80 0,1959 36,30/47,00 0,2312 29.90/39,90 2,0 0,1108 41,60 0,1544 29,83 0,1498 30,80 0,1712 40,40/53,80 0,2033 34,00/45,40 0,0908 50,70 0,1319 34,91 0,1275 36,10 0.1406 49,10/65,50 3,0 1,518 1,613 1,617 1,649 1,734 n<sub>e</sub> << 0.001 << 0.001 < 0.004 0.000 (10<sup>3</sup> P)  $0,000 (10^3 P)$ Δd (10<sup>5</sup> P) (10<sup>5</sup> P)  $(10^5 P)$ 0,002 (10<sup>6</sup> P) 0,002 (10<sup>6</sup> P) 0,008 (10<sup>6</sup> P) Δd 0.000 (10<sup>4</sup> P) 0,008 (10<sup>4</sup> P)  $T_{I}/T_{0}$ > 0.920 > 0,920 > 0.7811,00 (10<sup>3</sup> P)  $1,00 (10^3 P)$ (1,5)  $(10^{5} P)$ (10<sup>5</sup> P)  $(10^5 P) (!)$  $T_l/T_0$ 0.610 0,848 (10<sup>6</sup> P) 0,848 (10<sup>6</sup> P) 1,00 (10<sup>4</sup> P)  $0,480 (10^4 P) (!)$ (1,5) $(10^6 P) (!)$ 

Таблица 2. Характеристики стекол для кроново-флинтовых СРЗО, по данным [9–11]

\*)Значения ЛКОИ рассчитаны в настоящей работе.

Таблица 3. РОУ	$(\Delta d)$	флинтов, по	о данным	[10 - 1]	21	
----------------	--------------	-------------	----------	----------	----	--

Доза, Р	ΤΦ107	Φ108	ΤΦ105	ΤΦ200
104	0,008	0,009	0,011	0,000
3*104	0,010	0,022	0,033	0,000
5*10 <sup>4</sup>	0,014	0,024	0,039	< 0,001
105	0,038	0,057	0,088	< 0.003
5*10 <sup>5</sup>	0,085	0,167	0,228	0,010
106	0,100	0,204	0,285	0,013

стекол толщиной в 1 см для доз в  $10^5$  и  $10^6$  Р. Значит, на флинтовые стекла придутся дозы в  $10^3$  и  $10^4$  Р, при которых значения  $\Delta d$  можно считать равными или близкими к нулю соответственно (см. табл. 3).

Данные табл. 3 убедительно говорят о том, что из всех четырех названных выше флинтовых стекол наиболее предпочтительными являются стекла ТФ200 и ТФ107. Так, при дозе в 5\*10<sup>5</sup> Р приращение оптической плотности стекла ТФ200 равно всего 0.010 [11, 16], а стекло ТФ107 сохраняет приемлемую пропускающую способность (когда снижение пропускающей способности  $\Delta T \le 10\%$ , а радиационно-стимулированное приращение оптической плотности  $\Delta d \le 0.045$  при дозах вплоть до 105Р) [1, 10]. У стекол Ф108 и ТФ105 эти характеристики заметно хуже.

Если же сравнивать три кроновых стекла K208, TKH1 и TK216 из каталога «200 и Н», то придется признать, что первое и второе незначительно превосходит третье по POУ, зато у TKH1 и TK216 более высокие значения показателя преломления (1.613 и 1.617 соответственно), чем у первого (1.518) [16]. Поэтому представляется совершенно оправданным для создания кроново-флинтовых СРЗО с улучшенной пропускающей способностью, повышенным эффективным показателем преломления и высокой POУ выбрать такие пары стекол, как TK216–TФ200, TK216–TФ107, TKH1–TФ200 и TKH1–TФ107.

Чтобы выбрать наиболее приемлемый вариант из всех представленных пар стекол, проанализируем более детально табл. 2, в которой, кроме данных для стекол ТКН1, ТК216, ТФ200 и ТФ107, представлены для сравнения и данные для стекла К208. Для всех кроновых стекол с учетом значений их ЛКОИ при разных энергиях квантов были рассчитаны значения их толщин,  $l_2$ , при которых названные стекла обеспечивают кратность ослабления излучения в 10<sup>2</sup> раз. Поэтому при кратностях ослабления излучения парами стекол в 10<sup>5</sup> или 10<sup>6</sup> раз для флинтовых стекол приводятся значения их толщин  $l_3$  и  $l_4$  при оставшихся дозах в 10<sup>3</sup> и 10<sup>4</sup> Р.

В табл. 2 приводятся также данные по приращению оптической плотности наведенного радиацией поглощения,  $\Delta d$ , для образцов стекол толщиной в 1 см при дозах 10<sup>5</sup> и 10<sup>6</sup> Р для кроновых стекол и при 10<sup>3</sup> и 10<sup>4</sup> Р для флинтовых стекол. Наконец, эта таблица содержит данные об изменении пропускающей способности стекол после облучения гамма-квантами с энергией квантов в 1.5 МэВ,  $T_1/T_0$  (1.5) (данные в таблице набраны жирным шрифтом), при превышении которой, как видно из рис. 1–5, кроновые и флинтовые стекла демонстрируют практически одинаковый ход энергетической зависимости ЛКОИ.  $T_0$  –пропускающая способность стекол толщиной *l* до их облучения, а  $T_1$  – после облучения. Сама же пропускающая способность стекол рассчитывалась по формуле:

$$T_l = 10^{-l\Delta d},\tag{4}$$

где произведение  $l\Delta d = \Delta d_1$  представляет собой приращение наведенного поглощения образца стекла толщиной *l* (в табл. 2 значения *l* взяты для ВФИИ с *E* = 1.5 МэВ).

Как следует из табл. 2, по РОУ два стекла K208 и TKH1 практически одинаковы, но показатель преломления у стекла TKH1 заметно выше, чем у стекла K208. Поэтому стекло TKH1 предпочтительнее стекла K208 для использования в CP30. Стекло TK216, у которого РОУ уступает таковой стекла TKH1, также не может быть рекомендовано для конструирования CP30 с большими кратностями ослабления излучения. Если же сравнить аналогичные данные для флинтовых стекол, представленных в табл. 2, то можно с уверенностью сказать, что предпочтение следует отдать стеклу ТФ200.

В итоге мы приходим к выводу, что строить кроново-флинтовые СРЗО следует из стекол ТКН1 и ТФ200. Как видно из табл. 2, суммарная толщина стекол СРЗО для защиты от излучения с энергией квантов, равной 1.5 МэВ, будет складываться из **26.08** см стекла ТКН1 и **47.00** см стекла ТФ200 (суммарно 73.08 см) для СРЗО с кратностью ослабления K = 106 и из **26.08** см стекла ТКН1 и **36.30** см стекла ТФ200 (суммарно 62.38 см) при K =  $10^5$ . Понятно, что для ВФИИ с меньшими энергиями квантов суммарные толщины стекол кроново-флинтовых СРЗО будут меньше, чем для случая с E = 1.5 МэВ, а при E > 1.5 МэВ — немного больше указанных выше значений.

Но возникает вопрос о том, можно ли обеспечить требуемые кратности ослабления ВФИИ с помощью СРЗО, построенных только из пластин стекол ТКН1 или ТФ200. Понятно, что при этом надо рассмотреть случаи кратностей ослабления, равных  $10^6$  и  $10^5$ . Толщины стекол  $l_6$  и  $l_5$  будут рассчитываться по формулам:

$$l_6 = \ln 10^6 / \mu(E) = 13.82 / \mu(E), \tag{5}$$

$$l_5 = ln 10^5 / \mu(E) = 11.51 / \mu(E).$$
(6)

Результаты расчетов представлены в табл. 4. Как видно из этой таблицы, для ВФИИ с E = 1.5 МэВ при указанных выше кратностях ослабления излучения суммарная толщина пластин стекла ТКН1 равна 78.26 и 65.18 см, а суммарная толщина пластин стекла ТФ200—70.55 и 58.75 см соответственно. Эти значения для случая СРЗО из стекла ТКН1 оказываются выше, а для СРЗО из стекла ТФ200— ниже названной выше суммарной толщины пластин кроново-флинтового СРЗО.

Таблица 4. Характеристи	ки стекол для чист	о кроновых или о	флинтовых СРЗО	, по данным
[9-11]				

Е, МэВ	TKH1			ΤΦ200		
	μ, см <sup>-1</sup>	<i>l</i> <sub>6</sub> , см	<i>l</i> <sub>5</sub> , см	μ, см <sup>-1</sup>	<i>l</i> <sub>6</sub> , см	<i>l</i> <sub>5</sub> , см
0,2	0,8543	16,18	13,47	2,0314	6,80	5,67
0,3	0,4963	27,85	23,19	0,8774	15,75	13,12
0,4	0,3835	36,04	30,01	0,5786	23,89	19,89
0,5	0,3266	42,31	35,24	0,4452	31,04	25,85
0,6	0,2913	47,44	39,51	0,3729	37,06	30,87
0,8	0,2470	55,95	46,60	0,2937	47,05	39,19
1,0	0,2186	63,22	52,65	0,2506	55,15	45,93
1,5	0,1766	78,26	65,18	0,1959	70,55	58,75
2,0	0,1544	89,51	75,55	0,1712	80,72	67,23
3,0	0,1319	104,78	87,26	0,1406	93,13	77,56
n <sub>e</sub>	1,613			1,617		
Δd	<< 0,001 (10 <sup>5</sup> P)			<< 0.001 (10 <sup>5</sup> P)		
Δd	0,002 (10 <sup>6</sup> P)			0.013 (10 <sup>6</sup> P)		
$T_{l}/T_{0}(1,5)$	> 0,920 (10 <sup>5</sup> P)			> 0,920 (10 <sup>5</sup> P)		
$T_{l}/T_{0}(1,5)$	0,848 (10 <sup>6</sup> P)			0,121 (10 <sup>6</sup> P) (!)		



Рис. 6. Зависимость ЛКОИ стекол ТФ200, ТКН1 и К208 от энергии квантов ВФИИ.

Казалось бы, следует остановиться на чисто флинтовом СРЗО, и такой вариант можно рассматривать приемлемым при дозе в 10<sup>5</sup> Р, поскольку такое СРЗО характеризуется достаточно малым снижением пропускающей способности (> 0.920, как и для стекла ТКН1). Однако, как это следует из табл. 4, при дозе в 10<sup>6</sup> Р пропускающая способность сборки пластин из стекла ТФ200 оказывается очень низкой (0.121). Поэтому остается 2 приемлемых варианта СРЗО: либо кроново-флинтовый (ТКН1–ТФ200), либо чисто кроновый (ТКН1).

Понятно, что указанные значения не учитывают потерь света на френелевское отражение от границ раздела сред «воздух — стекло» и «стекло — воздух» при прохождении через каждую пластину стекла. Эти потери можно уменьшить, во-первых, за счет увеличения толщины пластин стекол, а во-вторых, что может оказаться гораздо более эффективным, — заполнением воздушных промежутков между пластинами либо иммерсионной жидкостью на основе смеси диметилсульфоксида, нитрата свинца и воды с добавками и без добавок формамида [7, 17] либо даже просто дистиллированной водой.

На рис. 6 представлены графики зависимостей ЛКОИ стекол ТФ200 и ТКН1 от энергии квантов ВФИИ. Для сравнения приведен также аналогичный график и для стекла К208. Видно, что стекло К208 заметно уступает стеклу ТКН1 по значениям ЛКОИ во всем диапазоне Е от 0.2 до 3.0 МэВ.

Анализ рис. 1–6, а также табл. 2, 4 убедительно говорит о том, что для всех стекол, а особенно для стекол флинтовой группы, значения ЛКОИ очень сильно изменяются при варьировании энергий квантов ВФИИ во всем диапазоне от 0.2 до 3.0 МэВ. Это означает, что не совсем оправданно эксплуатировать одно и то же СРЗО для ослабления излучения со всеми названными значениями Е. В самом деле, в низкоэнергетической области, где высоки значения ЛКОИ стекол, требуются существенно меньшие толщины стекол для обеспечения требуемых значений кратности ослабления излучения смотровым окном, чем в области от 1.0 до 3.0 Мэ В. Поэтому целесообразно рекомендовать один тип СРЗО с большими толщинами пластин стекол для ослабления ВФИИ в диапазоне энергий квантов от примерно 1.0 до 3.0 МэВ и другой тип СРЗО с пластинами стекол сравнительно малой толщины — для ослабления ВФИИ с Е от 0.2 до 1.0 МэВ.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ требований к радиационно-стойким стеклам для конструирования смотровых радиационно-защитных окон (СРЗО) с высокими значениями кратности ослабления рентгеновского и гамма-излучения, радиационнооптической устойчивости, пропускающей способности при высоких радиационных нагрузках, эффективного показателя преломления всей сборки пластин стекол СРЗО.

Выбраны радиационно-стойкие стекла, функционально значимые свойства которых удовлетворяют всем или некоторым из перечисленных требований, и оценена возможность их использования для построения СРЗО.

На основе литературных данных о составах стекол и о значениях массовых коэффициентов ослабления (МКОИ) рентгеновского и гамма-излучения химических элементов, входящих в состав стекол, рассчитаны значения МКОИ оксидов — основных компонентов оксидных стекол, на основе которых получены значения линейных коэффициентов ослабления (ЛКОИ) названных видов ионизирующего излучения для диапазона энергий квантов от 0.2 до 3.0 МэВ.

Установлено, что значения ЛКОИ стекол с оксидами бария и особенно свинца в их составе (флинты), в отличие от ЛКОИ стекол без этих оксидов (кроны), очень сильно изменяются при варьировании энергий квантов излучения от 0.2 до примерно 1.0 МэВ, тогда как в диапазоне энергий от 1.0 до 3.0 МэВ энергетические зависимости ЛКОИ стекол кроновой и флинтовой групп оказываются практически одинаковыми.

Предложено 2 приемлемых варианта конструкции СРЗО: либо кроново-флинтовый (на основе пары стекол ТКН1–ТФ200), либо чисто кроновый (на базе стекла ТКН1).

Высказано мнение о нецелесообразности эксплуатировать одно и то же СРЗО для ослабления излучения во всем диапазоне энергий квантов от 0.2 до 3.0 МэВ. Дана рекомендация конструировать 2 разных типа СРЗО: первый — с большими толщинами пластин стекол для ослабления излучения в диапазоне энергий квантов от примерно 1.0 до 3.0 МэВ; второй — с пластинами стекол сравнительно малой толщины для ослабления фотонного ионизирирующего излучения с энергиями квантов от 0.2 до 1.0 МэВ.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Арбузов В. И*. Основы радиационного оптического материаловедения // СПб: Изд. СПб ГУИТМО, 2008. 284 с.
- 2. *Отраслевой* стандарт ОСТ 95.234-74 «Камеры радиационно-защитные. Типы. Основные параметры и размеры».
- 3. ГОСТ 23410-78 «Окна защитных боксов. Типы, конструкция и размеры».
- 4. *Отраслевой* стандарт ОСТ 95.918-81 «Камеры и боксы. Окна смотровые защитные от гамма-излучения прямоугольные крупногабаритные. Типы, конструкция и размеры».
- 5. Отраслевой стандарт ОСТ 95.23-83 «Окна смотровые радиационно-защитные от гаммаизлучения, прямоугольные. Типы, конструкция и размеры».

- Отраслевой стандарт ОСТ 95.821-87 «Окна смотровые прямоугольные радиационно-защитные от смешанного (гамма-нейтронного) излучения. Типы».
- 7. Арбузов В. И., Божко А. Г., Волынкин В. М., Косьяненко В. А., Кузнецов С. Ю., Трохов Н. Н., Федоров Ю. К. Смотровое радиационно-защитное окно // Патент на изобретение № 2352007. Заявка № 2007135306. Приоритет изобретения 25 сентября 2007 г. Зарегистрировано в Госреестре изобретений Российской Федерации 10.04.2009.
- Сторм Э., Исраэль Х. Сечения взаимодействия гамма-излучения: Справочник // Москва: Атомиздат, 1973. 256 с.
- 9. *Арбузов В. И.* Количественные характеристики ослабления рентгеновского и гаммаизлучения оптическими стеклами // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 12. С. 46–55.
- 10. *Руководящий* технический материал РТМ 3-48-70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».
- 11. Отраслевой стандарт ОСТ 3-51-70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационнооптическая устойчивость».
- 12. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4888-89 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
- 13. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4931-81 «Стекло оптическое серии 100. Синтетический состав».
- 14. Отраслевой стандарт ОСТ 3-1768-73 «Стекло оптическое серии 200 и серии Н. Синтетический состав».
- 15. Бесцветное оптическое стекло СССР: Каталог / Под ред. Г. Т. Петровского. М.: Дом оптики, 1990. 132 с.
- 16. Отраслевой стандарт 3-3677-77 «Стекло оптическое серий 200 и Н. Технические условия».
- 17. *Арбузов В. И., Волынкин В. М.* Иммерсионная жидкость для смотровых радиационнозащитных окон // Сборник трудов XI Междунар. конф-ции «Прикладная оптика — 2014». Том 3. С. 56–59.

УДК 54-11

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ДЛЯ УДАЛЯЕМОГО МАЛОГАБАРИТНОГО ПЛАВИТЕЛЯ ДИЗАЙНА ФГУП «ПО «МАЯК», МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ

© 2024 г. Шайдуллин С. М., Чеснокова А. Ю., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Джевелло К. А., Беланова Е. А.

> «Производственное объединение «Маяк», Россия, 456784, Челябинская обл., г. Озёрск, пр. Ленина, 31, e-mail: shaidullinsergey@gmail.com Поступила в редакцию 14.08.2023 После доработки 26.12.2023 Принята к публикации 16.04.2024

В данной статье приведены результаты исследований 15 боросиликатных стекол с пониженной температурой варки разных составов с помощью метода математического планирования на симплексе. Для каждого стекла определены температура варки, однородность, а также скорость и степень выщелачивания в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [1] и НП-019-2015 [2]. На основании полученных данных построены математические модели. В результате исследований определена наиболее перспективная область для дальнейшего исследования и разработки состава боросиликатного стекла для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

**Ключевые слова:** остекловывание, боросиликатное стекло, химическая стойкость, температура варки, рентгенофазовый анализ, математическое планирование.

DOI: 10.31857/S0132665124020055, EDN: QYTPWG

Метод остекловывания обеспечивает иммобилизацию жидких высокоактивных отходов (далее — ВАО) в стеклоподобный компаунд для последующего безопасного длительного хранения и захоронения. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Японии и Китае. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания — в печах прямого электрического нагрева и в индукционных печах. Наиболее распространенной и отработанной является первая технология.

Ориентировочно в 2027 г. на ФГУП «ПО «Маяк» планируется запуск нового комплекса остекловывания, универсального по составу отверждаемых жидких радиоактивных отходов. Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование двух эвакуируемых плавителей — прямого электрического нагрева на алюмофосфатном стекле и эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева на боросиликатном [3]. Стоит отметить, что характер добавок оказывает существенное влияние на свойства получаемого стекла. Силикатные стекла, содержащие значительные количества щелочных металлов, образуются при более низких температурах, но менее стойки к воздействию воды. Добавки оксидов цинка, кальция или магния к щелочным силикатным стеклам повышает их устойчивость к действию воды лишь незначительно; добавки оксидов алюминия и бора — существенно [4]. Однако для включения отходов в боросиликатные материалы необходима температура выше 1200°С; достаточно текучие системы получены лишь при 1350°С. При этом высокие температуры варки боросиликатных стекол приводят к ускоренной коррозии конструкционных материалов, контактирующих с расплавом, таких как огнеупорная кладка печи, металл электродов, материалы вспомогательных систем (карманов для термопар, перемешивающих устройств и т.п.), что снижает срок эксплуатации плавителей.

В свете сказанного особую актуальность приобретают исследования в области уменьшения температуры варки боросиликатных стекол и изучения химической устойчивости полученных стекол.

Целью данной работы является разработка химически устойчивого состава боросиликатного стекла с пониженной температурой варки для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк». Это необходимо для обеспечения длительной работоспособности конструкционных материалов печи остекловывания, в частности фильеры, и бесперебойного слива расплава стекла путем уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол.

Для достижения поставленной цели решено применить симплекс-решетчатый план для получения в дальнейшем полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов [5]. Этот метод позволяет при относительно малом числе опытов получить математическую модель в виде так называемого приведенного полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства от содержания компонентов, входящих в состав стекла. Упрощение решения подобной задачи осуществляют путем выделения групп компонентов, внутри которых соотношение составных частей не меняется.

Следует отметить, что в реальности исследуемые стекла представляют собой сложную многокомпонентную систему, включающую более трех оксидов различных элементов. Поэтому получение математической модели, отражающей зависимость свойств стекол от всех компонентов стекла, представляет сложную задачу [6]. В модельных стеклах смесь компонентов ВАО имитировали введением химических элементов: Cs, Sr, Mo, La, Ce, Nd, Zr — продукты деления; Fe, Cr и Ni — продукты коррозии.

В имитаторы ВАО были добавлены практически все элементы, за исключением плутония и благородных металлов.

Метод математического планирования на симплексе успешно применялся во многих исследованиях. Например, в работе [7] проведено подробное исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол. Показаны преимущества борофосфатного стекла по сравнению с фосфатным: более высокая степень включения, сокращение температурного интервала варки, уменьшение чувствительности к составу иммобилизируемых отходов и изменению температуры выработки и слива.

В работах [8, 9] проведено подробное исследование свойств цезийалюмофосфатных стекол разных составов, отличающихся соотношением массовой доли оксидов цезия, лития и натрия. Определены температура варки, температура отжига стекол, потеря оксида цезия во время варки, исследован фазовый состав стекол, плотность и гидролитическая устойчивость. По результатам исследований построены математические модели, отражающие зависимость свойств стекол от массовой доли оксидов цезия, лития и натрия, выявлен трехкатионный эффект. Определены области составов с наибольшей гидролитической устойчивостью и плотностью в рамках исследованной системы.

На основании опыта использования симплекс-моделей в области исследований стеклоподобных материалов ранее установлено, что результаты эксперимента достаточно адекватно предсказывает модель четвертого порядка. Поэтому дальнейшее построение плана было основано на соответствующей симплекс-решетке.

Стекло, предназначенное для отверждения радиоактивных отходов, представляет собой сложную многокомпонентную систему, включающую более 20 оксидов различных элементов.

В поставленной задаче оксиды имитатора высокоактивных отходов, включающие оксиды многовалентных катионов (Me<sub>n</sub>O<sub>m</sub>), объединили в одну группу. При таком подходе задача сводится к исследованию трехкомпонентной системы, которая включала в себя следующие компоненты или их группы: стеклофритта, оксиды имитатора высокоактивных отходов, смесь оксидов натрия и бора.

В составах стекол варьировали содержание компонентов ВАО, оксидов натрия и бора, а также стеклофритты за счет пропорционального их снижения или увеличения. При этом внутри групп содержание компонентов меняется, а суммарное содержание всех компонентов в матрице остается неизменным.

На основании ранее проведенных работ [10, 11] были выбраны диапазоны концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, оксидов натрия и бора, стеклофритты, которые обеспечивают пониженную температуру варки получаемых боросиликатных стекол. В исследуемых составах массовая доля стеклофритты варьировалась от 55 до 75%, а массовая доля компонентов высокоактивных отходов в пересчете на оксиды и смеси оксидов натрия и бора — от 0 до 20% и от 25 до 45% соответственно.

Соотношения стеклофритты, высокоактивных отходов и смесь оксидов натрия и бора представлены в табл. 1.

Состав стеклофритты в данной работе определяется оксидами кремния, алюминия, магния, кальция, титана и лития, за исключением смеси оксидов натрия и бора. Состав имитатора высокоактивных отходов состоял из оксидов стронция, циркония, молибдена, цезия, лантана, церия, неодима, никеля, хрома и железа. В некоторых составах имитатор высокоактивных отходов отсутствовал. Диапазон содержания компонентов стеклофритты, оксидов натрия и бора, а также компонентов ВАО представлен в табл. 2.

Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов) представлены в табл. 3.

В качестве функции отклика рассматривали показатели химической устойчивости (скорость и степень выщелачивания).

Для расчета параметров выбранной математической модели четвертого порядка требуется 15 экспериментальных точек. Их расположение на симплексе представлено на рис. 1.

Номер точки	Содержание, масс.%				
	Компоненты ВАО в оксидной форме	$Na_2O+B_2O_3$	Стеклофритта		
1	20	25	55		
2	0	45	55		
3	0	25	75		
4	10	35	55		
5	10	25	65		
6	0	35	65		
7	05	40	55		
8	15	30	55		
9	05	25	70		
10	15	25	60		
11	0	30	70		
12	0	40	60		
13	10	30	60		
14	5	30	65		
15	5	35	60		

Таблица 1. Соотношение стеклофритты, компонентов высокоактивных отходов и смеси оксидов натрия и бора в массовых процентах

Таблица 2. Диапазон содержания оксидов в стеклофритте, оксидов натрия и бора и компонентов ВАО

Оксиды	Содержание оксидов, масс.%	Оксиды	Содержание оксидов, масс.%	
Компонент	ы стеклофритты	Компоненты ВАО		
SiO <sub>2</sub>	43.8-59.8	SrO	0-2.3	
$Al_2O_3$	2.3-3.1	ZrO <sub>2</sub>	0-3.2	
MgO	1.6-2.2	MoO <sub>3</sub>	0-2.9	
CaO	3.9-5.3	Cs <sub>2</sub> O	0-1.5	
TiO <sub>2</sub>	0.9–1.2	$La_2O_3$	0-0.9	
Li <sub>2</sub> O	2.6-3.5	CeO <sub>2</sub>	0-3.6	
Оксиды натрия и бора		$Nd_2O_3$	0-2.9	
Na <sub>2</sub> O	12.8–22.8	NiO	0-0.4	
$B_2O_3$	12.4-22.2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0.5	
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1.9	

По оси  $X_1$  изменяется массовая доля компонентов имитатора ВАО в пересчете на оксиды, по оси  $X_2$  — массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси  $X_3$  — массовая доля стеклофритты.

Номер точки	Координаты точек симплекс-решетчатого плана			
	Компоненты ВАО в оксидной форме	$Na_2O+B_2O_3$	Стеклофритта	
1	0.20	0.25	0.55	
2	0	0.45	0.55	
3	0	0.25	0.75	
4	0.10	0.35	0.55	
5	0.10	0.25	0.65	
6	0	0.35	0.65	
7	0.05	0.40	0.55	
8	0.15	0.30	0.55	
9	0.05	0.25	0.70	
10	0.15	0.25	0.60	
11	0	0.30	0.70	
12	0	0.40	0.60	
13	0.10	0.30	0.60	
14	0.05	0.30	0.65	
15	0.05	0.35	0.60	

Таблица 3. Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов)



Рис. 1. Расположение экспериментальных точек на выбранной области составов стекол.

По полученным значениям исследуемого свойства с помощью матричного уравнения проводили расчет коэффициентов полинома для трехкомпонентной системы:

$$Y = b_{1}x_{1} + b_{2}x_{2} + b_{3}x_{3} + b_{4}x_{1}x_{2} + b_{5}x_{1}x_{3} + b_{6}x_{2}x_{3} + + b_{7}x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2}) + b_{8}x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3}) + + b_{9}x_{2}x_{3}(x_{2} - x_{3}) + b_{10}x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2})^{2} + + b_{11}x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3})^{2} + b_{12}x_{2}x_{3}(x_{2} - x_{3})^{2} + + b_{13}x_{1}^{2}x_{2}x_{3} + b_{14}x_{1}x_{2}x_{3}^{2} + b_{15}x_{1}x_{2}^{2}x_{3}.$$
(1)

Затем подставляли полученные коэффициенты и проводили расчет значений данного свойства для всей области факторного пространства. При проведении расчетов шаг изменения содержания каждого компонента составлял 0.05 массовой доли.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВАРКИ

Схема осуществления синтеза боросиликатных стекол представлена на рис. 2.

Шихту готовили путем смешивания исходных реактивов: SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $Na_{2}B_{4}O_{7}$ ·10H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, MgO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $Cr(NO_3)_3$ ·9H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Все реактивы имели квалификацию «ч.д.а.». Для взвешивания исходных компонентов были использованы аналитические лабораторные электронные весы HR-300i с точностью до 0,0001 г. Все компоненты очень тщательно перемешивали до получения однородного состава, полученную смесь помещали в алундовые тигли и загружали при помощи шипцов-держателей в силитовую печь, затем выставляли температуру для кальцинирования. Кальцинировали в диапазоне температур от 300 до 800°C, периодически контролируя процесс путем визуального осмотра содержимого тиглей. В зависимости от поведения шихты во время процесса польем температуры осуществляли постепенно. стеклообразующий кальцинат плавили в высокотемпературной муфельной печи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 900 до 1150°С. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50°С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. После максимального превращения кальцината в расплав фиксировали температуру варки. Для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 ч, по истечении времени выключали печь и извлекали тигли при помощи щипцов-держателей, выливая расплав стекла на металлическую подложку из нержавеющей стали, в результате чего он быстро охлаждался при комнатной температуре. Таким образом, получали закаленные стекла.



Рис. 2. Схема синтеза боросиликатных стекол в лабораторных условиях.



**Рис.** 3. Зависимость внешних характеристик от состава в симплекс-решетчатом плане для закаленных стекол при варке при 1050°С.

Результаты оценки внешнего вида образцов различного состава в симплексрешетчатом плане для закаленных стекол при варке при 1050°С представлена на рис. 3.

Стекла всех составов в начале эксперимента варились при температуре 1050°С, и большинство из них получились однородными. Исключения составляют составы № 1, № 8, № 10, № 13 и № 14 (см. рис. 3).

В процессе варки у стекол № 1, № 8 и « 10 возникала ликвация расплавов, что было визуально обнаружено при сливе указанных стекол и после их охлаждения. Данное явление объясняется тем, что указанные составы стекол характеризуются высоким содержанием имитатора ВАО и низким содержанием стеклофритты, что, по всей видимости, способствовало проявлению эффекта ликвации. У стекол состава № 13 и № 14 наблюдались непроверенные кусочки шихты. После фиксации данных наблюдений было решено поднять температуру до 1100°С при варке стекол составов № 1, № 8 и № 10 и до 1150°С при варке составов № 13 и № 14.

При заданных температурах варки закаленные стекла получились однородными. Температуры варки составов приведены в табл. 4.

Номер состава	Температура, ⁰С	Номер состава	Температура, ⁰С	Номер состава	Температура, ⁰С
1	1100	6	1050	11	1050
2	1050	7	1050	12	1050
3	1050	8	1100	13	1150
4	1050	9	1050	14	1150
5	1050	10	1100	15	1050

Таблица 4. Температура варки стекол различных составов

# РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В данной работе съемку рентгенограмм методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance с фокусировкой по Брэггу — Брентано в диапазоне углов отражения 20 от 10° до 60° с длиной волны рентгеновского излучения 1.54060 Å (CuKa), шагом  $0.02^{\circ}$  по 20 и временем экспозиции 0.4 с в каждой точке в непрерывном режиме [12]. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета DIFFRAC. Suite, DIFFRAC.Eva и базы данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (версия 2014 г.).

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что все исследуемые образцы являются рентгеноаморфными и не содержат в своем составе кристаллических включений. Рентгенограммы всех образцов аналогичны рентгенограмме, представленной на рис. 4.



Рис. 4. Рентгенограмма закаленного стекла состава № 1.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Исследования на химическую устойчивость для оценки скорости и степени выщелачивания элементов из образцов, находящихся в длительном контакте с водой, проводили в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [1] и НП-019–2015 [2]. Эксперимент выполняли следующим образом:

Образцы стекол измельчали и отсеивали фракцию порошка с размерами частиц от 0.16 до 0.25 мм. Удельная поверхность порошка составляла 120 см<sup>2</sup> /г [13]. Для очистки от пылевидных частиц отсеянный порошок промывали этиловым спиртом в течение 2 мин и высушивали на воздухе в течение 1 сут (до полного высыхания).

Далее навески порошка массой 0.33 г помещали в полиэтиленовые емкости и заливали деионизированной водой объемом 50 см<sup>3</sup>. Выщелачивание проводили при температуре  $(23 \pm 2)^{\circ}$ С.

Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56 и 91 сутки от начала опыта. По истечении заданного времени раствор декантировали и анализировали на содержание элементов методом ICP-MS. Химическую устойчивость стекол характеризовали по двум величинам: дифференциальной скорости выщелачивания, интегральной степени выщелачивания.

Интегральная степень выщелачивания — величина ненормируемая, однако позволяет более точно охарактеризовать химическую устойчивость матрицы.

Дифференциальную скорость выщелачивания i-го элемента за n-й интервал времени  $R_n^i$ , г/(см<sup>2</sup>\*сут) вычисляли по формуле:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n},\tag{2}$$

где  $m_n^i$  — масса элемента, выщелоченная за п-й интервал времени, г;  $M_{0,n}^i$  — массовая концентрация элемента в образце в начале п-го периода, г/г; S — площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см<sup>2</sup>;  $\Delta t_n$  — продолжительность п-го периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

Интегральную степень выщелачивания i-го элемента за k-й период испытаний  $S_n^i$ ,%, вычисляли по формуле:

$$S_n^i = \frac{\sum_{n=1}^{k} m_n^i}{m_0^i} \cdot 100,$$
(3)

где  $m_0^i$  — масса элемента в исходном образце, г.

Растворимость стекломатрицы оценивали по скорости и степени выщелачивания натрия, бора и кремния. Указанный набор обусловлен тем, что оксиды этих трех элементов составляют основу стекла — на их долю приходится от 69 до 89% по массе.

В данной работе химическую стойкость стекла (скорость и степень выщелачивания) оценивали по натрию.

Математические модели, отражающие зависимость скорости и степени выщелачивания от содержания компонентов стекол, строили при помощи программного комплекса Origin с предварительной обработкой результатов в программном комплексе «Мой офис». Построение диаграмм для скорости выщелачивания проводили на 7-е сутки, а для степени выщелачивания — на 91-е сутки, так как выбранные временные промежутки для каждого показателя более точно охарактеризовывают химическую устойчивость матрицы. Так, для скорости выщелачивания 7 сут являются более показательными, потому что из 15 составов есть те, у которых данный показатель выше нормируемого по натрию [2], и есть составы, у которых данный показатель ниже нормируемого по натрию [2]. Степень выщелачивания характеризует устойчивость стекломатрицы, поэтому в данной статье приводятся показатели за весь период исследования матрицы на химическую устойчивость (за 91 сут).

Диаграммы, отражающие зависимость скорости и степени выщелачивания натрия от состава закаленных стекол, представлены на рис. 5 и 6.

Из рис. 5 и 6 следует отметить, что химически устойчивые составы по показателям скорости и степени выщелачивания натрия отмечаются в области, в которой массовая доля смеси оксидов натрия и бора составляет от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 62.5 до 75%, оксидов имитатора высокоактивных отходов — от 0 до 20%.



**Рис. 5.** Скорость выщелачивания Na из закаленного стекла в деионизированную воду на 7-е сут,  $r/(cm^2 \cdot cyt)$ 



**Рис.** 7. Скорость выщелачивания В из закаленного стекла в деионизированную воду на 7-е сут,  $r/(cm^2 \cdot cyT)$ .



**Рис. 6.** Степень выщелачивания Na из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут,%



**Рис. 8.** Степень выщелачивания В из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут, %.

Существенное увеличение скорости и степени выщелачивания натрия наблюдается в составах, в которых массовая доля смеси оксидов натрия и бора варьируется от 37.5 до 45%, стеклофритты — от 55 до 57.5%, оксидов имитатора высокоактивных отходов — от 0 до 7.5%.

Исходя из полученных результатов, можно отметить, что выщелачивание бора в деионизированной воде конгруэнтно с выщелачиванием натрия. Максимальное значение показателей выщелачивания наблюдается в области, где имеет место повышенное содержание оксидов натрия и бора (от 37.5 до 45%) и минимальное содержание стеклофритты (от 55 до 57.5%) и высокоактивных отходов (от 0 до 7.5%).

Химически устойчивые составы по скорости и степени выщелачивания бора отмечаются в области, в которой массовая доля оксидов натрия и бора составляет от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 62.5 до 75%, ВАО — от 0 до 20%.

Исходя из полученных данных, видно, что натрий преимущественно связан с бором в структуре исследованных стекол, поскольку скорость и степень их выщелачивания их близки.

Диаграммы выщелачивания бора из закаленных стекол в деионизированную воду представлены на рис. 7 и 8.



**Рис. 9.** Скорость выщелачивания Si из закаленного стекла в деионизированную воду на 7 сут, г/(см<sup>2</sup>-сут).



**Рис. 10.** Степень выщелачивания Si из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут, %.

Диаграммы выщелачивания кремния из закаленных стекол в деионизированную воду представлены на рис. 9 и 10.

На диаграмме выщелачивания кремния из закаленных стекол в деионизированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая доля оксидов натрия и бора варьируется от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 67.5 до 75%, ВАО — от 0 до 20%.

Наиболее высокие показатели выщелачивания кремния характерны для области с массовой долей оксидов натрия и бора от 40 до 45%, стеклофритты — от 55 до 60%, ВАО — от 0 до 5%.

Таким образом, методом математического планирования эксперимента на симплексе проведено исследование химической стойкости боросиликатных стекол. Получены соответствующие математические модели. На основании анализа результатов выщелачивания натрия из закаленных стекол в условиях деионизированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область, которая сохраняется при изменении рассмотренных факторов: массовая доля оксидов натрия и бора — от 25 до 32.5%, массовая доля стеклофритты — от 67.5 до 75%, массовая доля высокоактивных отходов — от 0 до 20%.

# Диаграммы выщелачивания компонентов в области оптимального состава стекла

После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол методом математического симплекс-планирования был выбран химически устойчивый состав боросиликатного стекла с пониженной температурой варки — № 13. Данный состав является оптимально лежащим в области наибольшей химической стойкости. Графики скорости и степени выщелачивания представлены на рис. 11–22.

Из данных, представленных на рис. 11–22, видно, что скорость выщелачивания цезия из закаленного стекла с начала испытаний удовлетворяет нормативным требованиям и составляет 7.8·10<sup>-6</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут) на первые сутки и 2.8·10<sup>-6</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут) на 91-е сутки. Степень выщелачивания цезия за 91 сут не превышает 3.7%. Скорость выщелачивания стронция из закаленного стекла состава № 13 отклоняется от нормативной величины  $(1 \cdot 10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут}))$  и составляет  $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут})$ . По истечении 7 сут и более скорость выщелачивания стронция постепенно приближается к граничному значению, степень выщелачивания за 91 сут — 2.1%.

Стоит отметить, что характер кривых по скорости и степени выщелачивания цезия и стронция из закаленных стекол схож по своему поведению.



Рис. 11. Зависимость скорости выщелачивания натрия из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 12. Зависимость степени выщелачивания натрия из стекла состава № 13 от времени.



Длительность выщелачивания, сут

Рис. 13. Зависимость скорости выщелачивания бора из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 14. Зависимость степени выщелачивания бора из стекла состава № 13 от времени.


Рис. 15. Зависимость скорости выщелачивания кремния из стекла состава № 13 от времени.



Рис 16. Зависимость степени выщелачивания кремния из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 17. Зависимость скорости выщелачивания стронция из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 18. Зависимость степени выщелачивания стронция из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 19. Зависимость скорости выщелачивания цезия из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 20. Зависимость степени выщелачивания цезия из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 21. Зависимость скорости выщелачивания неодима из стекла состава № 13 от времени.



Рис. 22. Зависимость степени выщелачивания неодима из стекла состава № 13 от времени.

Исследование выщелачивания натрия и бора показывают, что по своей подвижности они близки друг к другу. Наиболее устойчиво в боросиликатных матрицах закреплен редкоземельный элемент — неодим. Так, скорость выщелачивания неодима из стекол уже на первые сутки составляет 1.8·10<sup>-7</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут), что на один порядок ниже показателей выщелачивания остальных элементов.

Выщелачивание кремния рассматривалось для общего понимания устойчивости боросиликатной матрицы. Скорость выщелачивания данного элемента из закаленного стекла состава № 13 на первые сутки составляет 1.1·10<sup>-5</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут). Степень выщелачивания кремния за 91 сут не превышает 4.4%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы синтезированы 15 составов боросиликатных стекол разных составов, отличающихся соотношением суммарной массовой доли оксидов натрия и бора, стеклофритты и имитатора ВАО. Выбор составов осуществлялся с использованием симплекс-планирования с применением модели четвертого порядка. Исследованы фазовый состав стекол и их химическая устойчивость. По результатам исследований построены математические модели, отражающие зависимость свойств стекол от массовой доли стеклофритты, имитатора ВАО и суммарной массовой доли оксидов натрия и бора. В рамках использованной модели определено распределение температур варки исследованных составов. Наиболее высокотемпературная область составов (1150°С) соответствует составам № 13 и № 14, в которых содержание стеклофритты — от 60 до 65%, компонентов ВАО — от 5 до 10 и 30% оксидов натрия и бора. Рентгенодифрактометрическим методом подтверждена рентгеноаморфность изученных стекол. На основании анализа результатов выщелачивания натрия, бора и кремния из закаленных стекол в условиях деионизированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область, которая соответствует следующим диапазонам рассмотренной области составов: массовая доля оксидов натрия и бора — от 25 до 32.5%, массовая доля стеклофритты — от 67.5 до 75%, массовая доля высокоактивных отходов — от 0 до 20%. После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол методом математического симплекс-планирования был выбран химически устойчивый состав боросиликатного стекла — № 13. Область, где наблюдается наиболее высокая химическая устойчивость, совпадает с областью, где температура варки стекол высока: в диапазоне значений от 1100 до 1150°C. Относительно легкоплавкие зоны из серии данного эксперимента с достаточно высокой химической стойкостью наблюдаются в области, где массовая доля оксидов натрия и бора составляет от 25 до 35%, стеклофритты — от 65 до 75%, ВАО — от 0 до 10%. Таким образом, в рамках проведенной работы удалось получить легкоплавкую и химически устойчивую область составов в диапазоне температур от 1100 до 1150°С. Диапазон температур варки исследованных боросиликатных стекол ниже на 100–200°С, чем температура варки стандартных боросиликатных стекол [14, 15], которые используются для включения радиоактивных отходов [4].

Работы в данном направлении будут продолжены с целью подбора оптимальной области составов боросиликатных стекол с пониженной температурой варки, обладающих не только высокой химической, но и термической устойчивостью, а также приемлемыми термовискозиметрическими свойствами в расплавленном состоянии.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют оботсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2003.
- 2. *Сбор,* переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности: НП-019-15. Введ. 2015-25-06. М.: Ростехнадзор России, 2015. 22 с.
- Шайдуллин С. М., Ремизов М. Б. Новый эвакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».
   Т. 10. № 2. М.: ООО МАИК «Наука / Интерпериодика». 2021. С. 183–190.
- 4. *Heimann R. B.* Nuclear Fuel Management and Archaeology: are Ancient Glass Indicator of Long-Term Durability of Man-Made Materials // Glass Technology. 1986. V. 23. № 3. P. 96–101.

- 5. Зедгенидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976.
- Новые идеи в планировании эксперимента / Под ред. В. В. Налимова. М.: Наука, 1989. 336 с.
- 7. *Медведев Г. М., Ремизов М. Б., Дубков С. А.* Исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол // ВРБ. 2004. № 2. С. 15–23.
- Беланова Е. А., Ремизов М. Б., Харлова А. Г., Игнатовский С. С. Поиск области оптимальных составов цезийалюмофосфатных стекол в системе Cs<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O применительно к технологии изготовления ИИИ // Пятая российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озёрск, 10–14 сентября 2012 г. Озёрск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. 130 с. (С. 96–97).
- Беланова Е. А., Ремизов М. Б., Харлова А. Г., Игнатовский С. С. Исследование взаимного влияния оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол // Седьмая российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2012: Тезисы докладов. Димитровград, 15–19 октября 2012 г. 512 с. (С. 197).
- 10. Shaydullin S. M., Belanova E. A., Kozlov P. V., Remizov M. B., Dvoryanchikova E. M. Investig ation of Borosilicate Glasses with Simulated HLW Components and Determination of Their Chemical Durability // Chimical Techno Acta. 2021. V. 8 (1). № 20218105. P. 1–7.
- Шайдуллин С. М., Беланова Е. А., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дворянчикова Е. М. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 10. № 2–2 (759). С. 148–154.
- 12. *Князев А. В.* Основы рентгенофазового анализа: Учебно-методическое пособие. Новгород, 2005. 64 с.
- 13. Программное обеспечение «OLYMPUS Steam» для материаловедения (анализа изображений) на микроскопах Olympus. Версия 2.4.3, 2020.
- Ojovan M. I., Lee W. E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2014. https://doi.org/10.1016/C2012-0-03562-4.
- Cormier L., Ghaleb D., Delaye J.-M., Calas G. // Phys. Rev. B. 61 (2000). P. 14495. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14495

УДК 54-11

### СИНТЕЗ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НУКЛЕАТОРАМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2024 г. Адинаев Х. А.<sup>1, \*</sup>, Кадырова З. Р.<sup>1, \*\*</sup>, Шилова О. А.<sup>2, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан Узбекистан, 100170, Ташкент, ул. М. Улугбека, 77а \*e-mail: xidir72@mail.ru, \*\*e-mail: kad.zulayho@mail.ru <sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 \*\*\* e-mail: olgashilova@bk.ru Поступила в редакцию 03.02.2023

После доработки 16.10.2023 Принята к публикации 28.12.2023

Синтезированы Ce-, Nd- и Er-содержащие стекла на основе двойной системы PbO–SiO<sub>2</sub>. Исследован процесс массовой кристаллизации для получения стеклокристаллических (ситаллы) материалов в результате их термообработки при различных температурах. Разработаны составы ситаллов с указанными нуклеаторами кристаллизации. Установлено, что синтезирован стеклокристаллический материал с улучшенными физико-химическими свойствами при сравнительно низких температурах кристаллизации (750°С).

Ключевые слова: синтез, стекло, стеклокристаллит, свинецсодержащих, массовая кристаллизация, нуклеатор, температура, термообработка, химический состав, гамма цветов.

DOI: 10.31857/S0132665124020066, EDN: QYQQPW

## введение

В настоящее время большое внимание уделяется получению новых видов востребованных стеклокристаллических декоративных и химических стойких изделий, широко используемых в области химической промышленности и строительных материалов. При этом следует отметить, что получение стеклокристаллических материалов (ситаллов) из предварительно синтезированных легкоплавких стекол, во-первых, улучшает эксплуатационно-механические свойства готовых материалов, во-вторых, повышает их химическую стойкость, в-третьих, предотвращает изменение окраски деталей под воздействием атмосферы, в частности дождя, снега, ветра, а также от солнечных лучей и ряда других факторов. В этом плане производство стеклокристаллических материалов со специфическими свойствами для предприятий химической, строительной промышленности имеет актуальное значение.

На основе вышеизложенных была поставлена данная научно-исследовательская работа по получению самоглазурующихся стеклокристаллических материалов с необходимыми технологическими и эстетическими характеристиками на основе доступных сырьевых компонентов и нуклеаторов кристаллизации с низкой температурой образования кристаллических фаз ситаллов.

При этом следует отметить, что выбор системы PbO–SiO<sub>2</sub> объясняется попыткой получения стекольных материалов с достаточными значениями химической стойкости и высокими показателями светового преломления, а также устойчивых к кристаллизации, как отмечается в [1]. Однако, несмотря на токсичность оксида свинца, синтезированные стекла являются нетоксичными благодаря образованию химически стойких нетоксичных минералов в результате процесса варки. Следовательно, для синтеза ситаллов с регулируемым коэффициентом термического расширения на основе данной системы использованы различные нуклеаторы кристаллизации в виде  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  и  $Er_2O_3$ . Введение этих добавок приведет к получению различных цветовых гамм стекол и, в дальнейшем, при термической обработке — к получению стеклокристаллических материалов. Кроме того, в результате введения этих оксидов происходит улучшение технологических и кристаллизационных свойств, в частности прочности и коэффициента линейного термического расширения.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов использованы химические реактивы  $Pb_3O_4$  (свинцовый сурик марки «ч.д.а.», количество основного вещества составляет не менее 99.5 мас.%), SiO<sub>2</sub> (марки «х.ч.», количество основного вещества составляет не менее 97.5 мас.%), оксиды редкоземельных элементов Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (всех марки «ч.д.а.»), а также в качестве нуклеаторов кристаллизации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (марки «х.ч.»).

Кроме этих исходных химических реактивов для проведения экспериментальной работы использованы предварительно синтезированные стекольные опытные образцы на основе свинцосиликатной композиции, содержащие оксиды — Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в различных количествах и стеклокристаллические образцы, полученные массовой кристаллизацией добавки нуклеаторов, — Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, а также WO<sub>3</sub>.

При этом для достижения необходимого результата получения образца стеклокристаллического материала в лабораторных условиях использован метод многостадийной кристаллизации при интервале температур  $550-750^{\circ}$ C через каждые  $50^{\circ}$ C с введением в состав стекольной шихты оксидов —  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ в количествах 1–3, 6, 9 мас.%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе использованных исходных компонентов приготовлены составы шихт для получения стекольных образцов. Для этой цели, согласно [2–4], проводили плавление и варку опытных стекольных шихт в лабораторной электрической печи сопротивления в корундовых тиглях вместимостью 200 мл. Максимальная температура варки стекла составляла 1360–1400°С, с изотермической выдержкой 1 ч [5–8].

Далее проводились экспериментальные исследования для синтеза стеклокристаллических материалов на основе синтезированных стекол, содержащие оксиды редкоземельных элементов — церия, неодима и эрбия, с нуклеаторами  $Cr_2O_3$ , TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> процессом многостадийной массовой кристаллизации при различных температурах термообработки (550–750°C).

Химический состав стекла, мас.%			Количественное содержание нуклеаторов кристаллизации, мас.%				
PbO	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>3</sub>		
77.65	$1.45 - Ce_2O_3$	20.90	$1.00 - Cr_2O_3$	_	_		
77.65	$1.45 - Ce_2O_3$	20.90	_	_	$1.00-9.00 - WO_3$		
77.62	$1.48 - Md_2O_3$	20.90	_	$2.00 - \text{TiO}_2$	—		
77.62	$1.48 - Md_2O_3$	20.90	_	_	$1.00-9.00 - WO_3$		
77.47	$1.68 - Er_2O_3$	20.85	_	$3.00 - ZrO_2$	_		
77.47	$1.68 - Er_2O_3$	20.85		_	$1.00-9.00 - WO_3$		

Таблица 1. Химический состав стекол с добавками нуклеаторов кристаллизации

Результаты наблюдения процессов кристаллизации стекольных образцов определяли как визуально, так и под поляризационным микроскопом в проходящем свете, с использованием полированных шлифов.

При этом следует отметить, что для определения верхней и нижней границы кристаллизации исследуемых стекольных образцов использован классический метод стекольной технологии, согласно чему образцы стекол были подвергнуты термической обработке в различных режимах температуры и времени [9–15].

Для получения стеклокристаллических материалов опытные образцы синтезированных стекол помещали в корундовые лодочки, затем загружались в силитовую печь, где в период выдержки в течение 1—4 ч поддерживалась заданная температура. Затем образцы извлекались из печи и подвергались резкому охлаждению при комнатной температуре. Химические составы стекол с добавками нуклеаторов кристаллизации приведены в табл. 1.

Для исследования процесса массовой кристаллизации синтезированных стекольных образцов проводили кристаллизацию трех опытных образцов параллельно. Для этого исследуемые образцы выдерживали в интервале температур 500–700°С с увеличением температуры на 50°С, с выдержкой каждого состава от одного до четырех часов. При этом следует отметить, что увеличение времени термообработки способствует интенсификации кристаллизационного процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты наблюдения процессов кристаллизации стекольных образцов представлены как визуально, так и под поляризационным микроскопом в проходящем свете.

На основе результатов визуального осмотра в термообработанных образцах стекла фиксировали следующие различные степени их кристаллизации:

полное отсутствие кристаллов или отсутствие признаков кристаллизации (условное обозначение);

поверхностная кристаллизация в виде разобщенных участков или поверхностная кристаллизация в виде разобщенной кристаллической пленки толщиной 0.1 мм (условное обозначение);

поверхностная кристаллизация в виде кристаллической пленки толщиной более 0.1 мм (условное обозначение);

Состав стекольных образцов	Степень кристаллизации при температурах, °C время выдержки 1 час.							
$(PbO+SiO_2)$	500	550	600	650	700	750		
СК-1 (с добавкой 1.45 мас.% Се <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )			38888888					
СК-2 (с добавкой 1.48 мас.% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			38888888					
СК-3 (с добавкой 1.68 мас.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			38888888					

Таблица 2. Результаты кристаллизации	и опытных стекольных образцов
--------------------------------------	-------------------------------

поверхностная кристаллизация в виде сплошной толстой корки с частичным распространением кристаллов вглубь образца или поверхностная кристаллизация в виде кристаллической корки толщиной 0.5 мм (условное обозначение);

распространение кристаллизации по всему объему образца. Кристаллическая фаза составляет 50–60%, или отмечается поверхностная кристаллизация в виде поверхностной корки с единичными кристалликами в основной массе стекла (условное обозначение);

условно полная кристаллизация образца. Наличие кристаллической фазы 60– 100%, или полная кристаллизация по всему объему стекла (условное обозначение).

Результаты наблюдения процессов кристаллизации термообработанных стекольных образцов под поляризационным микроскопом МИН-8 в проходящем свете оценены по шестибальной температурной шкале (табл. 2), в которой приведены результаты кристаллизации исследуемых составов стекол с 1%-ной добавкой от массы состава —  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  и выдержкой в течение 1 ч, так как дальнейшее увеличение времени выдержки не влияет на процесс кристаллизации.

Полученные результаты визуального и оптического метода процесса кристаллизации стекольных образцов (СК-1, СК-2, СК-3) на основе оксидов  $Pb_3O_4$ , SiO<sub>2</sub> и с различными количествами добавок оксидов редкоземельных элементов  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  приведены в табл. 2, где полученные результаты свидетельствуют об идентичном характере кристаллизации стекол, содержащих оксиды церия, неодима и эрбия. Во всех случаях признаки кристаллизации начинаются при температуре 575±25°С, а полная кристаллизация наступает при температуре 750°С. Следует отметить, что использованные нуклеаторы и цветовые оттенки несущественно влияют на процесс кристаллизации.

Кристаллизационная способность стекольных материалов в свете полученных данных зависит от множества факторов. В числе основных факторов необходимо отметить химический состав стекла, вид и количество нуклеатора, температурный режим термообработки и др.

При этом следует отметить, что состав и структура ряда синтезированных стекольных образцов идентичны, однако разница в том у них изменяются только цветовые оттенки в зависимости от вида добавляемых оксидов. Кроме того, количество добавляемых оксидов редкоземельных элементов составляет максимально 1 мас.%.

Полученные результаты термообработки исследуемых опытных стекольных образцов в процессе массовой кристаллизации приведены в табл. 3.

Наименование соста- вов (мас.%) и цветов стекольных образцов	Условия термообработки, Т°С, и время, т	Внешний вид после термообработки
	500°С — 1 ч	Светло-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	750°С — 2 ч	Бордовый, размягчение — 100%, стекло
	500°С, 550°С — 1 ч	Светло-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	550°С — 1 ч, 600°С — 4 ч	Коричневый, размягчение — 50%, поверхност- ная кристаллизация (начало)
$\begin{array}{c} \mathbf{CKH-1} \\ \mathbf{Pb}_{3}\mathbf{O}_{4} + \mathbf{SiO}_{2} + \mathbf{Ce}_{2}\mathbf{O}_{3} \end{array}$	550°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Темно-синий, размягчение — 50%, поверх- ностная кристаллизация
(с добавкой 1 мас.% Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> ), светло-коричневый	550°, 600°С — 1ч	Темно-синий, начало размягчения, поверх- ностная кристаллизация в виде небольших разобщенных участков
	550°С, 600°С, 650°С — 1 ч	Темно-синий, размягчение — 25%, поверх- ностная кристаллизация в виде сплошной тон- кой пленки
	550°С, 600°С, 650°С, 700°С — 1 ч	Темно-синий, размягчение — 50%, поверх- ностная кристаллизация в виде сплошной толстой корки с частичным распространением кристаллов в глубь образца
<b>СКН-2</b> Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с добавкой 2 мас.% TiO <sub>2</sub> ), светло-зеленый	500°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Болотный, размягченный, поверхностная кри- сталлизация в виде тонкой пленки
СКН-3 $Pb_3O_4 + SiO_2 + Er_2O_3$ (с добавкой 3 мас.% ZrO <sub>2</sub> ), светло-розовый	500°С — 2 ч 675°С — 1 ч	Цвет охра, размягчение — 50%, поверхностная кристаллизация в виде тонкой пленки

Таблица 3. Результаты процесса массовой кристаллизации при термообработке Ce-, Ndи Er-содержащих стекол при различных температурах и выдержках

На основе стекол системы PbO– $TR_2O_3$ –SiO<sub>2</sub> разработаны компонентные составы стеклокристаллических материалов — ситаллов с нуклеаторами кристаллизации. Для этого в качестве нуклеаторов подобраны следующие оксиды:  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и WO<sub>3</sub>.

На основе проведенных исследований установлено, что процесс многостадийной кристаллизации стекольных образцов с нуклеаторами —  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ приводит лишь к поверхностной кристаллизации. Поэтому для интенсификации процессов кристаллизации в составы опытных стекольных шихт вводили нуклеатор кристаллизации, в данном случае оксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) в количестве от 1 до 9 мас.%, что согласуется и с литературными данными [1].

Полученные результаты массовой кристаллизации путем термообработки стеклокристаллических образцов десяти составов с различным содержанием WO<sub>3</sub> приведены в табл. 4.

Анализ полученных результатов (табл. 4) свидетельствует, во-первых, о пригодности WO<sub>3</sub> для синтеза прозрачных стекол при получении ситаллов данных **Таблица 4.** Результаты процесса массовой кристаллизации при термообработке Ce-, Ndи Er-содержащих стекол при различных температурах и выдержках, с добавкой WO<sub>3</sub>

Наименование соста- вов (мас.%) и цветов стекольных образцов с добавками	Условия термо- обработки, Т°С и время, т	Внешний вид после термообработки
	500°С — 1 ч	Темно-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	500°С — 2 ч	Темно-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	500°С, 550°С — 1 ч	Темно-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	500°С, 600°С — 2 ч	Коричневый, не размягченный, кристаллиза- ция по поверхности и по объему
CKHW-1 Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500°С — 2 ч, 700°С — 1 ч	Светло-коричневый, размягченный, кристал- лизация по поверхности и по объему
(1 мас.% WO <sub>3</sub> ), темно- коричневый	400°С, 600°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Розовый, размягчения, кристаллизация в виде корки и небольших разобщенных участков
	500°С, 550°С, 600°С — 1 ч	Густо-желтый, начало размягчения, кристалли- зация в виде небольших разобщенных участков
	500°С, 550°С, 600°С, 650°С — 1 ч	Желтый, размягчение 25%, кристаллизация в виде небольших участков
	500°С, 550°С, 600°С, 650°С, 700°С — 1 ч	Желтый, размягчение 50%, кристаллизация с частичным распространением кристаллов вглубь образца
	400°С — 2 ч	Светло-желтый, не размягченный, отсутствие признаков кристаллизации
	500°С — 1 ч	Темно-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
	400°С, 500°С — 2 ч	Светло-желтый, не размягченный, отсутствие признаков кристаллизации
	500°С, 550°С — 1 ч	Темно-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации
$\begin{array}{l} \text{CKHW-2} \\ \text{Pb}_{3}\text{O}_{4} + \text{SiO}_{2} + \text{Ce}_{2}\text{O}_{3} \end{array}$	500°С, 550°С, 600°С — 1 ч	Темно-желтый, начало размягчения, кри- сталлизация в виде небольших разобщенных участков
(2 мас.% WO <sub>3</sub> ), темно-коричневый	400°С, 500°С, 600°С — 2 ч	Светло-желтый, не размягченный, кристалли- зация в виде небольших разобщенных участков
	400°С, 500°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Светло-желтый болотистый, начало размягче- ния, кристаллизация с частичным распростра- нением кристаллов вглубь образца
	500°С, 550°С, 600°С, 650°С — 1 ч	Желтый, размягчение — 25%, кристаллизация объемная
	500°С, 550°С, 600°С, 650°С, 700°С — 1 ч	Желтый, размягчение — 50%, кристаллизация в виде сплошной толстой корки с частичным распространением кристаллов вглубь образца

Таблица 4. Продолжение

	500°C — 2 ч	Синий, не размягченный, отсутствие призна-ков кристаллизации
CKHW-3	500°С, 600°С — 2 ч	Синий, не размягченный, кристаллизация в виде небольших разобщенных участков
Рb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 мас.% WO <sub>3</sub> ), синий	500°С — 2 ч, 700°С — 1 ч	Светло-синий, размягченный, кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки
	400°С, 600°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Болотный, размягчения, поверхностная кри- сталлизация в виде пленки
	400°С — 2 ч	Светло-зеленый, не размягченный, отсутствие признаков кристаллизации
CKHW-4	400°С, 500°С — 2 ч	Светло-зеленый, не размягченный, отсутствие признаков кристаллизации
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 мас.% WO <sub>3</sub> ), зеленый	400°С, 500°С, 600°С — 2 ч	Светло-зеленый, начало размягчения, кри- сталлизация в виде небольших разобщенных участков
	400°С, 500°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Светло-желтый болотистый, начало размягче- ния, кристаллизация в виде тонкой пленки
СКНW-5 Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 мас.% WO <sub>3</sub> ) синий	600°С — 1 ч	Синий, не размягченный, образец кристаллизованный
$\overline{\text{CKHW-6}}_{\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + \text{Er}_2\text{O}_3}$	500°С — 1 ч, 600°С — 4 ч	Охра, размягчение — 50%, кристаллизация (начало)
(1 мас.% WO <sub>3</sub> ) золотисто-розовый	750°С — 2 ч	Охра, размягчение — 100%, кристаллизация
СКНW-7 Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 мас.% WO <sub>3</sub> ) золотисто-розовый	500°С — 1 ч, 600°С — 4 ч	Охра, размягчение — 25%, кристаллизация в виде небольших разобщенных участков
	500°С — 2 ч	Золотисто-розовый, нет размягчения, отсут- ствие признаков кристаллизации
	650°С — 6 ч	Светлая охра, начало размягчения, кристалли- зация в виде разобщенных участков
	500°С, 600°С — 2 ч	Золотисто-розовый, нет размягчения, кри- сталлизация в виде небольших разобщенных участков
CKHW-8 $Pb_3O_4 + SiO_2 + Er_2O_3$ (3 Mac % WO	500°С — 1 ч, 600°С — 6 ч	Цвет охры, начало размягчения, кристаллиза- ция объемная
золотисто-розовый	500°С — 2 ч, 700°С — 1 ч	Светло-розовый, размягчения, кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки
	400°С, 600°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Светлая охра, размягчение — 50%, кристалли- зация в виде небольших разобщенных участков
	550°С, 625°С, 675°С — 2 ч	Цвет охры, начало размягчения, кристаллиза- ция в виде небольших разобщенных участков
	550°С, 625°С, 700°С — 2 ч	Цвет охры, начало размягчения, кристаллиза- ция в виде разобщенных участков

	400°С — 2 ч	Светло-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации		
	400°С, 500°С — 2 ч	Светло-коричневый, не размягченный, отсут- ствие признаков кристаллизации		
	650°С — 6 ч	Светло-желтая, начало размягчения, поверх- ностная кристаллизация в виде тонкой пленки		
CKHW-9 Ph $O_{+}$ + SiO_{+} + Fr $O_{-}$	675°С — 2 ч	Светлая охра, начало размягчения, поверх- ностная кристаллизация		
Р0 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + SIO <sub>2</sub> + Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 мас.% WO <sub>3</sub> ) светло-коричневый	700°С — 6 ч	Охра, начало размягчения, поверхностная кри- сталлизация в виде пленки		
	500°С — 1 ч, 600°С — 6 ч	Охра, не размягченная, отдельные полосы кристаллизации		
	400°С, 500°С, 600°С — 2 ч	Коричневый, не размягченный, кристаллиза- ция в виде сплошной тонкой пленки		
	400°С, 500°С — 2 ч, 675°С — 1 ч	Светло-желтый, не размягченный, Поверх- ностная кристаллизация		
	650°С — 6 ч	Молочный, размягченный, закристаллизованный		
<b>CIVINI</b> 10	675°С — 2 ч	Молочный, размягченный, закристаллизованный		
CKHW-10 $Pb_3O_4 + SiO_2 + Er_2O_3$ (9 Mac % WO)	700°С — 6 ч	Молочный, размягченный, закристаллизованный		
молочный	750°С — 2 ч	Светло-желтый, размягчение — 50%, объемная кристаллизация		
	500°С — 1 ч, 600°С — 6 ч	Охра, нет размягчения, объемная кристаллизация		

Таблица 4. Окончание

составов. Во-вторых, установлено, что наиболее оптимальным значением количества добавки  $WO_3$  в шихту для улучшения процесса кристаллизации является от 1 до 9 мас.%. В-третьих, для получения материала с объемной кристаллизацией необходима температура от 600 до 750°С. Следует отметить, что при температуре 750°С образец размягчается и размер закристаллизованного слоя увеличивается в результате термической деформации.

Приведенные сравнительные результаты определения физико-химических свойств закристаллизованных стеклокристаллических материалов — ситаллов (табл. 5) свидетельствуют об изменении физико-химических свойств при переходе из состояния стека в состояние ситалла соответствующего состава. Так, предел прочности при сжатии образцов при переходе в состояние ситалла изменяется в положительную сторону, увеличиваясь примерно в 3–4 раза. Таким же образом изменяются и другие параметры синтезированных ситаллов, в частности химическая устойчивость, предел прочности при сжатии и изгибе, кристаллизационная способность, коэффициент линейного термического расширения (КТЛР) и плотность.

		Обра	азцы стек	ол и сита	ллов		
	CK	H-1	CKH-2		CKH-3		
Показатели	-	с до- бав- кой WO <sub>3</sub>	-	с до- бав- кой WO <sub>3</sub>	-	с до- бав- кой WO <sub>3</sub>	Погреш- ность
	Стекло	Ситалл	Стекло	Ситалл	Стекло	Ситалл	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,02	6,32	6,04	6,32	6,05	6,34	±0,01
КТЛР, α·10 <sup>-7</sup> град <sup>-1</sup>	81	72	82	74	83	75	±0,10
Кристаллизационная способность, °С: нижний предел, верхний предел	550 750	550 750	550 750	550 750	550 750	550 750	$_{\pm 5,0}^{\pm 5,0}$
Предел прочности при изгибе, МПа	30-35	60-70	30-36	64-70	30-38	65-75	±0,10
Предел прочности при сжатии, МПа	150-200	510-600	150-210	520- 600	150-220	530- 600	±0,10
Химическая устойчивость,% в дис. H <sub>2</sub> O (pH=7,0) в CH <sub>3</sub> COOH (pH=4,3) в NaOH (pH=9,3)	98,50 97,20 96,55	99,60 99,05 99,15	98,65 97,55 97,05	99,70 99,10 99,25	98,75 97,75 97,40	99,80 99,15 99,30	$\pm 0,01 \\ \pm 0,01 \\ \pm 0,01$

Та	блица 🗄	5. (	Физико-х	имические	свойства	синтези	рованных	стекол и	ситалло
1a	олица .	y. v	ФИЗИКО-Х	имические	своиства	синтези	рованных	стекол и	Сигалл

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований процесса термообработки Ce-, Ndи Er-содержащих стекол в результате массовой кристаллизации установлено, что кристаллизация стекол состава  $Pb_{0,9875}TR_{0,025}Si_{0,9875}O_3 + 1-3$  мас.%  $Me_2O_3$  и  $MeO_2$ (где TR-  $-Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ;  $Me^{3+} - Cr^{3+}$ ;  $Me^{4+} - Ti^{4+}$  и  $Zr^{4+}$ ) при температурах 500 и 550°C не приводит к изменению аморфной структуры стекольного образца, т.е. стекольный образец не размягчается и признаки кристаллизации отсутствуют. Показано, что при увеличении температуры до значений 600–675°C начинается частичное размягчение и расплавление поверхности образцов, а при температуре 750°C происходит полная кристаллизация в синтезированных стекольных образцах.

Таким образом, на основании комплексного исследования процессов термообработки, физико-химических свойств и структурных особенностей продуктов кристаллизации синтезированных церий-, неодим- и эрбийсодержащих стекол разработаны оптимальные режимы процесса кристаллизации. Установлено, что с введением оксида вольфрама в количестве от 1 до 9 мас.% достигается необходимая кристаллизация стекольных образцов. Кроме того, можно отметить, что при реализации процесса кристаллизации можно получить самоглазурирующиеся ситаллы со специфическим блеском и окраской, а также с высокими эстетическими характеристиками. Установлено, что оптимальным режимом процесса кристаллизации стекольных образцов является диапазон температур от 600 до 750°С с выдержкой по времени соответственно от 1 до 4 ч.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
- 2. Исматов А. А., Исматов К. Ю., Адинаев Х. А. Получение, свойства и применение стекол на основе системы PbO-SiO<sub>2</sub> // Узбекский химический журнал. 2000. № 1. С. 8–10.
- 3. *Адинаев Х. А.* Разработка состава цветных стеклокристаллических материалов для декоративных композиций // Universum: технические науки. Электронный научный журнал. Москва. 2017. № 12 (45).
- Akhmadjonov A. A., Kadyrova Z. R., Usmanov K. L. Quartz Sands of the Tamdinskoe Deposit: Promising Raw Material for Glass Production // Glass and Ceramics. 2022. V. 79. P. 257–261.
- 5. *Baino F., Tomalino M., Tulyaganov D.* Ceramics, Glass and Glass-Ceramics // Springer Nature Switzerland AG. 2021. 348 p.
- 6. *Гулоян Ю. А.* Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-ИКС, 2008. 736 с.
- 7. Бабаев З. К., Ибрагимов Д. У., Каримов Ш. Х., Кенжаев Ф. Д., Ядгоров А. М. Состояние и развитие стекольной отрасли Узбекистана // Химическая технология. 2018. № 2 (47). С. 150–154.
- Hülsenberg D., Harnisch A., Bismarck A. Microstructuring of Glasses // Publisher: Springer, Berlin-Heidelberg. 2009. 326 c.
- Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов // Меж. конф. М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 1997. 218 с.
- 10. *Kadyrova Z. R., Tuganova S. K., Eminov A. A.* High-Temperature Interaction between Calcium and Strontium Titanodisilicates // Glass and Ceramics. 2012. V. 6. P. 413–415.
- 11. Бобкова Н. М., Папко Л. Ф. Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: БГТУ, 2005. 196 с.
- 12. Казьмин О. В., Беломестнова Э. Н., Дити А. А. Химическая технология стекла и ситаллов. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. 170 с.
- Конон М. Ю., Полякова И. Г., Столяр С. В., Анфимова И. Н. Кристаллизация в стеклах системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием SiO<sub>2</sub> // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 658–662.
- Niyazova S. M., Kadyrova Z. R., Usmanov K. L., Eminov A. A., Khomidov F. G. Physicochemical Properties of Andesitic Basalt Mineral Fibers // Glass and Ceramics. 2022. V. 79. P. 107–111.
- 15. Школьников Е. В. Влияние добавок Рb на кинетику и механизм кристаллизации стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Физ. и хим. Стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 16–28.

УДК 544.344.015.032.1.032.4

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ GdAlO<sub>3</sub>-SrO

© 2024 г. Попова В. Ф.<sup>1</sup>, Тугова Е. А.<sup>2</sup>\*

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 <sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН Россия, 194071, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26 \*e-mail: katugova@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 29.02.2024 После доработки 08.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Приводятся результаты исследования разреза GdAlO<sub>3</sub>–SrO, который является одним из внутренних сечений тройной системы  $Gd_2O_3$ –SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В разрезе GdAlO<sub>3</sub>–SrO синтезировано три тройных соединения — Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии. Систематизированы данные о механизме их твердофазного образования. Представлены результаты термической устойчивости перовскитоподобных фаз в системе GdAlO<sub>3</sub>–SrO в широком интервале температур 1100–1800°С на воздухе. Установлен конгруэнтный характер плавления сложных оксидов Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, и определены их температуры плавления.

Ключевые слова: сложные алюминаты, высокотемпературные оксиды, твердофазный синтез, температура плавления.

DOI: 10.31857/S0132665124020071, EDN: QYORVU

### введение

Одним из важных направлений развития современной химии являются синтез и изучение неорганических соединений, которые могут быть основой высокотемпературных керамических материалов, обладающих ценными электрофизическими, оптическими, каталитическими и другими свойствами. В связи с этим матрицы-хозяева на основе сложных алюминатов представляют огромный фундаментальный и практический интерес, поскольку обладают большой химической стабильностью и экологической безопасностью. К числу перспективных материалов для создания высокотемпературной керамики, обладающих ценными физическими свойствами (электрическими, магнитными и т.п.), относятся сложные перовскитоподобные алюминаты  $Ln_2SrAl_2O_7$ ,  $LnSrAlO_4$ ,  $LnSr_2AlO_5$ ,  $LnSrAl_3O_7$ , формирующиеся в системах  $Ln_2O_3$ –SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = P3Э) [1–8].

К настоящему моменту в литературе имеются отрывочные сведения об образовании и термической устойчивости четырех тройных соединений  $Gd_2SrAl_2O_7$ ,  $GdSrAlO_4$ ,  $GdSr_2AlO_5$  и  $GdSrAl_3O_7$ , формирующихся в системе  $Gd_2O_3$ –SrO– $Al_2O_3$ . Наиболее подробно изучено соединение  $Gd_2SrAl_2O_7$  [3, 4, 9–12]. Сложный оксид  $Gd_2SrAl_2O_7$  синтезирован после двухчасовой выдержки при температуре 1400°С [10]. Механизм и кинетика формирования последнего подробно описаны в работе [10]. Соединение является устойчивым от комнатной температуры до температуры плавления, что установлено по отсутствию изменений в составе образцов, подвергнутых изотермическому отжигу. Образование Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> происходит через промежуточное соединение SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Лимитирующая реакция: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Соединение Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: a = 3.7052 Å, c = 19.781Å,  $d_{\rm выч} = 6.94$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\rm изм} = 6.92$  г/см<sup>3</sup>, пр.гр. I4/mmm, структурный тип Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и принадлежит к фазам Руддлесдена — Поппера [13]. Построена диаграмма состояния системы Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [11]. Установлено, что в системе существует одно тройное соединение с мольным отношением GdAlO<sub>3</sub>: SrO = 2 : 1 (Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), температура плавления которого равна 1780°С, характер плавления — конгруэнтный. По данным [6], плавление нанокристаллов Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> фиксируется при 1500°С.

Сведения о других соединениях — GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> и GdSrAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> отрывочны. Соединение GdSrAlO<sub>4</sub> (GdAlO<sub>3</sub>: SrO = 1 : 1) в гомогенном виде получено нагреванием на воздухе стехиометрической смеси оксидов Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карбоната стронция SrCO<sub>3</sub> при 1500°C (3 ч) [14] или, по данным работы [15], при температуре 1400°C (выдержка 15 ч). Механизм образования GdSrAlO<sub>4</sub> подробно рассмотрен в [15]. Промежуточными продуктами взаимодействия компонентов исходной смеси при синтезе GdSrAlO<sub>4</sub> являются алюминаты стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Лимитирующую стадию твердофазного взаимодействия оксидов Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводящую к образованию целевого продукта, можно представить:  $\frac{1}{2}$  Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\frac{1}{4}$  Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = GdSrAlO<sub>4</sub>. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: *a* = 3.695, *c* = 12.36 Å, пр.гр. 14/ mmm, структурный тип K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.



**Рис.** 1: а) схема субсолидусных отношений в разрезе GdAlO<sub>3</sub>–SrO системы GdO<sub>1.5</sub>–SrO–AlO<sub>1.5</sub>. I, II, III — линии, показывающие лимитирующие реакции формирования Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>; б) рентгеновские дифрактограммы соединений Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2:1) [76–0095], GdSrAlO<sub>4</sub> (1:1) [24–1185], GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> (1:2) [70–2197] разреза GdAlO<sub>3</sub>–SrO.

\*Все приведенные на рис. 16 рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов.

\*\*[\*-\*\*\*] — номер записи картотеки базы данных ICDD.

По данным [16], соединение  $GdSr_2AlO_5$  синтезировано обжигом эквимолярной смеси  $SrCO_3$ ,  $Gd_2O_3$  и  $Al_2O_3$  с промежуточным перетиранием при 1400 °C. Согласно [17], оксид  $GdSr_2AlO_5$  получен при 1600 °C в течение 4 ч. По данным авторов [18], монокристаллы  $LnSr_2AlO_5$  (Ln = P3Э) имеют форму вытянутых пластин.

Как известно из литературы [19], в разрезе GdAlO<sub>3</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> тройной системы (рис. 1a) существует еще одно соединение GdSrAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (на рис. 1a отмечено квадратом), полученное из смеси оксидов при нагревании 1650–1700°С. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: a = 7.801, c = 5.132 Å, Z = 2,  $d_{\text{выч}} = 4.694$  г/см<sup>3</sup>, пр.гр. P42<sub>1</sub>m, структурный тип геленита Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>.

В связи с отсутствием данных о термическом поведении перечисленных выше соединений цель настоящего исследования, являющегося продолжением серии работ по изучению фазовых равновесий в системах тугоплавких оксидов [11, 20–23], заключается в определении термической устойчивости сложных перовскито-побных алюминатов, формирующихся в частном разрезе GdAlO<sub>3</sub>–SrO тройной системы Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком интервале температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в системе  $GdAlO_3$ —SrO получены методом твердофазного синтеза. Для приготовления исходных смесей использовались следующие реактивы:  $Gd_2O_3$ (содержание основного компонента — 99.99%), тонкодисперсного  $Al_2O_3$  (содержание основного компонента — 99.99%, размер частиц — 1—15 мкм) и SrCO<sub>3</sub> (квалификация «о.с.ч.»). Термообработку спрессованных под давлением 500 МПа исходных смесей осуществляли ступенчато в интервале температур 1100—1500°С на воздухе. Продолжительность изотермической выдержки варьировали в пределах 0.5-24 ч.

Фазовый состав продуктов обжига устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 (СиК<sub>а</sub>-излучение, Ni-фильтр). Идентификацию фаз осуществляли с использованием комплекса PDWin 4.0 и базы порошковых дифракционных данных PDF2.

Определение температур плавления перовскитоподобных фаз в системе GdAlO<sub>3</sub>–SrO осуществляли методом визуально-термического анализа на высокотемпературном микроскопе (BTM) с иридиевым держателем образца [24]. Исследование проводили на воздухе  $P_{O_2} = 0.21 \cdot 10^5 \Pi a$ . Погрешность определения температуры не превышала 15°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа образцов, полученных термической обработкой исходной смеси при 1300°С и 1400°С в течение 5 ч. Согласно приведенным на рис. 2 данным, наряду с образованием  $GdSr_2AlO_5$  фиксируются фазы  $Sr_3Al_2O_6$  и  $Gd_2SrO_4$ , кристаллизующиеся в структурных типах  $Sr_3Ti_2O_7$  и  $CaFe_2O_4$ , имеющих близкое строение [25].

Данные рентгенофазового анализа образцов  $GdSr_2AlO_5$ , полученных термообработкой в интервале температур 1300—1500°С (рис. 16, рис. 2), указывают, что лимитирующей реакцией при формировании этого соединения является реакция



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, иллюстрирующие многостадийность твердофазного синтеза соединения при 1300°C (1) и 1400°C (2) в течение 5 ч на воздухе.



**Рис. 3.** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм GdSrAlO<sub>4</sub>: 1 — до плавления (исходный образец); 2 — после плавления (закалка).

\*Все приведенные на рис. 3 рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам GdSrAlO.

 $\frac{1}{2}$  Gd<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub> +  $\frac{1}{2}$  Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> (линия III). Однородность образца доказывается представленной на рис. 16 рентгеновской дифрактограммой соединения GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> после обжига при 1500°C. Рентгеновские дифрактограммы GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> и соединений типа *Ln*Sr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> (Ln = La — Eu) обнаруживают хорошее соответствие, что свидетельствует о структурном подобии GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> с изотипным по составу алюминатом — EuSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> [18]. GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: *a* = 6.704 Å, *c* = 10.989Å, пр.гр. I4/mcm в структурном типе Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>.

Схема субсолидусных отношений в системе GdAlO<sub>3</sub>–SrO представлена на рис. 1*a*. Согласно рассмотренным выше данным, все три соединения GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получены методом твердофазных химических реакций при 1400–1500°С. Твердофазная реакция в зависимости от стехиометрического состава соединения протекает через образование промежуточных фаз: Gd<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub> и алюминатов стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

На рис. 3 приведена рентгеновская дифрактограмма оксида GdSrAlO<sub>4</sub>, полученного при серии последовательных обжигов на воздухе при 1400°C (1) исходной шихты, соответствующей стехиометрии GdSrAlO<sub>4</sub>, и в дальнейшем подвергнутого термическому воздействию на высокотемпературном микроскопе. Конгруэнтный характер плавления GdSrAlO<sub>4</sub> установлен методом рентгенофазового анализа образца GdSrAlO<sub>4</sub> (2), закаленного от температуры плавления. Температура плавления GdSrAlO<sub>4</sub> составила 1640°C. Соединение GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, как было определено методом визуально-термического анализа с проведением последующего рентгенофазового анализа, плавится конгруэнтно при 1670°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена термическая устойчивость перовскитоподобных фаз в сечении  $GdAlO_3$ —SrO тройной системы  $Gd_2O_3$ —SrO- $Al_2O_3$ . В пседобинарном разрезе установлено три тройных соединения:  $GdSrAlO_4$ ,  $GdSr_2AlO_5$  и  $Gd_2SrAl_2O_7$ . Все три соединения,  $GdSrAlO_4$ ,  $GdSr_2AlO_5$  и  $Gd_2SrAl_2O_7$ . Все три соединения,  $GdSrAlO_4$ ,  $GdSr_2AlO_5$  и  $Gd_2SrAl_2O_7$ , получены методом твердофазных химических реакций при 1400—1500°C. Твердофазная реакция в зависимости от стехиометрического состава соединения протекает через образование промежуточных фаз:  $Gd_2SrO_4$  и алюминатов стронция  $SrAl_2O_4$  и  $Sr_3Al_2O_6$ .

Все три соединения GdSrAlO<sub>4</sub>, GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> устойчивы до температур конгруэнтного плавления, что установлено методом РФА-образцов, закаленных от температуры плавления. Температуры плавления существующих в системе GdAlO<sub>3</sub>–SrO перовскитоподобных фаз соответственно равны 1640, 1670 и 1780°С. Изоструктурные неодимсодержащие фазы NdSrAlO<sub>4</sub>, NdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> и Nd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> плавятся при более высоких температурах: 1740, 1680 и 1825°С [21, 26] соответственно. Таким образом, можно отметить тенденцию к снижению температур плавления соединений, формирующихся в разрезах  $LnAlO_3$ –SrO (Ln = Nd, Gd), при переходе от Nd к Gd.

Работа выполнена в рамках темы «Материалы нового поколения для инновационного развития энергетики № 1023032900322-9-1.4.3» госзадания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В. В. Гусарову за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bao A., Tao C., Yang H. Luminescent properties of nanoparticles LaSrAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE = Eu, Tb) via the citrate sol-gel method // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2008. V. 19. P. 476–481.
- Zhang C., Yi L., Chen X. Improvement of microwave dielectric characteristics in SrNdAlO<sub>4</sub> ceramics by Ca-substitution // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 6077–6082.
- Yuan J., Dong S., Jiang J., Deng L., Cao X. High-temperature corrosion behaviour of plasma sprayed Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coatings by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 700–1200 °C // Corrosion Science. 2022. V. 197. P. 110032.
- Yuan F., Liao W., Huang Y., Zhang L., Sun S., Wang Y., Lin Z., Wang G., Zhan G. A new 1µm laser crystal Nd: Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: growth, thermal, spectral and lasing properties // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51 (12). P. 125307.
- Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W., Clarke D. R. Anisotropic elastic and thermal properties of the double perovskite slab-rock salt layer Ln<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd or Dy) natural superlattice structure // Acta Materialia. 2012. V. 60. P. 3380–3392.
- Chahar S., Devi R., Dalal M., Bala M., Dalal J., Boora P., Taxak V. B., Lather R., Khatkar S. P. Color tunable nanocrystalline SrGd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor for solid state lighting // Ceramics International. 2019. V. 45. Is. 1. P. 606–613.
- García C. R., Oliva J., Díaz-Torres L. A. Photocatalytic activity of LaSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>: Eu ceramic powders // Photochem Photobiol. 2015. V. 91. P. 505–509.
- Li A. H., Ionescu M., Wang X. L., Dou S. X., Wang H. RESrAIO<sub>4</sub> (RE = Nd and La): a new type of perovskite ceramic substrate for Bi–Sr–Ca–Cu–O superconducting thick films // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 333. Is. 1–2. P. 179–183.
- Fava J., Le Flem G. Les phases SrLa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et SrGd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Mat. Res. Bull. 1975. V. 10. № 1. P. 75–80.
- Зверева И. А., Попова В. Ф., Миссюль А. Б., Тойкка А. М., Гусаров В. В. Кинетика образования фаз Руддлесдена Поппера. III. Механизм формирования Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 724–728. [Zvereva I. A., Popova V. F., Missyul A. B., Toikka A. M., Gusarov V. V. Kinetics of Ruddlesden-Popper phase formation: III. Mechanism of Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation // Russian Journal of General Chemistry. 2003. 73(5). P. 684–688.]
- Зверева И. А., Попова В. Ф., Тугова Е. А., Пылкина Н. С., Гусаров В. В. Фазовые равновесия в системе Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1112–1116. [Zvereva I. A., Pylkina N. S., Popova V. F., Tugova E. A., Gusarov V. V. Phase equilibria in the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 6. P. 808–811.]
- 12. Feng J., Wan Ch., Xiao B., Zhou R., Pan W., Clarke D. R. Calculation of the thermal conductivity of L<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (L=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 024302.
- Ruddlesden S. N., Popper P. The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. № 1. P. 54–55.
- Fava J., Oudalov Y. P., Reau J.-M., Le Flem G., Hagenmuller P. Sur une nouvelle famille d'alluminates double de strontium ou d'europium divalent et de terres rares // Compt. Rend. 1972. V. C274. № 22. P. 1837–1839.

- Tugova E. A. New DySrAlO<sub>4</sub> compound synthesis and formation process correlations for LnSrAlO<sub>4</sub> (Ln = Nd, Gd, Dy) series // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2016. № 29 (5). P. 450–456.
- Drofenik M., Zupan J., Kolar D., Volavšek B. Magnetic and crystallographic investigations of some rare earth ferrite compounds // Zeitschrift f
  ür Naturforschung B. 1974. V. 29. № 5–6. P. 318–319.
- Honga W. T., Yanga H. K., Jeong J. H. Fine yellow GdSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor for white LEDs prepared by high energy ball milling process // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 4594–4599.
- 18. Drofenik M., Golič L. Refinement of the Sr<sub>2</sub>EuFeO<sub>5</sub> and Sr<sub>2</sub>EuAlO<sub>5</sub> structures // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. № 5. P. 1059–1062.
- 19. Исматов А. А. Рентгеновский анализ алюминатов, содержащих редкоземельные элементы // Ж. структ. химии. 1968. Т. 9. № 6. С. 1099–1100. [Ismatov A. A. X-ray analysis of aluminates containing rare earth elements // Zh. str. chemistry. 1968. V. 9. N. 6. P. 1099–1100. In Russian.]
- 20. Zvereva I. A., Tugova E.A., Popova V. F., Silyukov O. I., Minich I. A. The impact of Nd<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup> substitution on the cation distribution and phase diagram in the La<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Nd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system // Chimica Techno Acta. 2018. V. 5. № 1. P. 80–85.
- Е. А. Тугова. Фазовые трансформации в системе Nd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> –Nd<sub>2</sub>SrFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // ЖНХ.
   2022. Т. 67. № 6. С. Рр. 809–816. [Tugova E. A. Phase Transformations in the Nd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>– Nd<sub>2</sub>SrFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67. № 6. Р. 874–880.]
- 22. Попова В. Ф., Тугова Е. А. Термическая устойчивость сложных алюминатов в системе La<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ho<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // ЖНХ. 2023. Т. 68. № 10. С. 1485–1490. [*Popova V. F., Tugova E. A.* Thermal stability of complex aluminates in the La<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ho<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V.68. № 10. Р. 1482–1486.]
- Bechta S. V., Krushinov E. V., Almjashev V. I., Vitol S. A., Mezentseva L. P., Petrov Yu.B., Lopukh D. B., Khabensky V. B., Barrachin M., Hellmann S., Froment K., Fischer M., Tromm W., Bottomley D., Defoort F., Gusarov V. V. Phase diagram of the UO<sub>2</sub>-FeO<sub>1+x</sub> system // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. № 1. P. 46–52.
- 24. *Торопов Н. А., Келер Э. К., Леонов А. И. и др.* Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46. *Тогороv N. А., Koehler E. K., Leonov A. I. et al.* // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. 1962. № 3. Р. 46. In Russian.
- 25. Киселева Н. Н., Столяренко А. В., Рязанов В. В., Сенько О. В., Докукин А. А. Прогнозирование новых соединений состава А<sup>3+</sup>В<sup>3+</sup>С<sup>2+</sup>О<sub>4</sub> // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 8. С. 1068–1077. [*Kiseleva N. N., Stolyarenko A. V., Ryazanov V. V., Sen'ko O. V., Dokukin A. A.* Prediction of new А<sup>3+</sup>В<sup>3+</sup>С<sup>2+</sup>О<sub>4</sub> compounds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. № 8. P. 1058–1066.]
- 26. Удалов Ю. П., Сальмон Р., Бондарь И. А. Система SrO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 2. С. 541–546. [*Udalov Y., Salmon R., Bondar I. A.* SrO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 1976. V. 21. P. 541–546.]

УДК 546, 548

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МАТТЕУЧИТА NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O И α–NaHSO<sub>4</sub>

© 2024 г. Шаблинский А. П.<sup>1</sup>, Дмитриева Н. В.<sup>1</sup>, Бубнова Р. С.<sup>1</sup>, Филатов С. К.<sup>2</sup>, Кржижановская М. Г.<sup>2</sup>, Уголков В. Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. А.В.Гребенщикова РАН Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 28.02.2024 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Изучено термическое поведение водного сульфата NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и продукта его дегидратации  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub>. Исследования проводились методами терморентгенографии и комплексного термического анализа. По данным трех экспериментов установлены температура, характер и последовательность фазовых превращений: NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>(30÷50°C)</sup>  $\rightarrow \alpha$ -NaHSO<sub>4</sub><sup>(140+180°C)</sup>  $\rightarrow Na_2S_2O_7 + Na_3H(SO_4)_2$ . С повышением температуры в структуре NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O происходят шарнирные деформации на уровне цепочки из полиэдров NaO<sub>3</sub>(OH) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Анизотропия термического расширения составляет  $\alpha_{max}/\alpha_{min} = 1.9$  для NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и  $\alpha_{max}/\alpha_{min} = 1.3$  для NaHSO<sub>4</sub>.

Ключевые слова: сульфаты, термическое расширение, фазовые превращения, терморентгенография.

DOI: 10.31857/S0132665124020081, EDN: QYNGTZ

### введение

Подход от минералов к материалам успешно развивается в настоящее время, так как позволяет избежать затратного метода проб и ошибок при поиске и исследовании соединений [1–4]. Одним из наиболее известных геохимических объектов в мире является вулкан Толбачик, на фумарольных полях которого в настоящее время установлено около 150 новых природных соединений (минералов) [5], среди которых преобладают сульфаты. Одним из недавних примеров полученного таким способом соединения является  $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$  [6]. Аналогичным образом, изучая фазовые превращения синтетических аналогов минералов, можно моделировать происходящие в природе процессы.

Соединение NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе *Cc*, параметры элементарной ячейки a = 7.799 (5), b = 7.790 (4), c = 8.230 (4) Å,  $\beta = 119.95$  (3)°, V = 433.24 (1) Å<sup>3</sup> [7–8], и является синтетическим аналогом минерала маттеучита [9]. Структура состоит из искаженных октаэдров NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, объединенных через вершины в цепочки, вытянутые



Рис. 1. Кристаллическая структура NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (*a*) и NaHSO<sub>4</sub> ( $\delta$ ).

в направлении [101] (рис. 1*a*). Цепочки связаны тетраэдрами SO<sub>4</sub> и водородными связями в трехмерный смешанный каркас.

Соединение  $\alpha$ —NaHSO<sub>4</sub>, согласно [10], кристаллизуется в триклинной сингонии ( $\overline{P}1$ ), параметры элементарной ячейки a = 6.708 (2), b = 6.995 (1), c = 7.114 (1) Å,  $\alpha = 75.53$  (1)°,  $\beta = 84.09$  (2)°,  $\gamma = 87.57$  (2)°, V = 321.4 (1) Å<sup>3</sup>. Структура состоит из тетраэдров [SO<sub>3</sub>OH]-и полиэдров натрия NaO<sub>8</sub> и NaO<sub>7</sub>, связанных между собой по граням и вершинам (рис. 1 $\delta$ ). Объединенные полиэдры NaO<sub>8</sub> и NaO<sub>7</sub> образуют слои в плоскости *ab*. Вдоль направления [O11] проходят цепочки из тетраэдров [SO<sub>3</sub>OH]<sup>-</sup>, где H(1) и H(3) имеют заселенность позиций 0.5.

Эксперимент. *Синтез*. Образец NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O был получен из водного раствора серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) (7 мл) и сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 г). В результате синтеза получили крупный монокристалл NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O размером 4 × 2 × 0.5 см<sup>3</sup>.

*Терморентгенография*. Выполнены два терморентгенографических эксперимента. Исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK $\alpha_{1+2}$ , 40 kV, 40 mA, геометрия на отражение, позиционно чувствительный счетчик D-Tex



**Рис. 2.** Дифракционные картины NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, полученные при разных условиях: а  $- t = 4 \div 74^{\circ}$ C, на воздухе; 6  $- t = -180 \div 200^{\circ}$ C, в вакууме. Штриховыми линиями обозначены температуры фазовых превращений.

Ultra) с высокотемпературными камерами «R-300» и «SHT-1500». Диапазон углов дифракции 20 составлял 10÷70°. Образец готовили на медной подложке осаждением из гептановой суспензии. Эксперименты проводились при разных условиях: на воздухе, t = 4÷74°C, средняя скорость нагревания ~0.1°C/мин, шаг ~2°C, время выдержки при одной температуре ~20 мин (рис. 2а); в вакууме, t =  $-180 \div 200$ °C, средняя скорость нагревания ~0.3°C/мин, шаг ~10°C, время выдержки при одной температуре ~17 мин. (рис. 26).

Коэффициенты термического расширения определяли с использованием программного комплекса Theta To Tensor [11].

*Термический анализ.* Исследование проводилось на приборе Netzsch STA 449-F3-Jupiter в керамическом тигле на воздухе, со скоростью нагревания 10°С/ мин в интервале температур 30÷300°С. Образец нанесли на платиновую подложку в виде микрокристаллов размером до 2 мм. Температуру фазовых превращений определяли по пикам кривой ДСК (рис. 3).



Рис. 3. Кривые ДСК и ТГ для  $NaHSO_4 H_2O$ .

**Результаты.** Данные терморентгенографии. При комнатной температуре на дифрактограмме NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O наблюдаются слабые пики неизвестной фазы, что свидетельствует о том, что произошла незначительная дегидратация образца (не более 5%). При нагревании (рис. 2*a*) NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O дегидратирует через двухфазную область в интервале  $31 \div 49^{\circ}$ C с образованием  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub>. При охлаждении того же образца в вакууме до  $-180^{\circ}$ C снова образовался NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Образец частично дегидратировался, что, вероятно, связано с тем, что дегидратация происходила только с поверхности образца. Затем образец нагревался от -180 до  $200^{\circ}$ C и рентгенографировался. В вакууме потеря воды и разложение происходят при меньших температурах. Дегидратация NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O происходит в интервале  $-20 \div 20^{\circ}$ C, а разложение NaHSO<sub>4</sub> — в интервале  $140 \div 180^{\circ}$ C. Продуктами разложения  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub> являются Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [12] с небольшой примесью Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [13], который является аналогом минерала ивсита [14, 15].

Данные термического анализа. На кривой ТГ наблюдается трехступенчатая потеря массы: при 33÷54°С масса уменьшается на 3.5 мас.%, при 54÷168°С на 2.6 мас.%, при 168÷300°С на 6.4 мас.%. Потери массы, в сумме составляющие 12.6 мас.%, связаны с дегидратацией, следовательно, происходит полная дегидратация. На кривой ДСК отмечается четыре интенсивных эндотермических эффекта. При 46°С происходит частичная дегидратация NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O с образованием смеси фаз: 0.7·NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O : 0.3·NaHSO<sub>4</sub>, а при температуре 61°С происходит поверхностное плавление оставшегося NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. При 174°С эта фаза снова начинает дегидратироваться, и на фоне этого процесса при 183°С происходит подплавление NaHSO<sub>4</sub>. При температуре 193°С образец полностью дегидратирует и содержание фазы NaHSO<sub>4</sub> достигает ~100%.

*Термическое расширение*. Термическое расширение NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> не является резко анизотропным. Температурные зависимости параметров аппроксимировали полиномами первой степени в интервалах температур  $-180 \div -10^{\circ}$ C и 4 $\div$ 30°C для NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и 20 $\div$ 130°C и 49 $\div$ 74°C для  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> (табл. 1, рис. 4). Характер расширения у обоих соединений с повышением температуры не изменяется (табл. 2).



**Рис. 4.** Зависимость параметров и объема элементарной ячейки  $NaHSO_4$ : $H_2O$  (a) и  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> (б) от температуры.

Термическое расширение NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O максимально вдоль оси *b*. Причиной такого расширения является то, что вдоль направления малой диагонали *ac* простираются цепочки октаэдров NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, связанные через апикальные вершины. В октаэдре NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> центральный атом Na имеет четыре экваториальные связи с атомами кислорода и две остаточные апикальные связи с молекулами воды. Такую цепочку из полиэдров нельзя считать достаточно прочной, так как полиэдры соединены только остаточной (слабой) химической связью [16–17] (рис. 5). Соответственно с повышением температуры гофрированность цепочек

	NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O ( $t = 5 \div 31^{\circ}$ C)	$NaHSO_4 \cdot H_2O (t = -180 \div -20^{\circ}C)$	NaHSO <sub>4</sub> ( $t = 49 \div 75^{\circ}$ C)	NaHSO <sub>4</sub> ( $t = 20 \div 130^{\circ}$ C)
<i>a(t),</i> Å	$7.810 + 0.206 \cdot 10^{-3}t$	$7.812 \pm 0.198 \cdot 10^{-3}t$	$6.691 + 0.211 \cdot 10^{-3}t$	$6.699 + 0.202 \cdot 10^{-3}t$
$b(t), \text{\AA}$	$7.809 + 0.341 \cdot 10^{-3}t$	$7.808 \pm 0.248 \cdot 10^{-3}t$	$6.979 + 0.295 \cdot 10^{-3}t$	$6.983 + 0.343 \cdot 10^{-3}t$
$c(t), \text{\AA}$	$8.219 + 0.203 \cdot 10^{-3}t$	$8.219 + 0.187 \cdot 10^{-3}t$	$7.103 \pm 0.278 \cdot 10^{-3}t$	$7.110 + 0.251 \cdot 10^{-3}t$
$\alpha(t)$ , °	_	_	$75.519 \pm 0.090 \cdot 10^{-3}t$	$75.557 - 0.220 \cdot 10^{-3}t$
$\beta(t)$ , °	$120.053 - 0.470 \cdot 10^{-3}t$	$120.077 - 0.138 \cdot 10^{-3}t$	$84.055 \pm 0.270 \cdot 10^{-3}t$	$84.071 - 0.410 \cdot 10^{-3}t$
$\gamma(t)$ , °	—	_	$87.696 - 0.670 \cdot 10^{-3}t$	$87.697 - 0.150 \cdot 10^{-3}t$
V(t), Å <sup>3</sup>	$433.926 + 43 \cdot 10^{-3}t$	$433.80 + 35.0 \cdot 10^{-3}t$	$319.430 + 36.0 \cdot 10^{-3}t$	$320.280 + 37 \cdot 10^{-3}t$

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки

**Таблица 2.** Коэффициенты термического расширения вдоль главных осей тензора  $\alpha$  (×10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>) и ориентировка осей тензора относительно координатных осей ( $\mu$ ,°)

	NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		$\alpha$ -NaHSO <sub>4</sub>			NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		$\alpha$ –NaHSO <sub>4</sub>	
t,°C	$-180 \div -20$	5 ÷ 31	$20 \div 30$	$49 \div 75$	t,°C	$-180 \div -20$	5 ÷ 31	$20 \div 30$	49 ÷ 75
$\alpha_{11}$	27(2)	33(1)	28(2)	28(1)	$\alpha_{a}$	25(1)	26(2)	30(3)	31(6)
$\alpha_{22}$	32(1)	44(2)	50(1)	46(3)	$\alpha_{b}$	32(1)	44(2)	49(1)	42(4)
$\alpha_{33}$	23(2)	23(1)	37(3)	39(2)	$\alpha_{c}$	23(7)	25(1)	35(1)	39(3)
$\mu_{a1}$	37	54	24	26	$\alpha_{\alpha}$	_	_	3(1)	1(2)
$\mu_{b2}$	—	_	18	18	$\alpha_{\beta}$	-1.15(5)	-3.95(1)	5(1)	3(5)
$\mu_{c3}$	7	24	29	31	$\alpha_{\gamma}$	—	—	-2(1)	-8(5)

снижается и они распрямляются. На первый взгляд, это должно приводить к максимальному расширению вдоль малой диагонали параллелограмма *ac*, но в октаэдре NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> наибольшие длины связей Na $-O^4$  (2.46 Å) и Na $-O^2$  (2.48 Å) расположены практически вдоль оси *b*. С уменьшением гофрированности цепочки из октаэдров данные связи становятся практически параллельными оси *b*.

В структуре NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O возможно проявление сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре. Известно, что одним из важнейших факторов, определяющих сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства, является наличие водородной связи [18]. Тетраэдр SO<sub>4</sub> образует четыре несимметричные водородные связи с молекулой воды и свободным атомом водорода. Атом свободного водорода близко расположен к тетраэдру SO<sub>4</sub>, а атомы водорода, принадлежащие молекуле воды, находятся на удалении. Атомы S внутри тетраэдров смещаются дальше от атомов свободного водорода, что приводит к образованию нескомпенсированных диполей, ориентированных предпочтительно вдоль малой диагонали параллелограмма *ac* (рис. 6, 7). Таким образом, атомы водорода косвенно влияют на образование спонтанной поляризации в NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [18].

Поскольку водородная связь — непрочная, то с увеличением температуры ее воздействие на тетраэдр  $SO_4$  ослабевает. Таким образом, учитывая ориентировку фигуры тензора термического расширения, предпочтительную ориентировку диполей в кристаллической структуре  $NaHSO_4$ ·H<sub>2</sub>O, можно предположить, что



**Рис. 5.** а) — структура NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в плоскости *ac*; б) — цепочки из октаэдров NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, со-поставленные с фигурой тензора термического расширения.



Рис. 6. Диполь SO<sub>3</sub>OH в NaHSO<sub>4</sub>· $H_2O$ .



**Рис.** 7. Проекции направления диполей в трех плоскостях в  $NaHSO_4$ · $H_2O$ .



**Рис. 8.** Максимальное расширение структуры  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> вдоль осей  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$ .

с понижением температуры можно ожидать увеличения проявления сегнетоэлектрических свойств для данного соединения.

Соединение  $\alpha$ —NaHSO<sub>4</sub> кристаллизуется в триклинной сингонии. Структура максимально расширяется вдоль оси тензора  $\alpha_{22}$ , ось  $\alpha_{33}$  близка по ориентировке к оси *c*, а ось минимального расширения  $\alpha_{11}$  близка к оси *b* (рис. 8).

Максимальное расширение происходит вдоль оси тензора  $\alpha_{22}$ , что, вероятно, связано со статистическим беспорядком атомов водорода, образующих OH-группы. Поскольку тетраэдры SO<sub>4</sub> и октаэдры NaO<sub>6</sub> обычно образуют более длинные связи с OH-группами, статистическое чередование таких связей приблизительно вдоль направления  $\alpha_{22}$ , и увеличение разброса длин данных связей с температурой приводит к максимальному термическому расширению в данном направлении.

В соединении  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub> образование диполей из протонированных тетраэдров SO<sub>3</sub>OH происходит по тому же принципу, что и в структуре NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Но диполи компенсируют воздействие друг друга из-за того, что атомы водорода частично разупорядочены и соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе  $\overline{P1}$ , в результате чего соединение должно проявлять антисегнетоэлектрические свойства.

Интересно отметить сходство кристаллических структур  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub> и фаз, которые образовались при его разложении. Если рассмотреть кристаллическую структуру  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub> (рис. 9а) как состоящую из октаэдрических-тетраэдрических каркасов, то в качестве основы в ней можно выделить структурные единицы — микроблоки, состоящие из октаэдра NaO<sub>6</sub> окруженного связанными с ним по вершинам тетраэдрами SO<sub>4</sub> (рис. 96). Такие структурные единицы (микроблоки) были впервые выделены в [19] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рис. 9в) также полностью состоит из данных структурных единиц, из них же в значительной мере сложена кристаллическая структура ивсита Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 9г). Микроблоки, из которых состоит кристаллическая структура  $\alpha$ –NaHSO<sub>4</sub>, можно рассматривать как производные от микроблоков, выделенных в [19] (рис. 9д).

Некоторые кристаллические структуры, состоящие из  $M(TO_4)_6$  микроблоков, и их полиморфные превращения были рассмотрены нами в [20, 21], в результате чего был установлен родительский микроблок — октаэдр  $MO_6$ , связанный по вершинам с шестью разупорядоченными тетраэдрами  $TO_4$ .



**Рис. 8.** Максимальное расширение структуры  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> вдоль осей  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным терморентгенографии и термического анализа, с повышением температуры в образцах NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub> фазовые превращения происходят в следующей последовательности: NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O  $\rightarrow \alpha$ -NaHSO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Термическое расширение NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O слабо анизотропно, структура максимально расширяется вдоль оси *b*. Это, предположительно, связано с распрямлением цепочек из октаэдров NaO<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Термическое расширение  $NaHSO_4$  максимально происходит вдоль осей тензора  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$ . Вероятно, это связано с атомами водорода с заселенностью позиций 0.5, так как водородные связи совпадают с осями максимального расширения.

Исследования проведены в рамках гранта РНФ 23-77-10066 с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Krivovichev S. V.* Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg. 2008. Berlin, Heidelberg.
- 2. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S. V., Chapuis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // Reports on Progress in Physics. 2020. V. 83. 106501.
- Yakubovich O. V., Khasanova N., Antipov E. V. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications // Minerals. 2020. V. 10. P. 524–554.

- Aksenov S. M., Deyneko D. V. Crystal chemistry and design of new materials with mineralrelated structures: the structure-properties relationship // Herald of the Kola Science Centre of the RAS. 2022. V. 14. P. 7–16.
- Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскурт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. С. 826–843.
- Siidra O. I., Vladimirova V. V., Tsirlin A. A., Chukanov N. V., Ugolkov V. L. Cu<sub>9</sub>O<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, the first copper jxychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior // Inorganic Chemistry. 2020. V. 59. P. 2136–2143.
- Grimvell. S. The Crystal Structure of NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O // Acta Chemical Scandinavica. 1971. V. 25. P. 3213–3219.
- Catti M., Ferraris G., Franchini–Angela M. Hydrogen Bonding in the crystalline State. NaHSO<sub>4</sub> (Mattteuccite), a Pseudo-Symmetric Crystal Structure // Cristalligrafia e structuristica. 1975. V. 109. P. 531–545.
- 9. *Carobbi G., Cipriani C.* Matteuccite: nuovo minerale vesuviano // Rendiconti della Società Mineralogica Italiana. 1952 V. 8. P. 54.
- Werner C., Tojanov S., Worzala H., E. Kemnitz Hydrogensulfate mit fehlgeordneten Wasserstoffatomen Synthese und Struktur von Li[H(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sowie Verfeinerung der Struktur von a-NaHSO<sub>4</sub>// Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1996. V. 622. P. 337–342.
- 11. Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetoToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
- Stahl K., Balic Z. T., da Silva F., Eriksen K. M., Berg R. W., Fehrmann R. The crystal structure determinations and refinements of K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KNaS<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from X-ray powder diffraction and single-crystal data // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1697–1704.
- Catti M., Ferraris G., Ivaldi G. A very short, and asymmetrical, hydrogen bond in the structure of Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and S-OH vs O-H...O correlation // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. P. 525–529.
- 14. Филатов С. К., Карпов Г. А., Шаблинский А. П., Кривовичев С. В., Вергасова Л. П., Антонов А. В. Ивсит Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — новый минерал вулканических эксгаляций из фумарол Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН // Доклады академии наук. Геохимия. 2016. Т. 468 (6). С. 690–693.
- 15. Дмитриева Н. В., Бубнова Р. С., Филатов С. К., Шаблинский А. П., Кржижановская М. Г. Термическое расширение и фазовые переходы в сульфате Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в области низких температур // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 497–500.
- Hawthorne F. C. Toward theoretical mineralogy: A bond-topological approach // American Mineralogist. 2015. V. 100. P. 696–713.
- 17. *Hawthorne F. C., Schindler M.* Understanding the weakly bonded constituents in oxusalt minerals. Zeitschrift für Kristallographie. 2008. V. 223. P. 41–68.
- Nakamura E., Kazuyuki I., Satoshi U., Kohji A., Hirihisa Y. Dielectric properties of lossy KH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crystals // Japanese Journal of Applied Physics. 1981. V. 20. P. 59–62.
- 19. Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–567.
- Shablinskii A. P., Filatov S. K., Biryukov Y. P. Crystal structures inherited from parent hightemperature disordered microblocks: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite) // Physics and Chemistry of Minerals. 2023. V. 50. 30.
- Shablinskii A. P., Filatov S. K., Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Moskaleva S. V., Avdontseva E. Yu., Knyazev A. V., Bubnova R. S. Dobrovolskyite, Na<sub>4</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2021. V. 85. P. 233–241.

УДК 548.3

# Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2024 г. Авдонцева М. С.<sup>*a*, \*, Золотарев А. А.<sup>*a*</sup>, Кривовичев С. В.<sup>*a*, б</sup></sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9 <sup>6</sup>Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН, 184209, Россия, Апатиты, ул. Ферсмана, 14 \*e-mail: m.avdontceva@spbu.ru Поступила в редакцию 26.03.2024 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Кристаллическая структура и термическое поведение нового соединения  $Rb_3SO_4F$  изучены методом рентгеноструктурного анализа *(in situ)* в широком диапазоне температур. Соединение стабильно до температуры 377°С и не претерпевает фазовых переходов в процессе нагрева. Расчет коэффициентов тензора термического расширения показал, что структура расширяется резко анизотропно: максимальное термическое расширение наблюдается в плоскости *ab*, в то время как минимальное параллельно направлению [001], что хорошо коррелируется с изменением длин связи и углов в анионоцентрированном октаэдре FRb<sub>6</sub>.

Ключевые слова: антиперовскиты, термическое поведение, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S0132665124020098, EDN: QYGEGS

### введение

Антиперовскиты, или обратные перовскиты, представляют собой большую группу синтетических и природных неорганических соединений с общей формулой ВХА<sub>3</sub>, где X, B — анионы, а A — катион. В отличие от «прямых» перовскитов, или обычных перовскитов, основной структурной единицей в данном случае являются анион-, а не катион-центрированные октаэдры. В качестве аниона, формирующего октаэдр, обычно выступают F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, реже Br<sup>-</sup> и N<sup>3-</sup>. В «классическом» антиперовските ВХА<sub>3</sub> октаэдры ХА<sub>6</sub> объединяются через общие вершины и формируют трехмерный каркас [ХА<sub>3</sub>], в полостях которого располагаются также анионы В. Однако в современном представлении термин «антиперовскит» применяется более широко и сочленение октаэдров через общие грани и ребра также допустимо, в том числе с формированием цепочек, слоев и островных комплексов анионоцентрированных октаэдров [1].

Интерес к антиперовскитам связан с наличием у этих соединений таких интересных физических свойств, как сверхпроводимость, ионная проводимость, гигантское магнетосопротивление, магнитокалорический эффект, отрицательное термическое расширение и т.д., что определяет перспективы их технологического применения, в том числе для создания твердотельных батарей и топливных элементов [2–4].

Данная работа является продолжением цикла работ, посвященного изучению термического поведения природных и синтетических антиперовскитов [5–9]. Нами был синтезирован новый сульфат рубидия  $Rb_3SO_4F$  с антиперовскитовым типом структуры, который изучался методом рентгеноструктурного анализа (*in situ*) при комнатной и повышенных температурах (77, 177, 277, 377, 477, 577°C). В процессе исследования было проведено уточнение кристаллической структуры, определена термическая устойчивость соединения, рассчитаны коэффициенты термического расширения и проанализировано изменения длин связей при повышении температуры.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез. Для получения  $Rb_3SO_4F$  в качестве реактивов были использованы  $Rb_2SO_4$  (х.ч.) и RbF (х.ч.), которые смешивались в стехиометрическом количестве (0.027 г  $Rb_2SO_4$ , 0.011 г RbF) и тщательно перетирались в агатовой ступке до состояния однородности. Полученный порошок помещался в фарфоровый тигель и прокаливался в муфельной печи при следующем режиме: в течение часа температура поднималась до 700°C, далее образец выдерживался при температуре в течение 6 ч и охлаждался до 25°C в течение 30 ч. Из полученного материала с помощью бинокуляра было отобрано для исследований несколько монокристаллов.

Сингония, пр.гр., Z	тетрагональная, І4/тст, 4			
Температура (°С)	27			
a, c (Å)	7.6347(3), 11.2957(8)			
$\overline{V(\text{\AA}^3)}$	658.41(7)			
$\overline{D_{\rm BHY}}$ , $\Gamma/\rm{cm}^3$	3.747			
Излучение; λ, Å	ΜοΚα			
μ (MM <sup>-1</sup> )	22.487			
F(000)	672.0			
Пределы 2Ө, град	7.214–64.61			
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-11 \le h \le 9, -11 \le k \le 10, -16 \le l \le 16$			
Число отражений измеренных $(N_1), R_{int}/$ независимых с $I \ge 2\sigma(I)$ $(N_2)$	4096, 0.057/ 334			
R <sub>sigma</sub>	0.024			
Количество уточняемых параметров	18			
$\overline{R_1 / wR_2}$ по $N_1$	0.040/0.077			
$\overline{R_1 / wR_2}$ по $N_2$	0.034/0.074			
S	1.056			
$\overline{\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.74, -1.05			

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и экспериментальные параметры для соединения Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F

Атом	Х	у	Z	$U_{\rm eq}, {\rm A}^2$
Rb1	0	0	1/4	0.0219(3)
Rb2	0.19345(7)	0.69345(7)	0	0.0191(3)
S	0	1/2	1/4	0.0132(5)
0	0.1107(4)	0.6107(4)	0.6742(4)	0.0301(10)
F	0	0	0	0.0203(13)

**Таблица 2**. Координаты и изотропные параметры смещения атомов ( $Å^2$ ) Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F.

Рентгеноструктурный анализ в широком диапазоне температур (in situ). Наиболее подходящий монокристалл Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F был помещен в кварцевый капилляр с толщиной стенок 0.01 мм (Hampton research) и изучен на рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy-S (Rigaku Oxford diffraction), оснащенном высокостабильным острофокусным источником изучения PhotonJet-S (Mo $K\alpha$ , 50 кB, 1.0 мA) и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE прямого действия в широком диапазоне температур. Процесс нагрева контролировался с помощью системы Hot Air gas blower (FMB Oxford). Для обработки данных использовался комплекс программ CrysAlisPro, поправка на поглощение вводилась с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK [10]. Решение и уточнение кристаллической структуры Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F для всех представленных температур было выполнено с помощью программного комплекса SHELX [11], инкорпорированного в оболочку Olex2 [12]. Результаты уточнения и кристаллографические характеристики соединения для комнатной температуры представлены в табл. 1, координаты и изотропные параметры смещения атомов — в табл. 2, средние межатомные расстояния в полиздрах представлены в тексте. Визуализация кристаллической структуры Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F выполнена с помощью программы VESTA3 [13].

Расчет коэффициентов тензора термического расширения и дальнейшая их визуализация для всех температур были выполнены с помощью комплекса программ TTT [14].

Также при анализе длин связей была введена поправка на тепловые колебания атомов с использованием следующей формулы [15]:

$$L^{2} = l_{0}^{2} + 3/8\pi^{2} (B_{eq} (A_{2}) - B_{eq} (A_{1})),$$

где L и  $l_0$  — скорректированные и наблюдаемые длины связей между  $A_1$  и  $A_2$  соответственно;  $B_{eq}(A_1)$  и  $B_{eq}(A_2)$  — изотропные тепловые параметры для катиона  $(A_1)$  и аниона  $(A_2)$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F была уточнена до  $R_1 = 0.034$  по 334 независимым рефлексам с  $I > = 2\sigma$  (I) (27°C). Данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии и изоструктурно K<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, а также ряду других каркасных антиперовскитов, относящихся к структурному типу Cs<sub>3</sub>(CoCl<sub>4</sub>)Cl [16, 17]. В кристаллической структуре можно выделить две независимые позиции, заселенные рубидием, а также по одной независимой позиции, заселенной серой, кислородом и фтором соответственно. В основе кристаллической структуры Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F лежит каркас, состоящий из связанных через общие вершины [FRb<sub>6</sub>] октаэдров (<F–Rb> = 2.783 Å). Цепочки октаэдров, формирующие каркас, развернуты относительно друг друга, и согласно общепринятой классификации [18], выведенной для перовскитов, их



**Рис. 1.** Кристаллическая структура Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F в проекции на плоскость (001) (a) и (010) (б). Обозначения на рисунке: атомы рубидия окрашены в розовый цвет, атомы серы — в желтый, атомы кислорода — в красный.

положение может быть представлено как  $a^0a^0c^-$ , что означает одинаковую ориентацию октаэдров в направлении, параллельном [100] и [010], и разворот каждого второго октаэдра в направлении [001]. В полостях анионцентрированного каркаса располагаются тетраэдры SO<sub>4</sub>, которые имеют классические геометрические характеристики, присущие сульфатам (<S–O> = 1.470 Å). Структура упорядочена, и все позиции полностью заселены (рис. 1).

Анализ термического поведения  $Rb_3SO_4F$  показал, что данное соединение не претерпевает фазовых переходов и его кристаллическая структура стабильна при нагревании до температуры 377(10)°С. С увеличением температуры качество кристалла постепенно ухудшается, что отражается в увеличении  $R_{int}$  с 0.056 при 27°С до 0.107 при 377°С. При дальнейшем нагреве (477°С) наблюдается значительное увеличение параметров элементарной ячейки (a = 7.9172, c = 11.393(2) Å, V = 714.16(15) Å<sup>3</sup>), степень индексации падает до 59% и  $R_{int}$  составляет уже 0.21. В температурном диапазоне 577–677°С соединение полностью теряет свою кристалличность.

Зависимости параметров элементарной ячейки Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F от температуры могут быть линейно аппроксимированы с использованием следующих уравнений (x 10<sup>6</sup>°C<sup>-1</sup>): *a* = 7.6191 + 0.04 x 10<sup>-3</sup> *T*, *R*<sup>2</sup> = 0.9955; *c* = 11.2930 + 0.06 x 10<sup>-3</sup> *T*, *R*<sup>2</sup> = 0.9804; *V* = 655.49 + 0.08 x *T*, *R*<sup>2</sup> = 0.9947. Расчет коэффициентов тензора термического расширения показывает, что кристаллическая структура соединения расширяется резко анизотропно ( $\alpha_{\text{макс}}/\alpha_{\text{мин}} = 9.7$  (27°C)) и максимальное термическое расширение наблюдается в плоскости *ab*, в то время как в направлении [001] оно минимально (рис. 2):  $\alpha_{11} = 58.2(2)$ ,  $\alpha_{33} = 6.06(5)$ ,  $\alpha_{V} = 122.4(5)$  (300°C). Это хорошо коррелирует с относительным изменением длин связи и углов, наблюдаемых в кристаллической структуре Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F.

Так, в случае тетраэдров SO<sub>4</sub> относительное приращение длины связи S–O в температурном диапазоне 27–277°C крайне незначительно, укладывается в рамки погрешности и составляет менее 1%. В то же время при дальнейшем увеличении температуры наблюдается постепенное разупорядочение позиции атома кислорода и дальнейший анализ длины связи S–O становится непоказательным. Относительный прирост средней длины связи в полиэдре [FRb<sub>6</sub>] составляет 1.2% (27–377°C), при этом относительное удлинение связи F–Rb1, расположенной параллельно оси *c*, не претерпевает изменений в рамках погрешности



**Рис. 2.** Зависимости параметров элементарной ячейки Rb<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F от температуры и фигуры коэффициентов тензора термического расширения.

 $(\langle F-Rb1 \rangle = 2.823 Å (27°C) и 2.821 Å (477°C), \Delta = 0.9\%)$  и основной вклад в относительное изменение средней длины связи в полиэдре вносит связь F–Rb2, расположенная в плоскости *ab*, где термическое расширение максимально. Анализ изменения углов между полиэдрами показывает, что в температурном диапазоне 27–477°C происходит постепенное увеличение межполиэдрического угла F–Rb2-F с 155° при 27°C до 158° при 377°C. Другой межполиэдрический угол F–Rb1-F остается неизменным и составляет 180°.

Интересно отметить, что ранее для соединения  $K_3SO_4F$  был установлен полиморфный переход при температуре ~585°С, связанной с переходом тетрагональной фазы в кубическую с пространственной группой *Pm-3m* [17]. Учитывая резкую анизотропию термического расширения и постепенное увеличение углов между анионоцентрированными полиэдрами в плоскости *ab*, можно предположить, что при более высокой термоустойчивости соединения стоило бы также ожидать полиморфного перехода второго рода, связанного с разворотом цепочек октаэдров и выстраиванием их в соответствии с идеальной кубической антиперовскитовой ячейкой ( $a^0a^0a^0$ ). Такой тип полиморфных переходов типичен для перовскитов и антиперовскитов с 3D-каркасом.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного методом твердофазного синтеза исследования получено новое соединение  $Rb_3SO_4F$ , которое относится к антиперовскитовым соединениям и кристаллизуется в структурном типе  $Cs_3(CoCl_4)Cl$ . В отличие от калиевого аналога, при нагревании данное соединение фазовых переходов не претерпевает. Резкая анизотропия теплового расширения, наблюдаемая в процессе увеличения температуры, связана, в первую очередь, с постепенным разворотом октаэдров в плоскости *ab*.

Исследования выполнены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» (Научный парк СПбГУ).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00042, https://rscf.ru/project/22-77-00042/.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krivovichev S. V. Structural diversity and complexity of antiperovskites // Coord. Chem. Rev. 2024. 498. P. 215484.
- Dawson J. A., Famprikis T., Johnston K. E. Anti-perovskites for solid state batteries: recent developments, current challenges and future prospects // J. Mater. Chem. 2021. A. 9. P. 18746–18772.
- 3. Hoffmann N., Cerqueira T. F. T., Schmidt J., Marques M. A. L. Superconductivity in antiperovskites // Npj. Comput. Mater. 2022. V. 8. P. 150.
- Takenaka K., Asano K., Misawa M., Takagi H. Negative thermal expansion in Ge-free antiperovskite manganese nitrides: Tin-doping effect // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 011927.
- Avdontceva M. S., Krzhizhanovskaya M. G., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N. Hightemperature order-disorder phase transition in nacaphite, Na<sub>2</sub>CaPO<sub>4</sub>F // Phys. Chem. Min. 2015. V. 42. P. 671–676.
- Avdontceva M. S., Zolotarev A. A., Krivovichev S. V. Order-disorder phase transition in the antiperovskite-type structure of synthetic kogarkoite, Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F // J. Solid State Chem. 2015. V. 23. P. 42–46.
- Avdontceva M. S., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N. Natrophosphate, Arctic Mineral and Nuclear Waste Phase: Structure Refinements and Chemical Variability // Minerals. 2021. V. 11 (2). P. 186.
- Avdontceva M. S., Krzhizhanovskaya M. G., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Yakovenchuk V. N. Polymorphism of Na<sub>2</sub>CaPO<sub>4</sub>F: Crystal structures, thermal stability and structural complexity // J. Solid State Chem. 2023. V. 319. P. 23779.
- Avdontceva M. S., Zolotarev A. A, Shablinskii A. P., Bocharov V. N., Kasatkin A. V., Krivovichev S. V. Galeite, Na<sub>15</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>ClF<sub>4</sub>, and Schairerite, Na<sub>21</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>ClF<sub>6</sub>: Phase Transitions, Thermal Expansion and Thermal Stability, Symmetry. 2023. V. 15 (10). P. 1871.
- CRYSALISPRO Software System, version 1.171.39.44. 2015. Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK.
- Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3–8.
- Dolomatov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341.
- Momma K., Izumi F. VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
- Bubnova R. S., Firsova B. A., Filatov S. K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT) // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. P. 347–351.
- 15. Downs R. T. Analysis of harmonic displacement factors // Rev Mineral Geochem. 2000. V. 41. P. 61–187.
- Reynolds P. A., Figgis B. N., White A. H. An X-ray diffraction study of tricesiumtetrachloro cobaltate(ii) chloride at 295K // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 508–513.
- Skakle J. M. S., Fletcher J. G., West A. R. Polymorphism, structures and phase transformation of K<sub>3</sub>[SO<sub>4</sub>]F // J. Chem. Soc. Dalton Transactions. 1996. V. 12. P. 2497.
- Glazer A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 3384–3392.
УДК 54-11

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ ИЗ ZrO<sub>2</sub>

© 2024 г. Белоусова О. Л., Федоренко Н. Ю., Хамова Т. В.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 e-mail: olgabelousova80@gmail.com Поступила в редакцию 15.04.2024 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Методом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов азотнокислых солей циркония, иттрия, алюминия и церия водным раствором аммиака синтезированы ксерогели и порошки твердых растворов на основе диоксида циркония. Исследованы характеристики получаемых материалов. Проведена оценка влияния стабилизаторов и добавок на их синтез, спекание и свойства.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, совместное осаждение, ксерогели, нанопорошки, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная обработка, оксид алюминия.

DOI: 10.31857/S0132665124020101, EDN: QYFAHU

Керамика на основе тетрагональной  $(t-\text{ZrO}_2)$  и кубической модификаций  $(c-\text{ZrO}_2)$  диоксида циркония обладает повышенной прочностью, твердостью, высокой трещиностойкостью, коррозионной стойкостью, устойчива к тепловому удару, а также сохраняет прочность при эксплуатации в широком диапазоне температур, благодаря чему находит широкое применение в качестве композиционных материалов, керамики, монокристаллов, пленочных покрытий, микроволокон и нанопорошков, материалов для медицины [1–7]. Несмотря на распространенность керамических материалов на основе диоксида циркония, а также высокую степень изученности их свойств, актуальным вопросом для современной науки остается влияние природы и количества добавок, стабилизирующих высокотемпературных модификаций диоксида циркония, придающих материалу необходимые свойства.

Стабилизация ZrO<sub>2</sub> в высокотемпературных модификациях зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других факторов.

Наиболее часто для стабилизации применяют оксид иттрия  $Y_2O_3$ . Керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, стабилизированной оксидом иттрия, обладает уникально высокими прочностными свойствами, что делает ее подходящим материалом для трибологических систем [8]. Оксид церия также используется в качестве стабилизатора *t*-ZrO<sub>3</sub>. Выбор количества вводимой добавки основывается на данных фазовой диаграммы [9, 10]. В работах количество было выбрано на основании данных фазовой диаграммы состояния системы ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> и составило 12 мол.%.

Известно, что введение в керамику на основе  $ZrO_2$  добавки 20–35 мол.% оксида алюминия  $Al_2O_3$  позволяет повысить вязкость ее разрушения и снизить эффект негативного влияния на нее жидких сред, в том числе и биологических [11, 12]. Кроме того, наличие  $Al_2O_3$  способствует подавлению роста зерен диоксида циркония при спекании, что, в свою очередь, ведет к увеличению прочности материала за счет протекания процесса трансформационного упрочнения, характерного для наноразмерной керамики из t– $ZrO_2$ .

Целью данной работы были синтез ксерогелей, порошков и керамики ряда составов в системах  $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 - CeO_2$ ,  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ ,  $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$  и изучение свойств полученных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза и исследования были выбраны составы  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ ,  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ ,  $(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$ , 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$ , 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$ . Синтез ксерогелей осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов водным 1 М раствором аммиака (NH<sub>4</sub>OH, pH 9–10) марки «ч.д.а.». В качестве исходных реактивов использовали водные растворы азотнокислых солей циркония ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) марки «ч.д.а.», иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) марки «ч.д.а.», церия ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) марки «ч.д.а.».

Полное осаждение оксогидроксида циркония происходит при pH 4.2, гидроксида иттрия — при 7.0–7.4, гидроксида церия — при 9.8. В связи со значительным различием pH процесс осаждения гидроксидов в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-CeO_2$  проводили обратным методом. Полное осаждение гидроксида алюминия происходит при pH 5,2, при pH 7,8 начинается процесс растворения осадка вплоть до полного растворения при pH 10,8. Поэтому синтез составов в системах  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  осуществляли в два параллельных этапа: совместное осаждение гидроксидов циркония и церия/циркония и иттрия проводили обратным методом, а осаждение гидроксида алюминия — прямым методом под контролем pH. После осаждения смеси гидроксидов циркония и церия/ циркония и иттрия их осадки промывали декантацией до достижения значения pH раствора ~7.0, добавляли в каждую из смесей свежеосажденный гидроксид алюминия и перемешивали.

Во всех случаях полученные гелеобразные осадки фильтровали и подвергали низкотемпературной обработке при  $-25^{\circ}$ C (24 ч) для снижения степени агломерации частиц за счет вымораживания кристаллизационной и адсорбированной воды [13], затем просушивали в сушильном шкафу SNOL при 120–150°C и обжигали в электропечи SNOL на воздухе при температуре 600°C с выдержкой в течение 1 ч. Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме и спекали в камерной электропечи сопротивления ТК.5,6.1800.ДМ при 1350°C на воздухе с выдержкой в течение 2 ч в корундовых тиглях.

Термический анализ образцов ксерогелей осуществляли на дериватографе Q-1000 фирмы MOM. Измерения осуществляли в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000°С со скоростью нагрева 5/мин.

Текстурные характеристики образцов полученных ксерогелей определяли методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e. Расчет площади удельной поверхности S<sub>уд</sub> проводили методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) по 10 точкам (относительная погрешность составляла 4%). Распределение пор по размерам определяли, основываясь на полученных изотермах десорбции азота, по методу Баррета — Джойнера — Халенда (БДХ). Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1. Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли по виду изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, согласно IUPAC [14]

Расчет среднего размера частиц (d, нм) производили по формуле:

$$d=\frac{6}{S_{y\partial}\cdot\rho},$$

где  $\rho$  — плотность твердого тела, г/см<sup>3</sup>; S<sub>уд</sub> — удельная площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г.

Средний размер гидродинамического диаметра (D) и седиментационную устойчивость (ζ -потенциал) частиц ксерогелей, полученных в работе, определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора NanoBrook 90 PlusZeta фирмы Brookhaven Instruments. Относительная погрешность определения составляла 8%. Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Исследование полученных суспензий проводили после выдержки в течение ~1 ч.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей, порошков и керамики проводили с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Определение фазового состава полученных порошков и керамики проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, СиК $\alpha$ -излучение, режим работы рентгеновской трубки — 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки — на отражение, позиционно-чувствительный детектор. Интервал углов 2 $\theta$  = 20°-60°; шаг — 0.01°-0.03°; экспозиция в точке — 1–5 сек. Обработку дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки проводили в программном комплексе PDWIN (НПО «Буревестник»). Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгендифракционных данных ICDD (PDF-2). Средний размер кристаллитов (т.е. размер областей когерентного рассеяния) оценивали по профилю наиболее интенсивного рефлекса с использованием формулы Селякова — Шерера [15]:

$$d_{OKP} = \frac{0, 9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d<sub>OKP</sub> — размер области когерентного рассеяния (размер кристаллитов);  $\theta$  — угол дифракции,  $\lambda$  — длина волны падающего излучения ( $\lambda$  = 1,54°A) CuK<sub>a</sub>,  $\beta$  — ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте, в градусах.

Характеристики спеченной керамики (открытая пористость, кажущаяся плотность) измеряли в соответствии с ГОСТ 473.4 [16] с применением метода гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР-200 г. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 минут (остаточное давление составляло 133 Па). Линейную усадку (Y<sub>лин.</sub>,%) спеченной керамики определяли по формуле:

$$Y_{\text{лин.}} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100\%,$$

где  $L_0$  — начальное расстояние между нанесенными на отформованном образце метками, мм;  $L_1$  — расстояние между нанесенными метками на спеченном образце, мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным результатам исследования текстурных характеристик всех полученных ксерогелей, вид сорбционных кривых соответствует IV типу по классификации БДДТ и свидетельствует о мезопористой структуре всех образцов (рис. 1). Капиллярно-конденсационный гистерезис при этом выражен отчетливо, соответствует типу H4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии щелевидных пор. Наименьшим значением площади удельной поверхности и самым высоким размером частиц обладает ксерогель  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ . Увеличение содержания в составе оксида иттрия приводит к значительному уменьшению размеров частиц ксерогеля и площади удельной поверхности. При этом склонность к агломерации резко возрастает и ксерогель образует неустойчивую суспензию ( $\xi$ -потенциал стремится к нулю), содержащую прочные агломераты крупного размера (до 1227 нм), не поддающиеся разрушению при помощи ультразвуковой обработки (табл. 1).

По результатам РФА установлено, что после обжига при 600°С в полученных из ксерогелей порошках составов  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ , 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$ , 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$ образуется псевдокубический твердый раствор t<sup>2</sup>-ZrO<sub>2</sub>, со средним размером OKP 9–11 нм. Дальнейшее повышение температуры до 1350°С приводит

Состав	Площадь удельной поверхности S <sub>va</sub> ± 5%, м <sup>2</sup> /г	Средний размер ча- стиц, нм	Гидродинами- ческий диаметр D, нм
$\overline{(ZrO_2)_{088}(CeO_2)_{0.12}}$	389.3	2.7	251,1 ± 1.6
$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$	120,4	8,3	$549,97 \pm 4,22$
$(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$	409.5	3.0	$1227,3 \pm 65.1$
80 мол.% $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ —20 мол.% $Al_2O_3$	399,21	2,5	$519,10 \pm 6,14$
80 мол.% (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.88</sub> (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.12</sub> -20 мол.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238,0	1,38	$258,66 \pm 7,68$

**Таблица 1.** Текстурные характеристики и коллоидные свойства ксерогелей, полученных методом соосаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадков



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции-десорбции (1) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (2) для ксерогелей составов (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub> (a), (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.97</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> (б), (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.955</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.045</sub> (в), 80 мол.% (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub>-20 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г).

к образованию в них тетрагонального твердого раствора t-ZrO<sub>2</sub>, но в составе 80 мол.% (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub>-20 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также присутствует небольшое количество моноклинного диоксида циркония. Порошки (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub>, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.955</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.045</sub> содержат только кубическую фазу, которая остается неизменной после высокотемпературной обработки.

На термограммах всех полученных ксерогелей в интервале температур 100–170°С присутствуют эндоэффекты, соответствующие основной стадии дегидратации осадков, потери массы составляют от 10 до 15% (рис. 2). Такое незначительное уменьшение массы связано с тем, что предварительное вымораживание воды в соосажденных гелях снижает ее количество в кристаллогидратах аморфных гидроксидов, что приводит к увеличению дисперсности порошков и облегчает дегидратацию в процессе сушки осадков [13]. Узкий экзоэффект при 435°С для состава ( $ZrO_2$ )<sub>0.97</sub>( $Y_2O_3$ )<sub>0.03</sub> указывает на «взрывной» характер кристаллизации диоксида циркония (рис. 2, а).

Экзотермические эффекты при температурах 426–442°C соответствуют началу процесса кристаллизации псевдокубического твердого раствора t'–ZrO<sub>2</sub> (рис. 2, а, в, д). Экзотермический эффект для состава 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 755°C (рис. 2, д) соответствует кристаллизации тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония t–ZrO<sub>2</sub> [17]. В случае состава 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> экзоэффект при 610°C указывает на протекание процесса кристаллизации  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Уширенный экзоэффект при 840°C свидетельствует о фазовом переходе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, в). Однако данный эффект может быть также обусловлен началом распада неравновесного твердого раствора ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [18,19].

Электронно-микроскопическое исследование порошка состава  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$  показало, что он состоит из мелких частиц неправильной формы со средним размером 30 нм, агломераты имеют размер от 80 до 220 нм (рис. 3, а) [20] Порошок 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}-20$  мол.%  $Al_2O_3$  состоит из более мелких частиц со средним размером 20 нм. Размеры агломератов также меньше, чем в порошке состава  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$ , и лежат в более узком интервале — 50–100 нм (рис. 3, б).

Порошки (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.955</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.045</sub> (рис. 4, а) и (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub> (рис. 4, б) характеризуются низким распределением частиц по размерам и правильной формой. Агломераты практически не превышают 100 мкм, что является результатом предварительной заморозки ксерогелей, способствующей уменьшению степени агломерации.



**Рис. 2.** Результаты дифференциально-термического анализа ксерогелей составов  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$  (a),  $(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$  (б), 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$  (в),  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$  (г) и дифференциальной сканирующей калориметрии состава 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$  (д).



Рис. 3. Микрофотографии порошков состава  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$  (а) и 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03} - 20$  мол.%  $Al_2O_3$  (б).



**Рис. 4.** Микрофотографии порошков состава (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.955</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.045</sub> (а) и (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.12</sub> (б).

Таблица 2.	Свойства	керамических	образцов,	спеченных при	1600°C	(2)	ч)
------------	----------	--------------	-----------	---------------	--------	-----	----

Состав	Кажущаяся плотность <sup>*</sup> , р <sub>каж</sub> (г/см <sup>3</sup> )	Открытая пористость <sup>*</sup> , Р (%)	Линейная усадка <sup>*</sup> , Ү <sub>лин</sub> (%)
$(ZrO_2)_{088}(CeO_2)_{0.12}$	6.07	2.10	21.33
$(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$	5.25	12.92	20.00
$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$		15	
80 мол.% $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}{-}20$ мол.% $Al_2O_3$		15,03	
80 мол.% (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.88</sub> (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.12</sub> -20 мол.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,24	8,01	27,9

\*Погрешность определения — 5%.

Текстурные характеристики керамических образцов, отожженных при 1350°С, представлены в табл. 2. Керамика, обладающая самой высокой кажущейся плотностью и минимальной пористостью среди всех исследованных материалов, была получена в системе  $ZrO_2$ –CeO<sub>2</sub>. Введение в ее состав оксида алюминия приводит к уменьшению плотности и значительному увеличению открытой пористости, хотя размер частиц ксерогеля и порошка состава 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$  почти вдвое меньше, чем у состава  $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ . Наиболее пористая керамика была получена из порошка состава 80 мол.%  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол.%  $Al_2O_3$ . Следует отметить, что в этом случае  $Al_2O_3$  в составе исходного ксерогеля приводит к увеличению площади удельной поверхности почти в 4 раза по сравнению с  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ . Причиной такого поведения может быть недостаточная температура обжига керамического материала в присутствии в его составе оксида алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение содержания оксида иттрия в составе в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  приводит к стабилизации кубического твердого раствора уже при 600°С и сохранении его при более высоких температурах. Но высокая склонность к агломерации ксерогеля  $(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$  препятствует в дальнейшем получению плотной керамики с минимальной пористостью. Оксид алюминия, введенный в составы как системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , так и  $ZrO_2 - CeO_2$ , стабилизирует тетрагональный твердый раствор диоксида циркония и позволяет синтезировать ксерогели с минимальными размерами частиц и большой площадью удельной поверхности, что в дальнейшем должно позволить получать плотные керамические материалы *t*- $ZrO_2$  при изменении условий их спекания.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ларисе Николаевне Ефимовой за помощь в проведении термических исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках темы НИР НИЦ КИ 1023033000122-7-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Ю. И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
- 2. *Кораблева Е. А., Майзик М. А., Харитонов Д. В.* Керамические материалы и изделия на основе ZrO<sub>2</sub> для различного применения в металлургической промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 651–654.
- 3. Буякова С. П., Хлусов И. А., Кульков С. Н. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физ. мезомех. 2004. Т. 7. № 2. С. 127–130.

- 4. *Федоров П. П., Яроцкая Е. Г.* Диоксид циркония: Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 2. С. 169–187.
- 5. *Кабалов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С.* Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. 1. № 54. С. 20–24.
- 6. Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Кущенко И. А. Высокоогнеупорные тигли из стабилизированного диоксида циркония для индукционной плавки металлов платиновой группы, изготовленные методом вибролитья // Литье и металлургия. 2012. Т. З. № 67. С. 166–168.
- 7. Зимичев А. М., Соловьева Е. П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 51–61.
- Clarke I. C. et al. Current Status of Zirconia used in Total Hip Implants // J. Bone Joint Surg. Ser. A. 2003. Vol. 85. P. 73–84.
- 9. *Podzorova L. I., Il'icheva A. A., Mikhailina N. A.* Effect of Preparation Conditions on the Phase Composition of ZrO<sub>2</sub>−Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>−CeO<sub>2</sub> Powders // Neorg. Mater. 2002. № 12. P. 1455–1461.
- Podzorova L. I., Il'icheva A. A., Mikhailina N. A., Shevchenko V. Ya. Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol-Gel Powders // Neorg. Mater. 2001. № 1. P. 60–66.
- Tsubakino H., Nozato R., Hamamoto M. Effect of Alumina Addition on the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia – 3 mol.% Yttria // J. Am. Ceram. Soc. 1991. № 74 (2). P. 440–443.
- 12. *Li J.-F., Watanabe R.* Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partially Stabilized Zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1995. № 78 (4). P. 1079–1082.
- Morozova L. V., Kalinina M. V., Koval'ko N. Yu. et al. Preparation of Zirconia-Based Nanoceramics with a High Degree of Tetragonality // Glass Physics and Chemistry. 2014. Vol. 40. № 3. P. 352–355
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
- 15. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- 16. ГОСТ 473.4—81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. Взамен ГОСТ 473.4—72; введ. 1981-01-07. М.: Издательство стандартов, 1981. 2 с.
- 17. Yashima M., Mitsuhashi T., Takashina H. et al. Tetragonal-Monoclinic Phase Transition Enthalpy and Temperature of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Solid Solutions // Journal of the American Ceramic Society. 1995. Vol. 78. № 8. P. 2225–2228.
- Королев П. В., Князев А. В., Гаврилов И. Р. и др. Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе ZrO<sub>2</sub> (Y) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со вторым нерастворимым компонентом // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 252–257.
- Жарныльская А. Л., Вольхин В. В., Ройтер Х. Влияние природы анионов солей алюминия, применяемых для синтеза прекурсора керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, на стабилизацию тетрагональной модификации диоксида циркония // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 8. С. 1268–1272.
- 20. *Морозова Л. В., Калинина М. В., Ковалько Н. Ю. и др.* Синтез и исследование нанокомпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6S. С. 346–352.

УДК 546-3; 546.03

### УЛЬТРАНИЗКОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

© 2024 г. Шаулов А. Ю., Грачев А. В., Авраменко Н. В., Бычков В. Ю., Любимов А. В., Берлин А. А.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4 e-mail: ajushaulov@yandex.ru. Поступила в редакцию 17.05.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

При взаимодействии низкомолекулярного полифосфата аммония с полиэтиленполиамином получены термопластичные полимеры, содержащие фракции с температурами стеклования Т<sub>стекл.</sub> ≥ -95°С. Измерены их термои теплостойкость, влагоустойчивость при влажности 40-50%. Предложены структура и химическая схема образования продуктов взаимодействия.

**Ключевые слова:** полифосфат аммония, полиэтилен-полиамин, термопластичные полимеры, низкотемпературные полифосфаты, температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0132665124020111, EDN: QXLQIW

### введение

Полифосфаты аммония обладают линейным либо слабо разветвленным строением и относятся к широкому классу полимеров фосфорной кислоты, включающему металлофосфаты, широко используемые в качестве высокотемпературных материалов и служащих основой «фосфатной керамики» [1–5].

Такие полимеры обладают негорючестью, отсутствием вредных продуктов термической деструкции и представляют интерес не только с точки зрения использования в качестве связующих композиционных материалов, но и как термопластичной компоненты смесей с органическими полимерами [6–9].

Получение продуктов взаимодействия полифосфата аммония с фосфорной кислотой, обладающих отрицательными температурами стеклования [10], стимулировало поиск новых композиций с целью синтеза низкоплавких гибридных полимеров на основе неорганического и органического олигомеров. Такие продукты могли бы способствовать растворению в матрице органического полимера полифосфата аммония, как антипирена, и могут найти применение в качестве пластификаторов полифосфатов, как жесткоцепных полимеров.

Объектами исследования служили продукты взаимодействия олигомеров полифосфата аммония со степенью полимеризации n = 2-10 (ПФА) и полиэтиленполиамина с n = 2-6 (ПЭПА), содержащего атомы азота, способные к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использованы низкомолекулярный полифосфат аммония МАКРОПАК АРР 3, полиэтиленполиамин (содержание азота не менее 30%) («Росхим», Россия). Термическую обработку образцов проводили при подъеме температуры со скоростью 10°/мин в термошкафу с внутренней вентиляцией и последующей выдержкой при заданной температуре в течение 1 ч. Термомеханический анализ проведен на приборе Netzsch-TMA 402/2/G (Netzsch, Германия) при нагрузке 500 mN. Для термогравиметрического анализа использован Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3 (Netzsch, Германия). Скорость изменения температуры составляла в обоих случаях 10°/мин. Тепловые эффекты при низких температурах определены на ДСК фирмы Mettler (Швейцария) при скорости нагрева 10° /мин, масса навески составляла 10-20 мг, при измерениях использованы одноразовые чашки из оксида алюминия объемом 40 микролитров. Влагопоглощение образцов определяли при  $T = 20^{\circ}$ С в течение 30 дней при влажности воздуха 40-50%. Химический состав продуктов термической деструкции проведен на термовесах SETSYS Evolution (SETARAM). Масс-спектрометрический анализ выполнен на приборе OmniStar (Pfeiffer) при нагреве образца со скоростью  $10^{\circ}$ /мин в интервале от 30 до 700°С в потоке смеси 5% О<sub>2</sub>—Не (20 мл/мин). Спектральный анализ проведен на спектрофотометре Carry 50 Varian. Для механических испытаний использована разрывная машина LRX plus Lloyd Instruments (Великобритания).

Состав	Максимум длин волн поглощения, нм
ПФА	267.0
ПЭПА	281.9
Фосфорная кислота	228.9 274.0
ΠΦΑ / ΠЭΠΑ	288.8
Фосфорная кислота / ПЭПА	285.0

Таблица 1. Спектрофотометрические данные водных растворов

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор объектов исследования определялся пространственной структурой полифосфата аммония (степень кристалличности 78%,  $T_{\rm пл} = 177^{\circ}$ С) как линейного олигомера с концевыми гидроксильными группами, модификация которого не требует разрыва межмолекулярных химических связей. Другой составляющей композиции являлся полиэтиленполиамин — смесь короткоцепных иминов с числом мономерных звеньев n = 2-6 и концевыми аминогруппами. Оба компонента растворимы в воде и образуют гомогенные растворы.



Рис. 1. Потеря массы (1) и тепловые эффекты (2) при нагреве полифосфата аммония (пунктиром представлена производная потери массы).

Проведен термический анализ исходных соединений, определивший диапазон температур, при которых отсутствуют термические превращения компонентов смесей,  $T \leq 110^{\circ}$ С, а наблюдаемые изменения могут быть объяснены лишь их взаимодействием. Показано, что при более высоких температурах наблюдаются эндотермические процессы с существенно различающимися температурными максимумами (рис. 1).

Масс-спектрометрический анализ продуктов деструкции ПФА в диапазоне температур до 110°C показал их практическое отсутствие, в то время как при более высоких температурах основными газообразными продуктами являлись вода и аммиак (рис. 2). Это позволяет предположить, что первый эндотермический пик связан с конденсацией гидроксильных групп, а последующий — с образованием боковых ОН-групп с выделением аммиака.

Продукты взаимодействия ПФА и ПЭПА получали смешением водных растворов при соотношении ПФА / ПЭПА = 1 / 0.1 - 1.4 мас. с последующей термической обработкой. Отмечено, что при смешении наблюдается выделение газообразного аммиака, чего не происходит при раздельном смешении ПФА с амином и водой.

Продукты взаимодействия ПФА и ПЭПА, полученные при  $T = 106^{\circ}$ С в условиях отсутствия термических превращений компонентов, являлись смолообразными гетерогенными смесями, а при  $T = 150^{\circ}$ С, когда наблюдается химическая активность полифосфата аммония, получены твердые образцы, прозрачные в видимом свете.

Наличие химически активных гидроксильных групп ПФА, взаимодействие которых между собой определено при термомеханическом анализе ПФА, обработанного при 150°С в течение 1 ч. Обнаружено существенное увеличение



Рис. 2. Дифференциальная кривая падения массы ПФА (1) и интенсивность тока при значениях массы ионов, соответствующих: NH<sub>3</sub> (2), H<sub>2</sub>O (3), NO (4), CO<sub>2</sub> (5), CO (6).



Рис. 3. Термомеханические кривые, полученные до и после термообработки ПФА при 150°С, 1 ч.

температуры размягчения ( $T_p$ ) и температуры текучести расплава ( $T_{\text{текуч}}$ ), а также значения  $T_p - T_{\text{текуч}}$ , коррелирующего с шириной молекулярно-массового распределения полимера (рис. 3).

Исходя из наличия у ПФА гидроксильных групп сделано предположение, что при  $T = 106^{\circ}$ С должно наблюдаться комплексообразование гидроксильных и аминогрупп, а при  $T = 150^{\circ}$ С — и поликонденсация олигомера ПФА.



**Таблица 2**. Температуры стеклования композиций  $\Pi \Phi A / \Pi \Im \Pi A = 1/0.2$  мас.

Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов ПФА, ПЭПА, фосфорной кислоты и их смесей. ПЭПА (1), фосфорная кислота (2), ПФА (3), фосфорная кислота / ПЭПА (4), ПФА / ПЭПА (5).

Спектрофотометрическими измерениями поглощения водных растворов ПФА и ПФА/ПЭПА в области видимого света было показано смещение максимума поглощения в длинноволновую область на 21.8 нм (рис. 4, табл. 2), объясняемое образованием комплексов фосфатных и аминогрупп, энергия взаимодействия которых может достигать для различных аминов 13.6–26.1 ккал/моль [11].

С целью подтверждения природы образовавшихся комплексов проведено сравнение максимумов поглощения растворов ПФА / ПЭПА и фосфорная кислота / ПЭПА, показавшее практическое совпадение величин, что можно рассматривать как одинаковую природу образующихся комплексов.

Изучение влияния концентрации ПЭПА на свойства продуктов взаимодействия проведено при рассмотрении зависимости термомеханических свойств, полученных при 150°C, в условиях, когда наблюдаются оба процесса — комплексообразования и поликонденсации.

Показано, что с увеличением содержания ПЭПА температуры размягчения ( $T_{\text{разм}}$ ) образовавшихся продуктов смещаются в область низких температур (рис. 5).

Кроме того, в полученных образцах обнаружены фракции с низкими температурами стеклования (рис. 6, а, б), значения которых определяются температурой синтеза (табл. 2).



**Рис. 5.** Термомеханические свойства ПФА (1) и продуктов реакции смесей ПФА / ПЭПА = 1/0.1 мас. (2) и ПФА / ПЭПА = 1/0.2 мас. (3) (150°С, 1 ч).



**Рис. 6.** ДСК — кривые низкотемпературных фракций продуктов взаимодействия композиций  $\Pi \Phi A / \Pi \Im \Pi A = 1/0.2$  мас. (106°С, 1 ч) (а) и  $\Pi \Phi A / \Pi \Im \Pi A = 1/0.2$  мас. (150°С, 1 ч) (б).

Следует отметить, что образование комплексов ингибирует процесс поликонденсации, что было ранее отмечено на примере композиций борной кислоты с *n*-фенилендиамином [12] и имидазолом [13].

Условия синтеза оказывают влияние не только на температуру стеклования аморфной фазы, но и на температуру размягчения и текучести высокотемпературной фракции (рис. 7).

Наблюдаемые  $T_{\text{стекл.}}$  аморфной фазы продуктов взаимодействия при «мягкой» тепловой обработке, в условиях, когда отсутствуют химические превращения



Рис. 7. Температурная зависимость Тразм (1) и Ттекуч (2) композиции ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас.



**Рис. 8.** Потеря массы ПФА, ПЭПА и смеси ПФА / ПЭПА. ДСК ПЭПА (1), ДСК ПФА (2), ДСК ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°С, 1 ч) (3), ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°С, 1 ч) (4), ПФА (5).

компонентов, являются наименьшими, тогда как  $T_p$  и  $T_{\text{текуч.}}$  образцов, полученных при более высоких температурах, растут.

Увеличение  $T_p$  и  $T_{\text{текуч}}$  является следствием взаимодействия фосфатных групп между собою, как концевых, так и боковых групп, образующихся при выделении аммиака в момент смешения водных растворов компонентов. Мольное соотношение ПФА / ПЭПА при содержании 20 мас.% равно 1/1.

На примере композиции ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас.% ( $150^{\circ}$ C, 1 ч) показано, что в процессе синтеза меняется структура фосфата, что следует из исчезновения



Рис. 9. Диаграмма растяжения композиции ПФА/0.3 мас. ПЭПА (120°С, 1 ч) при различных скоростях деформирования: 1–1 мм/мин, 2–10 мм/мин.

**Таблица 3.** Упругие характеристики при растяжении композиции  $\Pi \Phi A / \Pi \Im \Pi A = 1/0.3$  мас.% (120°C, 1 ч)

Скорость деформирования, мм/мин	Максимальное на- пряжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлине- ние при максимальном напряжении, %
1	0.8	30	12
10	1.2	100	50

одного из эндотермических пиков, вероятнее всего, связанных с образованием гидроксильных групп. При этом общая теплота эндотермической реакции падает с -408.0 Дж/г для ПФА до -139.3 Дж/г для продукта взаимодействия смеси ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°С, 1 ч) (рис. 8).

Проведены механические испытания на растяжение образцов композиции ПФА/ ПЭПА = 1/0.3 (120°С, 1 ч) ( $T_{\text{разм}} = 62.5^{\circ}$ С) при скорости растяжения 1 и 10 мм/мин (рис. 9, табл. 3).

Возможность практического использования полученных соединений делает необходимым определение продуктов их термической деструкции. Проведенный анализ, показал, что основными соединениями, выделяющимися при  $T < 500^{\circ}$ С, являются аммиак и вода. В продуктах деструкции наблюдаются также CO, CO<sub>2</sub>, NO, общее содержание которых составляет менее 3% мас.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно заключить, что при взаимодействии полифосфата аммония с полиэтиленполиамином наблюдается образование термопластичных поликомплексов разветвленной структуры с низкими температурами стеклования и размягчения. Химическая схема наблюдаемых превращений может объясняться несколькими процессами [14–15]: образованием –Р–ОН-групп ПФА с выделением аммиака при взаимодействии с водой и термическом воздействии, поликонденсацией ПФА по фосфатным группам, сопровождающейся увеличением молекулярной массы полимеров, образованием поликомплексов ПФА / ПЭПА, деполимеризацией ПФА в присутствии протонов молекул воды [16, 17].

Предполагаемая структура полученных соединений — слаборазветвленные поликомплексы полифосфата аммония и полиэтиленполиамина различной молекулярной массы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер НИОКТР 122040400099-5).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф.* Триполифосфаты и их применение // Минск. Наука и техника. 1969. С. 5–49.
- 2. *Кубасова Л. В.* Полифосфорные кислоты и их аммонийные соли // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 1. С. 3–23.
- 3. *Ненахов С. А., Пименова В. П.* Физикохимия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония: Обзор литературы // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 8. С. 11–57.
- 4. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов // М.: Химия, 1976. С. 200.
- 5. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы // СПб.: РИА «Квинтет», 2008. С. 260.
- 6. Urman K., Otaigbe J. U. New phosphate glass/polymer hybrids. Current status and future prospects // Prog. Polym. Sci. 2007. T. 32. C. 1462–1498.
- 7. Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Грачев А. В., Лалаян В. М., Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Стегно Е. В., Ткаченко Л. А., Патлажан С. А., Берлин А. А. Неорганические и гибридные полимеры и композиты // Химическая физика. Т. 39. № 1. 2020. С. 75–82.
- 8. Стегно Е. В., Лалаян В. М., Грачев А. В., Владимиров Л. В., Нелюб В. А., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Свойства гибридных смесей полиоксида бора и сополимера этилена с винилацетатом // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 5. С. 2.
- Shaulov A., Addiego F., Federic C. E., Stegno E., Grachev A., Patlazhan S. Heat-resistant polymer composites based on ethylene tetrafluoroethilene mixed with inorganic polyoxides // Materials. 2021. T. 14. № 4. C. 1–15.
- 10. Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Авраменко Н. В., Грачев А. В., Парфенова А. М. Низкотемпературная фосфатная композиция // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 10. С. 2103–2107.
- 11. Сакович Р. А., Шаулов А. Ю., Нечволодова Е. М., Ткаченко Л. А. Энергия внутримолекулярных взаимодействий и структура поликомплексов металлофосфатов с молекулами воды и азотсодержащими соединениями // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 78–83.

- Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Грачев А. В., Глаголев Н. Н., Мотякин М. В., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Поликомплексы продуктов поликонденсации борной кислоты и п-фенилендиамина // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 82–86.
- Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Шаулов А. Ю., Грачев А. В., Владимиров Л. В., Ткаченко Л. А., Шашкин Д. П., Берлин А. А. Гибридные комплексные полимеры гидроксида бора и имидазола // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 66–73.
- Xia W., Wulan Z., Hongyan Z., Dan L., Hongjing T., Xiude H., Qian W., Chunling X., Xiaoyu C., Wenjing L. The Dynamic CO<sub>2</sub> Adsorption of Polyethylene Polyamine-loaded MCM-41 before and after Methoxypolyethylene Glycol codispersion // RSC Adv. 2019. T. 9. C. 27050–27059.
- Yan L., Leijie Q., Yifan L., Junjie Q., Maotao W., Xinyue L., Shasha L. Recent Advances in Halogen-Free Flame Retardants for Polyolefin Cable Sheath Materials // Polymers 2022. T. 14. № 14. C. 2876–2894.
- Jager H., Heyns A. M. Kinetics of Acid-catalyzed Hydrolysis of a Polyphosphate in Water // J. Phys. Chem. A. 1998. № 102. P. 2838–2841.
- Rulliere C., Perenes L., Senocq D., Dodi A., Marchesseau S. Heat Treatment Effect on Polyphosphate Chain Length in Aqueous and Calcium Solutions // Food Chem. 2012. № 134. P. 712–716.

## УДК 544.653.22: 544.015.4: 544.778.4

# СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = La, Y, Ce) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Дресвянников А. Ф.\*, Петрова Е. В., Кашфразыева Л. И., Хайруллина А. И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68 \*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru Поступила в редакцию 10.08.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $M_xO_y$  (M = La, Y, Ce). Изучены особенности формирования прекурсоров таких систем в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемые в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. С использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, синхронного термического анализов и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, протекающие в электролизере, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами оксидные системы на основе бинарной системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония.

Ключевые слова: высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, оксид алюминия, диоксид циркония, оксид алюминия, оксиды редкоземельных элементов. DOI: 10.31857/S0132665124020128, EDN: OXHGIM

## введение

Постоянный интерес исследователей к оксидной системе  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  обусловлен востребованностью функциональных и конструкционных материалов на ее основе [1, 2]. В настоящее время фокус исследований находится в области добавок в виде оксидов редкоземельных элементов, вводимых в данную систему для варьирования различных физических свойств [3–11]. Ранее было показано, что электрохимические методы непрямого синтеза таких систем обладают рядом преимуществ перед традиционными методами [12, 13], прежде всего, ввиду отсутствия соединений углерода в продуктах синтеза, а также кристаллического углерода в той или иной форме в качестве примесей в керамике [14, 15]. Однако можно заметить, что систематические исследования, связанные с получением и изучением физико-химических свойств прекурсоров керамических материалов путем введения добавок оксидов редкоземельных элементов в систему  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , не проводились. В этой связи целью настоящего исследования является оценка возможности непрямого электрохимического синтеза сложных оксидных систем  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $M_2O_3$ , где M = La, Y, Ce, а также изучение физикохимических свойств полученных продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно различающимися площадями электродов (Sкатода<Saнoga), где катодом служил стержень из стали X18H10T, а растворимым анодом — алюминиевый цилиндр (алюминий марки A7, чистота не ниже 99.7%). Конструкция электролизера способствует организации гидродинамического режима в процессе электролиза, обеспечивающего конвективный массоперенос электролита по тороидальной траектории от центра к периферии реактора. Такой режим обеспечивает интенсивное перемешивание и взаимодействие компонентов электролита и продуктов электродных реакций практически в любой точке внутреннего пространства реактора-электролизера [14, 16]. В качестве электролита использовали раствор, содержащий хлорид натрия, нитрат циркония и модифицирующую добавку в виде нитрата соответствующего редкоземельного элемента (табл. 1).

Электрохимическое соосаждение прекурсоров оксидной системы проводили при плотности анодного тока 70 А/м<sup>2</sup>. Образующийся осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации, затем отфильтровывали и высушивали при температуре 80°С. Для получения устойчивых форм оксидов образцы подвергали высокотемпературному воздействию при 5500 и 1100°С.

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при температуре  $20\pm1^{\circ}$ С в условиях естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1 (E = 0.222 B). Поляризацию рабочего электрода и соответствующие измерения обеспечивали с помощью потенциостата P-301M (Ellins).

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker). Для определения дисперсного состава использовали лазерный анализатор Mastersizer 2000 (Malvern). Измерение ξ-потенциала проводили с помощью анализатора ZetaSizerNanoZS

No	Состав электролита, моль/л					۶.vD
JN⊵	NaCl	$Zr(NO_3)_4$	$Ce(NO_3)_3$	$Y(NO_3)_3$	$La(NO_3)_3$	ξ, МВ
1			-	-	0.0055	29.3
2	0.5	0.0450	0.0058	-	-	3.8
3			-	0.0062	-	12.0

Таблица 1. Условия проведения электролиза

(Malvern) с использованием U-образной капиллярной кюветы. Термические исследования проводили методом синхронного термического анализа (TГ-ДТГ, ДТА) на синхронном термоанализаторе STA 6000 (PerkinElmer) в интервале 30–1000°С со скоростью 10 град/мин в воздушной среде. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с использованием СоКα-излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке базы PDF-2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования являются оксидные системы на основе системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , прекурсоры которых получены электрохимическим методом, основанным на процессах анодного растворения алюминия с электрогенерированием  $Al^{3+}$  и OH— ионов. Гидролиз ионов металлов  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $La^{3+}$ , их взаимодействие с электрогенерированными ионами OH<sup>-</sup> приводят к соосаждению гидроксидных форм этих металлов в объеме электролизера. При этом электрическое поле воздействует на частицы осадка, способствуя формированию определенного электрического заряда. Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в исследуемых растворах использовали метод поляризационных кривых при скоростях развертки потенциала 1 и 10 мB/с) (рис. 1).

Как видно из результатов поляризационных измерений (рис. 1), анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях пробоя оксидной пленки и обеспечивают режим активного локального растворения. Активация алюминия при анодной поляризации обусловлена образованием на поверхности металла промежуточных комплексов с частичным переносом заряда [AlClβ]s-β+ $\sigma$ , где  $\sigma$  заряд иона металла ( $\sigma$  < 3) [17–20]. Такой промежуточный комплекс рассматривается как низковалентная частица, которая при взаимодействии с компонентами раствора (водой или ионами гидроксония) окисляется. Последнее является одной из трактовок причин отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ).



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия A5 (99.5%) в растворе NaCl 0.5 моль/л (скорость развертки потенциала — 1 мВ/с и 10 мВ/с) при получении прекурсоров оксидных систем: 1 - Al(III)-Zr(IV)-La(III), 2 - Al(III)-Zr(IV)-Ce(III), 3 - Al(III)-Zr(IV)-Y(III), 4 - Al(III)-Zr(IV).

Различия в значениях координат поляризационных кривых обусловлены, прежде всего, разницей в катионном составе исследуемых сред, а также несущественным различием значений их электрической проводимости.

Устойчивость суспензии к агломерации характеризуется значениями  $\xi$ -потенциала, который зависит от размера частиц, химического и фазового состава, а также природы дисперсионной среды. При синтезе прекурсоров сложных оксидных систем, например  $Al_2O_3$ , в реакторе-электролизере формируются положительно заряженные частицы, заряд и знак которых изменяются с течением времени в результате гидроксилирования поверхности этих частиц вследствие непрерывного генерирования ОН— ионов на катоде и их быстрого распространения в объеме реактора вплоть до границы с анодом. Присутствие в составе электролита разновалентных ионов металлов, отличающихся коагулирующей способностью, может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Кроме того, отрицательный заряд пузырьков водорода, выделяющегося на катоде, также приводит к отталкиванию частиц и препятствует их агрегированию. Совокупность этих факторов определяет склонность частиц к изменению  $\xi$ -потенциала (рис. 2).

Очевидно, что изменение заряда частиц происходит в направлении отрицательных значений  $\zeta$ -потенциала. Ионы Zr<sup>4+</sup> в комбинации с ионами лантана (III), иттрия (III), церия (III) влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая величину  $\xi$ -потенциала со временем, что свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых формирований. Последнее свидетельствует о преобладании сил отталкивания в частицах осадка, что обусловливает их меньшую агрегируемость.

Количественный состав синтезированных дисперсных образцов в пересчете на оксиды приведен в табл. 2. Величина выхода по току в процессе анодного растворения



**Рис.** 2. Изменение ξ-потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

No		Состав образцов в пересчете на оксиды, $\omega$ , % масс.				
JNG	В1,%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	123	58.05	39.97	-	-	1.99
2	124	87.15	10.70	-	2.15	-
3	125	79.43	18.24	2.33	-	-

Таблица 2. Химический состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды

алюминия с формированием прекурсоров сложных оксидных систем превышает >100%, что связано с явлением отрицательного дифференц-эффекта и возможным влиянием катионов металлов ( $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $La^{3+}$ ) на данный процесс.

Исходя из данных термического анализа (табл. 3), можно заключить, что во всех рассматриваемых случаях первому эндоэффекту в области 25–200°С соответствуют процессы десорбции физически связанной воды (адсорбированной и кристаллизационной).

Можно отметить, что термограммы исследуемых образцов похожи (термические эффекты зафиксированы в близких диапазонах температур) и отличаются друг от друга лишь значениями потери массы. Наличие второго эндоэффекта в интервале значений температуры 170-330°C обусловлено удалением координационно-связанной воды из структуры байерита и формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного оксида алюминия ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксида циркония с образованием кубической модификации диоксида циркония. Как уже отмечалось выше, в реакторе-электролизере идет постоянное генерирование ОН-ионов на катоде, при этом наиболее вероятным представляется протекание реакции образования гидроксида иттрия в растворе с возможным сохранением остаточного количества исходного соединения (нитрата иттрия). При нагревании осадка до температуры, превышающей 200°С, наблюдаются тепловые эффекты, вклад в которые вносят дегидратация гидроксида и разложение нитрата иттрия. Высокотемпературный эндоэффект в области 300-500°C характеризует удаление воды из структуры бемита и образование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом же диапазоне происходит фазовое превращение кубического диоксида циркония в тетрагональную форму. Третий низкоинтенсивный пик на кривых ДСК при температуре в условном диапазоне значений 500–1000°С является аддитивным эффектом, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовым переходом диоксида циркония.

N⁰	Интерва	Общая потеря массы в интервале, мас.%			
1	30–210 (95) 11.78	210–330 (273) 14.19	330–480 (378) 3.84	480-850 (-) 2.39	32,20
2	30–190 (81) 12.40	190–310 (271) 14.54	310-500 (-) 4.82	500-1000 (-) 2.62	34,38
3	30–200 (86) 12.96	200–330 (270) 14.41	330–500 (–) 4.31	500-1000 (-) 2.78	34,46
4*	30–170 (96) 4.50	170–360 (290) 21.25	945-1000 (973) 0.28		33.81

Таблица 3. Данные синхронного термического анализа образцов

\* Образец состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, полученный аналогичным способом.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что с повышением температуры термообработки образцов имеет место количественное перераспределение фаз диоксида циркония, которое объясняется рядом причин [21, 22]. Во-первых, при повышении температуры усиливается диффузия ионов кристаллической решетки и, как следствие, ее деформация, при этом система стремится к наиболее устойчивому фазовому состоянию — стабильной моноклинной структуре. Во-вторых, происходит рекристаллизация зерен диоксида циркония при высоких температурах, что также приводит к образованию кристаллической моноклинной структуры. Можно констатировать, что исходные образца прекурсоров керамики характеризуются преимущественным присутствием преимущественно одной кристаллической фазы: гидроксида алюминия — байерита со следовыми количествами < 2% гиббсита (рис. 3), однако по мере повышения температуры вплоть до 550°C в них обнаруживаются кристаллиты t-ZrO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующих оксидов лантана (III), иттрия (III), церия (III) (табл. 4).

**Таблица 4.** Результаты рентгенофазового анализа образцов, термообоработанных при температуре 550°С

Nº	Фазовый состав	Содержание,%	ОКР, нм
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	89
1	t-ZrO <sub>2</sub>	2	-
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	-
2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	70
	t-ZrO <sub>2</sub>	6	-
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-
3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	72
	t-ZrO <sub>2</sub>	4	-
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	-



**Рис.** 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов дисперсной оксидной системы, высушенных при 80°С; номера образцов соответствуют номерам экспериментов табл. 1.



**Рис.** 4. Рентгеновские дифрактограммы дисперсной оксидной системы, высушенные при 1100°С; номера образцов соответствуют номерам экспериментов табл. 1.

При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1100°С формируются оксиды  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub> с сохранением некоторого количества t-ZrO<sub>2</sub>, оксиды церия (III) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и иттрия(III) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также сложный оксид лантана (III) La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рис. 4, табл. 5).

Согласно данным анализа размеров частиц, полученные образцы представляют собой высокодисперсные системы (рис. 5), характеризуемые бимодальной зависимостью распределения частиц по размерам.

Так, например, для образца № 3 (система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сформированного при 80°С, характерно распределение частиц по размерам с максимумами 2.2

Nº	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм
	t-ZrO <sub>2</sub>	23	28
1	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71	22
1	c-ZrO <sub>2</sub>	5	26
	$La_2Zr_2O_7$	~1	57
	t-ZrO <sub>2</sub>	28	31
	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	35
2	c-ZrO <sub>2</sub>	8	30
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	201
	t-ZrO <sub>2</sub>	26	29
3	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	32
	c-ZrO <sub>2</sub>	6	29
	$Y_2O_3$	3	28

**Таблица 5.** Результаты рентгеновского фазово-структурного анализа образцов термообоработанных при температуре 1100°С



Рис. 5. Распределение частиц по размерам для образца № 3 (система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), термообработанного при °C: 1–80, 2–550, 3–1100



**Рис. 6.** Микрофотографии частиц прекурсора оксидной системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 80°C: 15000<sup>X</sup> (a); 45000<sup>X</sup> (б).

и 19.9 мкм, для той же системы при  $550^{\circ}$ C — 2.9 и 30.2 мкм, при  $1100^{\circ}$ C — 3.3 и 46.0 мкм соответственно. При этом средний диаметр частиц данной системы при 800 составляет 17.87 мкм, после термообработки при  $550^{\circ}$ C — 22.68 мкм, при  $1100^{\circ}$ C — 33.01 мкм.

Очевидно, что речь идет о размерах агрегатов, полученных в результате агломерации наноразмерных частиц. Последнее подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 6). Так, к примеру, в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированной при 80°С, наблюдаются частицы неправильной формы, которые можно считать образующими, с размерами порядка 100–400 нм.

Детальное исследование сформированных дисперсных систем с помощью сканирующей электронной микроскопии демонстрирует сложную структуру агрегатов частиц, состоящих из более мелких наноразмерных образований неправильной формы. На приведенном изображении фрагмента поверхности частиц (рис. 6) размер агрегатов лежит в пределах 2–6 мкм, а размер базовых частиц составляет 120–400 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно констатировать факт получения прекурсоров оксидных систем  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $M_vO_v$ , где M = La, Y, Ce, с помощью электрогенерированных реагентов и последующим прекращением в кристаллические формы в результате термообработки осадков. Исходные образцы характеризуются присутствием преимущественно одной кристаллической фазы — гидроксида алюминия — байерита со следами гиббсита. По мере повышения температуры вплоть до 550°С в них обнаруживаются кристаллические фазы:  $t-ZrO_2$ ,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующие оксиды лантана (III), иттрия (III) и церия (III). При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1100°C формируются  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub> с сохранением некоторого количества t-ZrO<sub>2</sub>, оксиды церия (III) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и иттрия(III) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также сложный оксид лантана (III) La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Данные рентенофазово-структурного анализа косвенно подтверждаются результатами термоанализа. Исследование распределения частиц исследуемых систем по размерам демонстрирует четко выраженный бимодальный характер со средним размером мод в несколько единиц и десятков микрометров. Данные частицы представляют собой агрегаты более мелких наноразмерных образований (преимущественно с размерами 100-400 нм), что подтверждается прямыми наблюдениями с помощью электронной сканирующей микроскопии.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 № 075-01508-23-00. Тема исследования: «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Морозова Л. В., Панова Т. И., Дроздова И. А., Шилова О. А. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения // Перспективные материалы. 2011. № S13. С. 561–568.
- Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Che J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 2090–2102.
- Yinping Y., Jiangong L., Huidi Z., Jianmin C. Microstructure and Mechanical Properties of Yttria-Stabilized ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Ceramics // Ceramics International. 2008. V. 34. № 8. P. 1797–1803.
- Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J. G., Messing G. L. Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (AYZ) Eutectic Composition Ceramic Microcomposites // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. № 3. P. 649–656.

- Sktani Z. D. I., Rejab N. A., A. F. Z. Rosli, Arab A., Ahmad Z. A. Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Microstructure Development and Physical Properties of Harder ZTA-CeO<sub>2</sub> Composites with Sustainable High Fracture Toughness // Journal of Rare Earths. 2021. V. 39. № 7. P. 844–849.
- Калинина М. В., Федоренко Н. Ю., Арсентьев М. Ю., Тихонов П. А., Шилова О. А. Получение керамики ZrO<sub>2</sub>−3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной степенью тетрагональности и исследование низкотемпературной деградации // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 456–467.
- 7. Черкасова Н. Ю., Антропова К. А., Кучумова И. Д., Федоренко Э. А., Ким Е. Ю., Киселева И. Ю. Получение и исследование композиционных материалов системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Новые огнеупоры. 2023. № 2. С. 24-28.
- 8. Порозова С. Е., Кульметьева В. Б., Макарова Е. Н. Влияние малых добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства керамики системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. № 2(4). С. 874–880.
- Hui Z., Hu L., Yawei Z., Fan L., Renguan D., Mei Z., Xidong W. Preparations and Characterizations of New Mesoporous ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> Spherical Powders // Powder Technology. 2012. V. 227. P. 9–16.
- Xihai J., Lian G. Microstructure and Mechanical Performances of ZTA/LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> Composite Prepared by a Heterogeneous Precipitation Method // Materials Science and Engineering. A. 2003. V. 360. № 1–2. P. 75–279.
- Xiaojing X., Xiqing X., Jiachen L., Wenhu H., Haiyan D., Feng H. Low-Temperature Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanocomposites through Hot Pressing of Amorphous Powders // Ceramics International. 2016. V. 42. № 13. P. 15065–15071.
- 12. *Морозова Л. В.* Синтез нанокристаллических порошков в системе CeO<sub>2</sub>⟨ZrO<sub>2</sub>⟩–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цитратным золь-гель-методом // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 163–172.
- 13. Лебедева Ю. Е., Щеголева Н. Е., Воронов В. А., Солнцев С. С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель-методом // Труды ВИАМ. 2021. Т. 98. № 4. С. 61–73.
- 14. Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Хайруллина А. И., Межевич Ж. В. Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110.
- 15. Дресвянников А.Ф., Петрова Е. В., Ахметова А. Н., Кашфразыева Л. И., Твердов И. Д. Синтез прекурсоров сложных оксидных систем с применением электрогенерированных реагентов // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 572–581.
- 16. Федоренко Н. Ю., Кудряшова Ю. С., Мякин С. В., Шилова О. А., Калинина М. В., Здравков А. В., Абиев Р. Ш. Сравнительные характеристики ксерогелей на основе диоксида циркония, полученных методом совместного осаждения гидроксидов в объеме и микрореакторе со встречными закрученными потоками // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 2. С. 189–194.
- Попов Ю. А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 435–451.
- Curioni M., Scenini F. The Mechanism of Hydrogen Evolution During Anodic Polarization of Aluminium // Electrochimica Acta. 2015. V. 180. P. 712–721.
- 19. Alwitt R. S. The Aluminum-Water System // Oxides and oxide films. 1976. V. 4. P. 169–254.
- Thiruchitrambalam M., Palkar V. R., Gopinathan V. Hydrolysis of Aluminium Metal and Sol-Gel Processing of Nano Alumina // Materials Letters. 2004. V. 58. P. 3063–3066.
- 21. Подзорова Л. И., Ильичева А. А., Шворнева Л. И. Влияние последовательности осаждения компонентов на фазообразование в системе ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1086–1089.
- 22. *Суворов С. А., Дорофеев М. Б.* Фазообразование и микроструктура композиций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 4–5. С. 19–22.

УДК 535.343.2::620.179.13+544.23::544.525

## ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 7200 СМ<sup>-1</sup> В ВОЛОКОННОМ СВЕТОВОДЕ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОН-ГРУПП В СЕРДЦЕВИНЕ

#### © 2024 г. Гнусин П. И.

ООО «Нева Технолоджи» Россия, 198097, г. Санкт-Петербург, ул. Новоовсянниковская, 17 лит. А e-mail: pavel.gnusin@nevatec.ru Поступила в редакцию 01.06.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Для многомодового волоконного световода, сердцевина которого сформирована кварцевым стеклом типа KУ-1 с высоким содержанием гидроксильных групп, проведено изучение динамики обратимого (восстанавливающегося) изменения оптического поглощения данных групп вблизи 7200 см<sup>-1</sup> при нагреве световода до 1050°С. На основании разложения полосы поглощения на спектральные компоненты, проделанного при различных температурах, были сделаны предположения относительно структуры центров поглощения, связанных с ОН-группами.

Ключевые слова: кварцевое стекло, гидроксильные группы, ОН-группы, оптическое поглощение, спектроскопия с температурным разрешением. DOI: 10.31857/S0132665124020136, EDN: QXANLE

### ВВЕДЕНИЕ

Влияние на свойства кварцевого стекла водородсодержащих групп, в виде локальных дефектов зачастую присутствующих в его составе, изучалось ранее в целом ряде научных работ. В частности, в работах [1, 2] детально исследовалось влияние данных примесей на механические свойства стекла, работы [3–5] и ряд других посвящены исследованию структуры полос ИК-поглощения и рамановского рассеяния водородсодержащих групп в образцах кварцевого стекла различных типов. В качестве образцового примера подобного исследования приведем работу [6], где детально описывались основные полосы поглощения молекул воды SiOH и SiH групп и их обертоны, приводилось сопоставление между полосами и конкретными типами колебаний указанных групп. Стоит также упомянуть работу [7], в которой исследовалась термическая чувствительность основной полосы ИК-поглощения ОН-групп (с центром 3684 см<sup>-1</sup>), в диапазоне температур 300-2000 К. Авторами было установлено, что наибольшие изменения параметры данной полосы претерпевают в диапазоне температур 1300–1600 К. В работах [4, 8, 9] приводилось разложение на гауссовы компоненты основной полосы и ее первого обертона с центром вблизи 1360 нм (7350 см<sup>-1</sup>), измеренных в волоконных световодах с сердцевиной на основе «мокрого» кварцевого и германосиликатного

стекол. Более подробный обзор, посвященный данной тематике, можно найти в работе [10].

Стоит особенно подчеркнуть, что в различных публикациях приводятся противоречивые данные по количеству и форме спектральных компонент, использованных для аппроксимации обоих вышеупомянутых полос. Число предлагаемых компонент варьируется от двух [7] и трех [11] до девяти [9]. Большинство авторов [6, 8, 12] приводят разложение, состоящее из четырех полос. Отметим, что предполагаемое число наблюдаемых спектральных компонент коррелирует с моделью, которую авторы используют для описания колебаний OH-групп.

Отдельно стоит упомянуть научные работы, в которых исследуется поглощение водородсодержащих групп, создаваемое при связывании молекулярного водорода с сеткой стекла. Объектом подобных исследований, как правило, являются волоконные световоды [13, 14], насыщение водородом которых в силу малого поперечного размера можно осуществить за сравнительно малое время. В частности, в публикации [15] было отмечено, что наведенные таким образом полосы поглощения подвержены термическому отжигу даже при относительно низких температурах (400–500°С).

Исследование процессов термического отжига, однако, предполагает, что в деталях известна термоиндуцированная модификация данных полос в образцах стекла, где отжига не происходит. В опубликованных к настоящему моменту работах, посвященных полосам ИК-поглощения гидроксильных групп, по нашему мнению, необходимой детальной информации не содержится. В частности, в работе [7] не было проведено разложение полосы поглощения на компоненты, что затрудняет понимание физических процессов, сопровождающих изменение полос. В работе [16] исследование проведено лишь при охлаждении стекла (20– 290 K), что не позволяет использовать данные результаты при анализе процессов термического отжига, кроме того, не варьировалось спектральное положение отдельных компонент. Данное исследование было предпринято с целью исследования термоиндуцированных изменений в структуре термически стабильных ОН-групп, содержащихся в кварцевом стекле.

# ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовался многомодовый волоконный световод с диаметром сердцевины 100 мкм и диаметром световедущей части 125 мкм. Сердцевина световода состояла из стекла КУ-1 с высоким содержанием гидроксильных групп (~800 ppm). В работе исследовался первый обертон основной полосы поглощения ОН-групп. Величина поглощения в максимуме обертона (на длине волны 1383.3 shм) при комнатной температуре составляла 0.78 дБ/см.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — источник излучения, 2 — оптический спектроанализатор, 3 — исследуемый световод, 4 — резистивная печь, 5 — вспомогательный многомодовый BC, 6 — точки сварки световодов.

Для исследования термических изменений поглощения была собрана установка, схематически изображенная на рис. 1.

Участок исслелуемого световола ллиной  $L = (4.5 \pm 0.5)$  см (3) был соелинен посредством сварки (6) с двумя участками германосиликатного многомодового световода (5) с диаметром сердцевины 50 мкм, не содержащим в сердцевине значительного количества ОН-групп, и помещен в резистивную печь (4), устройство которой описано в работе [17]. Погрешность определения длины участка исследуемого световода, не влияющая на точность определения относительной интенсивности, спектрального положения и ширины компонент составной полосы, в приведенных результатах не учитывалась. Температура печи в процессе эксперимента изменялась по линейному закону от 25 до 1050°C со скоростью 0.25°С/сек с помощью программируемого микроконтроллера, контроль температуры осуществлялся с помошью платино-платинородиевой термопары. В качестве источника излучения была использована галогеновая лампа (1), для регистрации излучения использовался оптический спектроанализатор Ando AQ-6317B (2). Регистрация оптического излучения спектрального диапазона 1300-1650 нм осуществлялась с разрешением 1 нм, время регистрации одного спектра составляло 30 сек. Из зарегистрированного спектра было затем осуществлено вычитание слабо меняющейся с длиной волны компоненты оптических потерь, связанных с рэлеевским рассеянием и потерями на сварках световодов. После окончания нагрева исследуемый ВС был охлажден до комнатной температуры с целью проверки обратимости термических изменений исследуемой полосы поглощения. В процессе охлаждения было установлено, что необратимого отжига данной полосы при нагреве до 1050°C не происходит, т.е. уровень поглощения и форма полосы восстанавливаются в процессе охлаждения до первоначального состояния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 показана форма исследуемой полосы поглощения ОН-групп при комнатной и повышенной температурах. Отметим, что в ходе нагрева происходит немонотонное изменение максимального уровня оптических потерь и смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону. При нагреве до 700°С максимальное значение поглощения возрастает, в ходе дальнейшего повышения



Рис. 2. Изменение полосы поглощения ОН-групп в ходе нагрева участка исследуемого ВС.

температуры происходит снижение максимального уровня оптических потерь. Также по мере нагрева происходит заметный рост длинноволнового края полосы поглощения. Коротковолновый край, напротив, практически сохраняет свою форму при изменении температуры.

Как видно из рис. 2, в процессе нагрева форма полосы поглощения ОН-групп меняется весьма существенно, при этом как при комнатной, так и при повышенных температурах полоса имеет несимметричную форму, что свидетельствует о ее составной структуре.

С целью более детального изучения термоиндуцированных изменений, происходящих в структуре OH-групп сетки стекла при росте температуры, было сделано разложение наблюдаемой полосы поглощения на составляющие компоненты. В качестве компонент разложения были выбраны гауссовы полосы, соответствующие неоднородно-уширенным спектральным линиям. С целью поиска оптимального состава и положения компонент в ходе процедуры разложения было проверено несколько вариантов расположения полос с разным количеством компонент (от 2 до 6), с различным спектральным положением, амплитудой и шириной при комнатной температуре. Было установлено, что минимальный по количеству набор компонент, позволяющий аппроксимировать наблюдаемый спектр поглощения с инструментальной погрешностью, включает четыре компоненты. Отметим,



**Рис. 3.** Разложение на гауссовы компоненты полосы поглощения, изображенной на рис. 2, при различных температурах. Приведены четырехкомпонентный и пятикомпонентный варианты разложения.

что разложение основной полосы ИК-поглощения OH-групп или ее первого обертона при комнатной температуре на четыре компоненты было ранее предложено в ряде работ [8, 9]. Однако по причинам, указанным ниже, по нашему мнению, более предпочтительным является разложение не на четыре, а на пять гауссовых компонент (для иллюстрации на рис. 3 приведено разложение на четыре и пять компонент для полос, изображенных на рис. 2). Из приведенных спектров видно, что, по сути, в пятикомпонентном разложении добавлена дополнительная относительно малая по интенсивности при комнатной температуре полоса с частотой ~ 7160 см<sup>-1</sup>, а также произведено перераспределение интенсивности между четырьмя прочими полосами.

После оптимизации параметров компонент при комнатной и повышенных температурах нами были построены зависимости ширины, амплитуды и положения компонент от температуры. Кроме того, в соответствии с формулой Смакулы:

$$N \cdot F = 8.72 \cdot 10^{16} \frac{n}{(n+2)^2} \alpha_{\max} \cdot \Delta U_{0.5}[\Im B] = 0.303 \cdot 10^{12} \alpha_{dB} \cdot \Delta U_{0.5}[cm^{-1}],$$

где N — количество активных центров в единице объема среды, F — сила осциллятора соответствующей полосы, n — показатель преломления стекла сердцевины световода,  $\alpha_{max}$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы,  $\alpha_{dB}$  — та же величина, выраженная в децибелах на сантиметр,  $\Delta U_{0.5}$  — ширина соответствующей полосы поглощения на половине ее высоты, — для каждой из компонент было рассчитано значение произведения ( $N \times F$ ). Отметим, что для системы из четырех компонент указанные величины меняются в пределах погрешности немонотонно, в то время как для системы из пяти компонент наблюдаются монотонные в пределах погрешности зависимости. Точность аппроксимации спектров как при комнатной, так и при повышенных температурах в обоих случаях не превышала экспериментальной погрешности.

В качестве подтверждения корректности выбранного пятикомпонентного разложения отметим, что, в отличие от работы [11], авторам не удалось подобрать систему из трех или менее полос, задаваемых функцией Пирсона VII, ширину которых для удовлетворительной аппроксимации массива измеренных спектров не понадобилось бы существенно и немонотонно варьировать для спектров, измеренных при разной температуре. Кроме того, полученное трехкомпонентное разложение содержало полосу с шириной на половине высоты ~ 200 см<sup>-1</sup>, близкую по форме к лорентцевому контуру, что представляется автором не соответствующим физической реальности.

Чтобы заведомо избежать физически некорректного разложения экспериментально полученных спектров, мы постарались заменить разложение по четырем гауссовым полосам разложением по четырем полосам, задаваемым функцией Пирсона VII [18]. Однако данная замена не привела к кардинальному изменению положения и спектральной ширины наблюдаемых полос и вместе с тем существенно осложнила вычисления и увеличила шумы вычисленных параметров полос. Также отметим, что все тенденции температурной динамики полос поглощения и, в частности, немонотонное поведение параметров полос одинаково проявляются при разложении с использованием гауссовых компонент и компонент Пирсона VII. Для иллюстрации на рис. 4 приведены компоненты обеих разложений спектра, полученного при комнатной температуре. Очевидна корреляция компонент обоих разложений.



Рис. 4. Сопоставление разложения на гауссовы компоненты и разложения на компоненты Пирсона VII.

В качестве дополнительного обоснования проведенного пятикомпонентного разложения отметим, что в семикомпонентной модели разложения полосы основного колебания гидроксильных групп, представленной в работе [19] (рис. 9), пять наиболее выраженных полос: w0 (основное колебание); w1, w2 (колебания OH-группы, связанной с кислородом регулярной сетки); w3, w4 (сопоставлено с низкочастотным колебанием OH-группы, атом водорода которой связан с атомом кислорода другой OH-группы) — по взаимному расположению и относительной ширине хорошо согласуются с полосами использованного нами разложения.

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве первого шага анализа полученных результатов нами были построены зависимости изменения параметров полос четырехкомпонентного разложения от температуры (рис. 5; на вставке представлена область, выделенная горизонтальными полосами).

Ключевой особенностью, четко прослеживаемой на рис. 5, является немонотонная зависимость параметров полосы IV от температуры. В частности, до температуры 550°С произведение силы осциллятора на концентрацию активных центров для данной полосы испытывает монотонный спад, который сменяется на монотонный рост при более высоких температурах. Похожим образом изменяется и резонансная длина волны указанной компоненты. Отметим, что шумы параметров указанной полосы относительно невелики, что видно из рис. 5.

Нами было найдено лишь одно возможное объяснение данной закономерности: полоса IV является составной, причем температурная динамика ее компонент различна, что указывает на принадлежность компонент к активным центрам с разной структурой. В связи с этим было проведено пятикомпонентное разложение спектров поглощения в диапазоне исследованных температур (рис. 3). Результаты исследования температурной динамики полос данного разложения представлены на рис. 6. В табл. 1 представлены параметры гауссовых компонент использованного нами разложения при комнатной температуре (fc — спектральное положение центра полосы при данной температуре). Первые четыре компоненты, расположенные в порядке убывания частоты, приблизительно соответствуют



**Рис. 5.** Температурная зависимость величины (N×F) и спектрального положения fc компонент исследуемой полосы поглощения, полученная при четырехкомпонентном разложении на гауссовы полосы.



**Рис. 6.** Температурная зависимость величины (N×F) и спектрального положения fc компонент исследуемой полосы поглощения, полученная для окончательного (пятикомпонентного) разложения.

полосам четырехкомпонентного разложения, а также полосам, предложенным в работе [8], последняя компонента — введенная нами дополнительная полоса.

Еще раз подчеркнем обратимый характер изменения формы составной полосы поглощения водородсодержащих групп даже при нагревании световода до высоких температур (свыше 1000°С), что свидетельствует об отсутствии перемещения атомов водорода или ОН-групп в термоиндуцированных процессах на существенные расстояния. В то же время в волоконных решетках, записанных в ВС, насыщенном молекулярным водородом, уже при 200-300°С происходит существенное необратимое изменение полосы поглощения ОН-групп [13]. Это означает, что локальная конфигурация атомов вблизи водородсодержащих групп в стекле KU-1 и в облученной сердцевине ВС, содержавшей молекулярный водород, существенно отличается. Наиболее естественно объяснить это отличие тем фактом, что при взаимодействии молекулы водорода с сеткой стекла два атома водорода связываются с сеткой стекла в близко расположенных точках и формируют локальную конфигурацию, включающую оба атома, например конфигурации  $w_3 - w_4$  и w5 — w6 из статьи [19]. В таком случае стекло KU-1 не должно содержать данных локальных атомных конфигураций, иначе наблюдался бы отжиг рассматриваемой полосы поглощения. Это означает, что наблюдаемые четыре гауссовых
компоненты полосы поглощения связаны с атомными конфигурациями, включающими одну водородсодержащую группу.

Как видно из рис. 6, наибольшее изменение интегральной интенсивности демонстрируют полоса II (спад более чем в 3 раза в исследованном диапазоне температур) и полоса IV (рост приблизительно в 2.5 раза). Изменения интенсивности прочих гауссовых компонент в несколько раз уступают данным. Из отчетливо наблюдаемых особенностей динамики прочих компонент отметим рост интенсивности, а также небольшой немонотонный сдвиг резонанса в сторону уменьшения частоты с ростом температуры для полосы III.

По нашему мнению, такая динамика II и IV компонент исследованной полосы поглощения может быть объяснена только одним явлением: переходом дефектных центров одного типа в центры другого. Еще раз подчеркнем, что при охлаждении световода спектр оптических потерь полностью восстанавливается, т.е. указанный переход может быть только обратимым и, следовательно, не связан с протеканием химических реакций.

В качестве возможного варианта такого перехода, по мнению авторов, наиболее целесообразно рассмотреть переход между двумя устойчивыми состояниями OH-группы, атом водорода которой связан водородной связью с атомом кислорода пяти- либо шестизвенного сегмента сетки стекла. Теоретически существование двух устойчивых положений для такой конфигурации атомов было показано в работе [19]. Рис. 4 демонстрирует зависимость внутренней энергии системы от расстояния между атомами водорода и кислорода, обладающую двумя локальными минимумами. Отметим, что ширина полос поглощения для двух состояний, согласно результатам расчетов, представленным на рисунке, должна быть различной в силу большой разницы в отношении ширины потенциальной ямы для атома водорода к ее глубине. Указанная разница достаточно отчетливо прослеживается в отношении полос II и IV (табл. 1).

Возможной причиной такого перехода может выступать увеличение расстояния между атомами сетки стекла с ростом температуры, в результате которого расстояние между OH-группой и находящемся напротив нее атомом кислорода увеличивается. В определенный для каждой связанной водородной связью пары H···O момент близкого положения указанных атомов становится неустойчивым, в связи с чем происходит «переключение» дефектного центра -OH···O = в состояние с более удаленным расположением пары атомов, связанных водородной связью, при этом новое состояние имеет резонанс уже в полосе IV. При возвращении длин межатомных связей сетки стекла к прежнему значению дефектный центр также возвращается в исходное состояние, характеризуемое резонансом в полосе II. Таким образом, сопоставление II и IV гауссовых компонент пятикомпонентного

25°C	fc. см <sup>-1</sup>	adB, дБ/см	rU0.5, см <sup>-1</sup>	N×f, 1012 см <sup>-3</sup>
Полоса I	7425.14	0.070	186.58	4.0
Полоса II	7231.41	0.790	83.17	19.9
Полоса III	7175.25	0.292	283.16	25.1
Полоса IV	7022.56	0.067	354.16	7.2
Полоса V	7162.56	0.156	59.98	10.2

**Таблица 1.** Параметры гауссовых компонент использованной системы разложения спектров поглощения OH-групп при комнатной температуре

разложения двум модификациям дефектного центра -OH×××O= позволяет убедительно объяснить наблюдаемое изменение этих полос, в наибольшей степени «ответственное» за изменение формы общей полосы поглощения.

В этой связи обратим внимание на достаточно четко прослеживаемую для полосы II тенденцию к уменьшению частоты вибрации с ростом температуры. По нашему мнению, столь ярко выраженное монотонное смещение относительно узкой и интенсивной полосы свидетельствует о том, что термоиндуцированное изменение сетки стекла BC оказывает существенное влияние на дефектный центр, связанный с этой полосой. Этот факт служит дополнительным подтверждением в пользу выдвинутой гипотезы о природе компонент II и IV.

Говоря об остальных компонентах сделанного пятикомпонентного разложения, отметим, что, поскольку эти компоненты не демонстрируют столь существенного изменения интегральной интенсивности, их следует сопоставить с другими типами дефектных центров, содержащих гидроксильную группу. Кроме того, еще раз подчеркнем отсутствие отжига во всех компонентах полосы поглощения, что, по нашему мнению, служит основанием для сопоставления наблюдаемых спектральных полос одиночным (неспаренным) гидроксильным группам не позволяет согласиться с интерпретацией данных компонент, предложенных в работе [19].

В частности, две сравнительно близкие по интегральной интенсивности во всем диапазоне температур компоненты I и V достаточно хорошо согласуются по частоте и относительному частотному расщеплению  $\left| \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \right|$  при комнатной температуре с частотами полос поглощения первых обертонов симметричной и антисимметричной мод растягивающей вибрации молекулы воды (7425 и 7162 см<sup>-1</sup> для исследуемого образца, 7445 и 7201 см<sup>-1</sup> для молекулы воды H<sub>2</sub><sup>16</sup>O [20]). Обе компоненты полученного нами разложения также имеют относительно невысокую спектральную ширину. Эти два фактора позволяют предположить, что I и V компоненты проделанного нами разложения пердставляют «свободные» OH-группы, то есть такие гидроксильные группы, атом водорода в которых не связан водородной связью с атомами сетки стекла. В данном предположении низкочастотная компонента V соответствует симметричной колебанию комплекса =Si-O-H (связи Si-O и O-H изменяют длину синхронно), в то время как высокочастотная компонента I соответствует антисимметричной моде колебаний.

Наконец, полоса III, достаточно широкая и интенсивная, по нашему мнению, соответствует гидроксильным группам, также связанным с атомом кислорода сетки стекла, но расположенным внутри кольца, содержащего более шести атомов кремния. Поскольку двойной потенциальной ямы, согласно работе [19], при таком расположении атомов не возникает, мы наблюдаем одну, достаточно интенсивную полосу, ширина которой обусловлена флуктуацией локальной конфигурации сетки стекла.

Здесь уместно поставить вопрос о том, почему мы рассмотрели две моды колебаний «свободных» ОН-групп и при этом пренебрегли рассмотрением мод колебаний гидроксильных групп, связанных водородной связью с атомом кислорода сетки стекла. Строгое обоснование проделанного разложения, безусловно, должно включать моделирование колебательных процессов сетки стекла, что выходит за рамки данной экспериментальной работы. По нашему мнению, модового расщепления полосы поглощения колебаний сложных комплексов вида  $=Si-O-H\cdots O = в$  данном случае не наблюдается в силу демпфирующего влияния водородной связи (…) на растягивающее колебание связи Si-O, что, в конечном итоге, приводит к уменьшению величины расщепления. В результате полосы поглощения сложных мод колебаний сливаются в одну полосу с большей спектральной шириной. Действительно, спектральная ширина гауссовых компонент II и особенно III и IV в проделанном разложении достаточно велика. При этом субкомпоненты, соответствующие разным модам колебаний, обладают одинаковой температурной динамикой, поскольку относятся к одному типу дефектных центров. В результате мы наблюдаем поведение сложной полосы, состоящей из нескольких неразрешимых субкомпонент, аналогичное поведению одной неоднородно уширенной полосы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось термоиндуцированное обратимое изменение первого обертона полосы поглощения OH-групп, изначально присутствовавших в силикатной сердцевине многомодового волоконного световода. Было проведено разложение обертона полосы поглощения на пять гауссовых компонент в диапазоне температур 25–1050°С. Полученные компоненты сопоставлены с возможными конфигурациями одиночной (неспаренной) гидроксильной группы в локальном окружении сетки стекла. Три наиболее интенсивные спектральные компоненты сопоставлены с комплексами вида =Si-O-H…O = (гидроксильные группы, связанные водородной связью с атомом кислорода сетки стекла), а две менее интенсивные – с симметричной и антисимметичной модами колебаний комплекса =Si-O-H («свободные» гидроксильные группы).

Изменение формы обертона полосы поглощения OH-групп при температурном воздействии сопоставлено главным образом с обратимой термоиндуцированной модификацией дефектного центра вида ≡Si−O−H…O =, атомы кислорода и кремния в котором принадлежат одному пяти- или шестизвенному кольцу. Данное изменение сопровождается увеличением длины водородной связи H…O, с переходом в альтернативную устойчивую конфигурацию.

Результаты работы использованы при анализе динамики отжига фотоиндуцированных ОН-групп в волоконном световоде с германосиликатной сердцевиной, насыщенном молекулярным водородом (в настоящее время работа готовится к публикации).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.М. Машинскому за предоставленные для исследования образцы волоконных световодов, а также С.А. Васильеву, О.И. Медведкову, В.Г. Плотниченко, В.В. Колташеву и А.М. Ефимову (Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН) за обсуждения, посвященные тематике статьи. Автор также выражает благодарность создателям в настоящее время не работающего интернет-портала *http://www1.lsbu.ac.uk* за справочную информацию о колебательных спектрах молекул воды, оказавшуюся полезной при подготовке данной публикации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shelby J. E. Density of vitreous silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. T. 349. P. 331–336.
- 2. Lepage J., Burneau A., Guyot N., Maurice G. Porous silica-water interactions. II. Mechanical and dielectric effects // Journal of Non-Crystalline Solids. 1997. T. 217. P. 11–21.
- 3. *Rose A. H., Bruno T. J.* The observation of OH in annealed optical fiber // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. T. 231. P. 280–285.
- Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Mashinsky V. M., Sidorov V. A., Guryanov A. N., Khopin V. F., Dianov E. M. Hydroxyl groups in germania glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. T. 296. P. 88–92.
- 5. Рыбалтовский А. О., Колташев В. В., Медведков О. И., Рыбалтовский А. А., Соколов В. О., Клямкин С. Н., Плотниченко В. Г., Дианов Е. М. Фото- и термоиндуцированные реакции с участием водорода в волоконных световодах с высокой концентрацией германия в сердцевине // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 12. Р. 1147–1154.
- 6. *Dawis K. M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. T. 201. P. 177–198.
- 7. *Grzechnik A., McMillan P. F.* Temperature dependence of the OH-absorption in SiO<sub>2</sub> glass and melt to 1975 K // American Mineralogist. 1998. T. 83. № 3. P. 331–338.
- 8. *Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W.* Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. T. 203. P. 19–26.
- 9. *Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Dianov E. M.* Hydroxyl groups in germanosilicate glasses es // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. T. 278. P. 85–98.
- Efimov A. M., Pogareva V. G. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm<sup>-1</sup> region // Chemical Geology. 2006. T. 229. P. 198–217.
- Efimov A. M., Hobert H. Dispersion analysis of asymmetric band shapes: Application to the IR absorption spectrum of silica glass // Journal of Materials Science. 2004. T. 39. P. 3695–3703.
- Walrafen G. E., Samantha S. R. Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica // J. Chem. Phys. 1978. T. 69. P. 493–495.
- 13. Lancry M., Niay P., Douay M., Depecker C., Cordier P., Poumellec B. Isochronal annealing of BG written either in H2-loaded, UV hypersensitized or in OH-flooded standard telecommunication fibers using ArF laser // Journal of Lightwave Technology. 2006. T. 24. № 3. P. 1376–1387.
- Gnusin P. I., Vasiliev S. A., Medvedkov O. I., Dianov E. M. Temperature-Resolved Spectroscopy of UV-Induced Absorption in H2-loaded Germanosilicate Fiber // Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP) conference proceedings (2012).
- 15. Lancry M., Niay P., Bailleux S., Douay M., Depecker C., Cordier P., Riant I. Thermal stability of the 248-nm-induced presensitization process in standard H2-loaded germanosilicate fibers // Appl. Opt. 2002. T. 41. № 34. P. 7197–7204.
- Navarra G., Vella E., Grandi S., Leone M., Boscaino R. Temperature effects on the IR absorption bands of hydroxyl and deuteroxyl groups in silica glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2009. T. 355 P. 1028–1033.

- 17. Божков А. С., Васильев С. А., Медведков О. И., Греков М. В., Королев И. Г. Установка для исследования изменения наведенного преломления в волоконных световодах при высоких температурах // Приборы и техника эксперимента. 2005. № 4. Р. 76–83. http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/pvii.htm
- 18. *Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Dianov E. M.* Hydroxyl groups in high-purity silica glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. T. 261. P. 186–194.
- Tennyson J., Bernath P. F., Brown L. R., Campargue A., Daumont L., Gamache R. R., Hodges J. T., Naumenko O. V., Polyansky O. L., Rothman L. S., Vandaele A. C., Zobov N. F., al Derzi A. R., Fabri C., Fazliev A. Z., Furtenbacher T., Csaszar A. G., Gordon I. E., Lodi L., Mizus I. I. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H2160 // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. T. 117. P. 29–58.

# — КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ ——

УДК 544.638; 553.611.6

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg HA AI В СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕКТИТАХ

© 2024 г. Аликина Ю. А., Хамова Т. В., Голубева О. Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 e-mail: morozowa\_u\_a@mail.ru Поступила в редакцию 25.12.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Исследована зависимость  $\zeta$ -потенциала поверхности синтетических алюмосиликатов со структурой монтмориллонита систематически меняющегося состава Na<sub>2x</sub>(Al<sub>2(1-x)</sub>, Mg<sub>2x</sub>)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, где 0.1  $\leq$  x  $\leq$ 0.9, от химического состава образцов и pH среды. Показано влияние степени изоморфного замещения атомов магния на алюминий на характер изменения  $\zeta$ -потенциала. Повышение степени изоморфного замещения и увеличение pH среды сопровождается увеличением отрицательного заряда поверхности образцов. Полученные результаты позволяют осуществлять выбор оптимальных составов алюмосиликатных сорбентов для извлечения разнозаряженных ионов из водных растворов с различными значениями pH, а также для использования в качестве носителей лекарственных препаратов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, смектиты, ζ-потенциал, гидротермальный синтез, монтмориллонит.

DOI: 10.31857/S0132665124020142, EDN: QXABAH

Синтетические слоистые силикаты представляют собой важный класс материалов, который имеет структурные преимушества природных минералов и при этом не обладает их недостатками. Наличие примесей, некотролируемый химический и дисперсионный состав, неоднородность поверхности могут ограничивать более широкое применение природных глин в ряде областей, например в медицине, где требуется строгий контроль данных параметров. Полученные путем направленного гидротермального синтеза алюмосиликаты обладают комплексом заданных характеристик, таких как фазовый состав, размер и морфология частиц, наличие активных центров на поверхности различной природы, высокая удельная поверхность и сорбционная емкость (например, [1-4]). Все это делает их одними из наиболее перспективных материалов широкого спектра применения. Слоистые силикаты смектитового ряда активно используются в качестве наполнителей, для очистки воды и воздуха от различных загрязнений, при адсорбции тяжелых металлов, радионуклидов, биоцидных соединений и других органических молекул [5–9]. Ввиду низкой токсичности синтетические алюмосиликаты могут использоваться в качестве носителей протиовоопухолевых препаратов, а также антибиотиков, что позволит сократить дозу лекарства и уменьшить риск развития резистентности [10–11].

Многие лекарственные препараты в растворе могут иметь как катионную (имипрамин, перфеназин, доксорубицин и др.), так и анионную форму (например, 5-фторурацил), в связи с чем возникает необходимость исследования особенностей изменения  $\zeta$ -потенциала поверхности адсорбентов с целью оценки возможности адсорбции разнозаряженных ионов из водных растворов. В глинистых минералах типа 2 : 1 поверхностный заряд возникает на тетраэдрических сетках за счет гидролиза связей Si–OH или Al–OH. В зависимости от структуры кремния и pH раствора суммарный поверхностный заряд может быть положительным или отрицательным. При pH ниже pH точки нулевого заряда (pH<sub>0</sub>) глина будет обладать анионообменной способностью, а при pH > pH<sub>0</sub> — катионообменной [12].

В данной работе была исследована зависимость изменения заряда поверхности от pH среды синтетических алюмосиликатов группы смектита (составы образцов и их обозначения приведены в табл. 1), полученных в гидротермальных условиях по ранее описанной методике [2]. В качестве образца сравнения использовался природный бентонит (месторождение — Хакасия, 10-й Хутор).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3, CuK $\alpha$ -излучение, режим работы — 40 кВ/40 мА. Элементный анализ алюмосиликатов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3SBH (TESCANBRNO, s.r.o., Чешская Республика), оборудованном рентгеновским микроанализатором (РМА) энергодисперсионного типа x-Act Energy (Oxford Instruments, Tubney Woods, Abingdon, Oкcфордшир, Великобритания). ζ-потенциал образцов определяли с использованием анализатора размеров частиц и ζ-потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Предварительно готовили суспензию, диспергируя 25 мг образца в 50 мл деионизированной воды и подвергая полученную суспензию ультразвуковой обработке низкой мощности (50 Вт) в течение двух мин на ультразвуковом процессоре UP50H. Для приготовления суспензии использовали деионизированную воду, полученную из дистиллированной воды при помощи установки «Водолей» (НПП «Химэлектроника»), с удельной проводимостью не более 0.2 мк См/см. Значения рН среды варьировали в диапазоне от 2 до 11, используя растворы HCl («х.ч.») и NaOH (50% водный раствор). Величину pH измеряли при помощи цифрового рН-метра МЕГЕОН РН 17206, точность измерений составляет  $\pm 0.1$  pH.

Обозна-	на- не Состав по синтезу вца	Содержание оксидов по EDX анализу, мас.%							
чение образца		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
A10.2	Na <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> Mg <sub>1.8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	57.9	5.7	19.6	—	3.5			_
A10.5	$Na_{1.5}Al_{0.5}Mg_{1.5}Si_4O_{10}(OH)_2H_2O$	58.4	17.9	2.9	—	-	_	—	
A11.0	$Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2H_2O$	58.2	27.4	10.1	_	4.4	_		-
Al1.2	Na <sub>0.8</sub> Al <sub>1.2</sub> Mg <sub>0.8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	57.6	27.9	7.8	_	4.3			
A11.8	Na <sub>0.2</sub> Al <sub>1.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	57.8	29.4	2.6	—	2.0	_	—	_
Бентонит	_	46.6	16.1	3.3	2.6	1.9	0.7	0.5	0.5

Таблица 1. Состав и обозначение образцов



Рис. 1. Дифрактограммы синтетических образцов (*a*) и природной бентонитовой глины (б). Обозначение основных фаз: М — монтмориллонит (PDF № 13–135), К — каолинит (PDF № 13–135), \* — кварц (PDF № 46–1045),  $\Delta$  — кальцит (PDF № 1–837).



Рис. 2. Зависимость ζ-потенциала от pH среды для синтетических МТ различного состава и природной бентонитовой глины.

Синтезированы однофазные образцы смектитового ряда с различной степенью изоморфного замещения магния на алюминий, о чем свидетельствуют приведенные дифрактограммы (рис. 1*a*) и данные энергодисперсионного анализа (табл. 1). Природный бентонит наряду с глинистыми минералами (монтмориллонит, каолинит) содержит примеси кварца и кальцита.

На рис. 2 приведен график зависимости ζ-потенциала от pH среды для синтетических смектитов различного состава, а также природной бентонитовой глины. Результаты показывают, что с увеличением содержания оксида алюминия в синтетических образцах с 5 до 29% происходит увеличение по модулю значений дзетапотенциала. При этом природная бентонитовая глина характеризуется наименее отрицательным поверхностным зарядом. По мере уменьшения значений pH среды с 11 до 2 все образцы становятся менее электроотрицательными, что типично для большинства алюмосиликатов [12].

Состав All.0 демонстрирует наиболее значительные изменения ζ-потенциала поверхности в зависимости от pH: при увеличении pH от 2 до 11 отрицательный заряд поверхности увеличивается более чем на 20 мВ. В целом, синтетические монтмориллониты всех составов имеют более отрицательный заряд поверхности по сравнению с природной бентонитовой глиной, что позволяет сделать вывод о потенциале их использования для извлечения, прежде всего, катионов из водных растворов. Рост заряда поверхности в области кислых значений pH свидетельствует о возможности использования таких материалов для адсорбции анионов из растворов с повышенной кислотностью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 1023033000085-7-1.4.3).

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Голубева О. Ю., Ульянова Н. Ю., Костырева Т. Г., Дроздова И. А., Мокеев М. В. Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физикохимические свойства // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 753–763.
- Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271–276.
- 3. *Reinholdt M., Miehé-Brendlé J., Delmotte L., Le Dred R., Tuilier M-H.* Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium // Clay Minerals. 2005. V. 40. № 2. P. 77–190.
- 4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Hemolytic Activity and Cytotoxicity of Synthetic Nanoclays with Montmorillonite Structure for Medical Applications. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 9. P. 1470.
- Abdel-Gawad A. M., Ramadan A. R., Flores A., Esawi A. M. K. Fabrication of Nylon 6-Montmorillonite Clay Nanocomposites with Enhanced Structural and Mechanical Properties by Solution Compounding // Polymers. 2022. V. 14. P. 4471.
- *Zhu Y., Iroh J. O., Rajagopolan R., Aykanat A., Vaia R.* Optimizing the Synthesis and Thermal Properties of Conducting Polymer – Montmorillonite Clay Nanocomposites // *Energies.* 2022. V. 15. P. 1291.
- Zango Z. U., Garba A., Garba Z. N., Zango M. U., Usman F., Lim J.-W. Montmorillonite for Adsorption and Catalytic Elimination of Pollutants from Wastewater: A State-of-the-Arts Review // Sustainability. 2022. V. 14. P. 16441.
- Alandis N. M., Mekhamer W., Aldayel O., Jameel A. A. Hefne, Manawwer Alam. Adsorptive Applications of Montmorillonite Clay for the Removal of Ag(I) and Cu(II) from Aqueous Medium // Journal of Chemistry. 2019. V. 2019. P. 1–7
- 9. Везенцев А. И., Кормош Е. В., Здоренко Н. М., Голдовская-Перистая Л. Ф. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. 2011. № 9 (104). Вып. 15. С. 103–109.
- 10. Golubeva O. Yu., Yakovlev A. V., Shamova O. V., Zharkova M. S. Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91.
- Golubeva O. Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E. Yu., Ugolkov V. L. Peculiarities of the 5-fluorouracil adsorption on porous aluminosilicates with different morphologies // Applied Clay Science. 2020. V. 184. P. 105401
- Pek-Ing A., Yee-Kwong L. Surface Chemistry and Rheology of Slurries of Kaolinite and Montmorillonite from Different Sources // KONA Powder and Particle Journal. 2016. V. 33. P. 17–32.

# — КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ ——

УДК 666.11.7:661.875.33-13

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# © 2024 г. Лаврова М. К.<sup>1, 2</sup>, Конон М. Ю.<sup>1</sup>, Семенова Е. А.<sup>1</sup>, Данилович Д. П.<sup>2</sup>, Саратовский А. С.<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2 <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 24—26/49, лит. А e-mail: grasefoumage@gmail.com Поступила в редакцию 27.12.2023 После доработки 15.04.2024 Принята к публикации 16.04.2024

Изучены электрические свойства стекол составов  $8Na_2O-(22-x)B_2O_3-70SiO_2-xCr_2O_3$ , где *x* варьируется от 0.3 до 6 мол.%, термообработанных при 550°C в течение 48 ч. Структура стекол была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что во всех стеклах выбранных составов в процессе термообработки формируется двухкаркасная ликвационная структура, а также кристаллизуется фаза эсколаита ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При сравнении полученных значений электрического сопротивления и энергии активации электропроводности хромсодержащих стекол и стекла без Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составов высказано предположение о том, что исследованные стекла с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают ионной проводимостью, значения удельного объемного сопротивления хромсодержащих и железосодержащих стекол не отличаются друг от друга. Введение Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в натриевоборосиликатные стекла не оказывает влияния на электропроводность.

**Ключевые слова:** система Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, двухфазные стекла, электропроводность, эсколаит.

DOI: 10.31857/S0132665124020158, EDN: QWYAAB

#### введение

Большинство коммерческих составов боросиликатных стекол, помимо основных стеклообразующих компонентов, содержат значительное количество других составляющих, в том числе оксидов переходных металлов, поэтому разработка точных соотношений «структура — свойства» для расширенных диапазонов составов является одной из основных задач в науке о боросиликатном стекле и представляет интерес для стекольной промышленности [1]. Присутствие оксидов переходных металлов может придавать стеклу магнитооптические, полупроводниковые и ферромагнитные свойства [2]. Легирование стекол ионами хрома позволяет создавать материалы, перспективные для применения их в качестве светофильтров [3], оптических и электронных устройств, а также катодных материалов в аккумуляторных батареях [4]. Введение оксидов хрома благоприятно влияет на электрические и диэлектрические свойства различных стекол [5]. Однако сведения об электрических свойствах хромосодержащих натриевоборосиликатных (НБС) стекол в литературе довольно ограничены. В связи с этим данная работа посвящена исследованию влияния введения Cr2O3 на электропроводность двухфазных НБС стекол.

Стекла составов (по синтезу, мол.%)  $8Na_2O-(22-x)B_2O_3-70SiO_2-xCr_2O_3$ , где *x* меняется от 0.3 до 6 мол.% были синтезированы традиционной варкой из шихты. В качестве исходных компонентов были использованы  $Na_2CO_3$  марки «х.ч.»,  $H_3BO_3$  и  $Cr_2O_3$  марки «ч.д.а.», SiO\_2 в виде молотого особо чистого кварцевого стекла марки KB (ГОСТ 15130-86). Варку стекол осуществляли в платиновом тигле в силитовой печи с непрерывным перемешиванием расплава платиновой мешалкой в течение 2 ч при температуре 1450–1550°С. Полученную стекломассу отливали на подогретую металлическую пластину и помещали в электрическую муфельную печь, где проводили отжиг стеклянных блоков в течение 5–6 мин при температуре 560–650°С. Далее блоки выдерживали в выключенной печи, где они остывали до комнатной температуры. Зат ем отожженные стекла подвергали термообработке на воздухе в муфельной печи при температуре 550°С в течение 48 ч для инициации процесса фазового разделения. Синтезированные стекла были проанализированы с помощью методик аналитической химии [6].

Для исследования морфологических особенностей распределения фаз в стеклах использован метод сканирующей электронной микроскопии (CЭM) с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN Brno, s.r.o., Чешская Республика). Свежий скол образцов стекол предварительно протравливали в 5% водном растворе HF в течение 5 сек. Затем на поверхность образцов с помощью магнетронного напыления наносился тонкий слой углерода. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов детектора обратно рассеянных электронов — в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 30 кВ.

Идентификация кристаллических фаз в стеклах осуществлялась методом рентгенофазового анализа (РФА) на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония), излучение CuKα, база данных PDF-2.

Определение удельного объемного сопротивления (ρ) в температурном интервале 100–400°С со скоростью нагревания 5°С/мин проводилось с помощью тераомметра E6–13М в измерительной ячейке с графитовыми электродами. В качестве образцов использовались плоскопараллельные стеклянные пластины с нанесенным на их поверхность графитом.

Величину удельной электропроводности (σ) определяли по уравнению:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\Im}}$$

К полученным зависимостям логарифма удельной электрической проводимости (lgo) от обратной температуры (1/*T*) применяли линейную аппроксимацию в соответствии с уравнением: 1

$$\lg \sigma = a + b \frac{1}{T}$$
.



**Рис. 1.** (а) — микрофотография стекла 8/70-2, термообработанного при 550°С в течение 48 ч. Врезка — съемка с помощью детектора вторичных электронов (рельеф). Увеличение — 100 тыс. раз. Фон съемка в режиме контраста по среднему атомному номеру. Увеличение — 5 тыс. раз; (б) дифрактограммы стекла 8/70-2 после отжига (кривая 1) и термообработанного при 550°С в течение 48 ч (кривая 2). Обозначения на рисунке соответствуют кристаллическим фазам: х —  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85-0869); q — кварц (86-1630), пустой круг — кристобалит (82-1410); (в) зависимость логарифма эффективного электрического сопротивления при температуре 200°С от содержания Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Cr, Fe) в мол.% по синтезу для исследованных стекла, термообработанных по режиму: 1 — хромсодержащие стекла, термообработанные при температуре 550°С, 48 ч; 2 — железосодержащие стекла, термообработанные при температуре 550°С, 144 ч; 3 — стекло 8/70, термообработанное при температуре 550°С, 144 ч.

Коэффициенты *a* и *b* рассчитывали методом наименьших квадратов. Значения энергии активации ( $E_a$ ) с погрешностью ±8% определяли с помощью уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

С помощью метода СЭМ было установлено, что во всех синтезированных стеклах в результате термообработки формируется двухкаркасная ликвационная структура (рис. 1, a, врезка), на фоне которой также фиксируются кристаллические включения. При съемке в режиме контраста по атомному номеру эти включения имеют светлый оттенок, что указывает на присутствие в них ионов хрома (рис. 1, a, фон).

По результатам РФА установлено, что единственной хромсодержащей кристаллической фазой для всех стекол, как отожженных, так и термообработанных (кроме 8/70–0.3, который является рентгеноаморфным), является  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (эсколаит) (рис. 1,  $\delta$ ). Именно эти кристаллы присутствуют на микрофотографиях в качестве светлых включений. Для отожженных стекол характерно присутствие слабого пика кварца, внесенного из сырьевых материалов (рис. 1,  $\delta$ , кривая 1). После термообработки для всех стекол пик кварца исчезает, но появляются характерные пики кристобалита (рис. 1,  $\delta$ , кривая 2).

Полученные значения энергии активации для исследованных стекол сравнивались с НБС стеклом состава  $8Na_2O \cdot 22B_2O_3 \cdot 70SiO_2$  (8/70) без  $Cr_2O_3$ . Из таблицы видно, что значения  $E_a$  исследованных стекол с увеличением содержания  $Cr_2O_3$ практически не отличаются от значения  $E_a$  для стекла без оксида хрома (III). Отсутствие значительных отклонений в величинах  $E_a$  косвенно указывает на неизменный характер проводимости.

Было проведено сравнение полученных значений удельного электросопротивления с НБС стеклом 8/70 без  $Cr_2O_3$  и с железосодержащими НБС стеклами близких составов (рис. 1, в) по данным [6]. Величины удельного сопротивления хромсодержащих стекол практически не отличаются от тех же показателей стекла 8/70 и стекол с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Можно предположить, что Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает влияния на

Обозначение стекла*	Состав по анализу, мол.%				E		h V
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$L_{a}$ , эв	a	0, K
8/70**	71.9	20.4	7.6	_	1.07	$2.42\pm0.09$	$-5879 \pm 56$
8/70-0.3	71.37	21.03	7.27	0.33	1.15	$2.89\pm0.05$	$-5786 \pm 26$
8/70-2	71.53	19.58	7.15	1.74	1.16	$2.63\pm0.20$	$-5866 \pm 107$
8/70-4	72.00	17.31	7.04	3.65	1.15	$2.60 \pm 0.24$	$-5789 \pm 131$
8/70-6	71.60	15.56	7.10	5.73	1.08	$2.24\pm0.19$	$-5440 \pm 101$

**Таблица.** Составы стекол по анализу (мол.%), энергия активации ( $E_a$ , эВ) и коэффициенты *а* и *b* уравнений, описывающих зависимости электропроводности от обратной температуры для стекол различных составов

\*Числа в обозначении стекла соответствуют содержанию компонентов (по синтезу, мол. %): первое — Na<sub>2</sub>O, второе через дробь — SiO<sub>2</sub>, последнее через дефис — Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*Также содержит  $Al_2O_3$  в количестве 0.1 мол. %, по данным [7]. Значения Ea, а и b приведены по данным [6].

электропроводность НБС стекол. Перенос электричества осуществляется ионами Na<sup>+</sup>, вносимыми с Na<sub>2</sub>O, содержание которого одинаково для всех стекол. Стоит отметить, что в данных стеклах проводящей является не вся площадь образца, а только площадь проводящей химически нестойкой фазы. Отсутствие диаграммы состояния четырехкомпонентной системы не позволяет определить объем натрийсодержащей проводящей фазы и коэффициент извилистости каналов этой фазы по толщине для исследованных хромсодержащих стекол. Следовательно, площадь нестойкой проводящей фазы не учитывалась, поэтому измеренное сопротивление нельзя считать удельной величиной, в связи с чем условно назовем его эффективным.

На основе полученных экспериментальных данных, согласно которым значения  $E_a$  и lgp хромсодержащих стекол не отличаются от этих величин для стекла 8/70 без Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и железосодержащих стекол, можно заключить, что исследованные стекла обладают ионной проводимостью. Присутствие эсколаита не меняет ход кривых lg $\sigma = f(1/T)$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086 (https://rscf.ru/project/22-73-00086/) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hubert M., Faber A. J.* On the structural role of boron in borosilicate glasses. // Physics and Chemistry of Glasses. 2014. V. 55. № 3. P. 136–158.
- 2. Степанов С. А., Зарубина Т. В., Игнатьев Е. Г., Скороспелов В. И. Взаимодействие ионов железа и хрома в стеклах // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 3. С. 354–360.
- 3. *Мамедов Э. К.* Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на степень окисления ионов Сг, Мо, Со в высококремнеземных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 502–508.
- Ravi Kumar G., Gopi Krichna M., Rao M. C. Cr<sup>3+</sup>, doped NaF-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramic materials for optoelectronic device application // Optik. 2018. V. 173. P. 78–87.
- Singh A. K., Gautam C. R., Madheshiya A., Dwivedi R. K. Doping effect of CrO<sub>3</sub> on crystallization and dielectric behavior of strontium titanate borosilicate glass ceramics // J. Mater Sci: Mater Electron. 2017. V. 28. P. 4161–4169.
- Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Дис. кан. хим. наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия. СПб, 2016. 139 с.
- Антропова Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем: Дис. док. хим. наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия. СПб., 2005. 588 с.