

ISSN 0132-6651

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

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



ТОМ 49

№ 1

2023

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новые двухслойные кластерные прекурсоры  $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$  и  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$  в кристаллической структуре  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* и  $K5 = 0@Ca_2\text{LiInGe}$  в кристаллической структуре  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*
- В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин* 3
- Самоорганизация интерметаллических систем: новые кластерные прекурсоры  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$  и  $K9 = 0@9(\text{Li}_8\text{Ge})$  в кристаллической структуре  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ -*oC84*, кластерные прекурсоры  $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$  и  $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$  в кристаллической структуре  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ -*oC68*, и кластерные прекурсоры  $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$  в кристаллической структуре  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ -*tI24*
- В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин* 15
- Механическая стойкость поверхности кварцевого стекла, подвергнутого тонкому отжигу
- С. Б. Еронько, А. Е. Чмель, И. П. Щербаков* 27
- Интенсификация процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами
- В. А. Шарагов, Г. И. Курикеру* 34
- Парообразование и термодинамические свойства системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- Н. Г. Тюрнина, С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, З. Г. Тюрнина, И. Г. Полякова, Е. А. Балабанова* 47
- Природа локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$
- Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин* 60
- Электротранспортные и термические свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ )
- Е. А. Чижова, А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, С. В. Шевченко* 71
- Натурные испытания защитных оксидных покрытий в условиях влажного тропического климата
- Ю. А. Кондратенко, Н. К. Голубева, Т. А. Кочина, Chi Văn Nguyễn, О. А. Шилова* 80
- Базальтовое супертонкое волокно как основа матрицы огнестойкого заполнения деформационных швов в строительных конструкциях
- В. А. Прусаков, М. В. Гравит, Я. Б. Симоненко* 89
- Декомпозиция гиббсита из алюминатных растворов в низкоинтенсивных ультразвуковых полях
- Д. В. Зарембо, А. А. Колесников, В. И. Зарембо* 97
- Регулирование реакционной способности заполнителей и минеральных добавок в портландцементных композициях посредством электронно-лучевой и термической обработки
- А. С. Брыков, С. В. Мякин, М. М. Сычев* 107



**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:  
НОВЫЕ ДВУХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ  
 $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$  И  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$   
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$   
И  $K5 = 0@Ca_2\text{LiInGe}$  В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  $Ca_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$**

© 2023 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,  
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$  ( $a = 14.080 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.625 \text{ \AA}$ ,  $V = 2339.36 \text{ \AA}^3$ ,  $P\text{-}6m2$ ) и интерметаллида  $Ca_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$  ( $a = 7.251$ ,  $b = 4.438$ ,  $c = 16.902 \text{ \AA}$ ,  $V = 543.9 \text{ \AA}^3$ ,  $Pnma$ ). Для интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$  методом полного разложения 3D фактор-графа на кластерные структуры найдено 1319 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 9. Установлены два каркасообразующих нанокластеров  $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$  с внутренним полиэдром Франка–Каспера  $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$  и  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$  с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды  $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$ . Центр кластера-прекурсора  $K57$  и  $K41$  находится в частных позициях  $1f$  и  $1c$  с симметрией  $g = -6m2$ . В большой полости каркаса расположены sdвоенные  $\text{LiGa}_{13}$  – полиэдры с центром в позиции  $1b$ . Для интерметаллида  $Ca_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$  установлен кластер-прекурсор  $K5 = 0@Ca_2\text{LiInGe}$  в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge, лежащими в основании бипирамиды и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$  и  $Ca_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$  из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

**Ключевые слова:**  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ ,  $Ca_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ , самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры  $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$ ,  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$ ,  $K5 = 0@Ca_2\text{LiInGe}_2$

**DOI:** 10.31857/S0132665122600650, **EDN:** CGOBLN

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время определены кристаллические структуры 14669 тройных интерметаллидов и 1404 четверных интерметаллидов [1, 2]. В тройных системах с участием 51 атома металла  $M$  происходит образование 472 Li-интерметаллидов и в четверных системах с участием 31 атома металла  $M$  происходит образование 55 Li-интерметаллидов.

**Таблица 1.** Кристаллохимические данные интерметаллидов. Выделены значения коротких векторов трансляций  $\text{\AA}$ 

Интерметаллид	Индекс Пирсона	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, $\text{\AA}$ и градусы	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$ [3]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.182, <b>4.390</b> , 16.758	528.4
$\text{Ca}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [4]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.251, <b>4.438</b> , 16.902	543.9
$\text{Sr}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [4]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.503, <b>4.619</b> , 17.473	605.6
$(\text{Eu}_2\text{Sr}_6)\text{Li}_4\text{Ge}_{12}$ [5]	<i>oP24</i>	<i>Pnnm</i>	11.078, 11.862, <b>4.617</b>	583.6
$\text{Ba}_6(\text{Mg}_{4.9}\text{Li}_{3.1})\text{Ge}_{12}$ [6]	<i>mC26</i>	<i>C2/m</i>	12.320, <b>4.626</b> , 11.499, $\beta = 91.89$	655.0
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{1.37}\text{In}_{0.63})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.534</b> , 19.347, 7.164	628.4
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{1.10}\text{Mg}_{0.90})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.562</b> , 19.442, 7.208	639.3
$\text{Sr}_2(\text{Li}_{1.45}\text{In}_{0.55})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.618</b> , 19.685, 7.260	660.0
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{1.1})\text{Sn}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.782</b> , 20.717, 7.743	767.1
$\text{Sr}_2(\text{Li}_{0.74}\text{Mg}_{1.26})\text{Sn}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.843</b> , 20.923, 7.805	790.9
$\text{Li}_4\text{Mg}_{15.5}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{6.5}$ [8]	<i>cP39</i>	<i>Pm-3</i>	9.387, 9.387, 9.387	827.1
$\text{Li}_{13}\text{Ba}_8\text{GaSb}_{12}$ [9]	<i>mC34</i>	<i>C2/m</i>	18.065, <b>4.941</b> , 13.012, $\beta = 126.73$	930.8
$\text{Sr}_{12}(\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1})\text{Ge}_{20}$ [10]	<i>oP52</i>	<i>Pnma</i>	14.607, <b>4.518</b> , 18.634	1229.7
$\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18})\text{Ge}_8$ [11]	<i>oP76</i>	<i>Pnma</i>	21.998, <b>4.474</b> , 18.560	1826.6
$(\text{Li}_{2.17}\text{Cd}_{2.83})\text{Ba}_4\text{Sb}_6$ [12]	<i>oC60</i>	<i>Cmcm</i>	<b>4.886</b> , 21.423, 17.968	1880.7
$\text{Li}_{20.08}\text{Mg}_{11.92}\text{Al}_{6.24}\text{Zn}_{61.78}$ [13]	<i>oC100</i>	<i>Cmcm</i>	5.102, 23.477, 13.691	1639.9
$\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ [14]	<i>hP139</i>	<i>P-6m2</i>	14.080, 14.080, 13.625	2339.4
$\text{LiLa}_{11}(\text{Ge}_4\text{In}_5)$ [15]	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	11.837, 11.837, 17.231	2414.3
$\text{LiMgCa}_{10}\text{Sb}_9$ [16]	<i>tP84</i>	<i>P4_2/mnm</i>	11.866, 11.866, 17.181	2419.0
$\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ [17]	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>	13.537, 13.537, 13.537	2480.7
$\text{Li}_{40}\text{Mg}_{12}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{84}$ [18]	<i>cI162</i>	<i>Im-3</i>	13.845, 13.845, 13.845	2653.9
$\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{1.78}\text{Al}_{1.59}$ [19]	<i>cI160</i>	<i>Im-3</i>	13.993, 13.993, 13.993	2739.9
$\text{Na}_{16}\text{Cs}_8(\text{Li}_{2.8}\text{Ge}_{133.2})$ [20]	<i>cF168</i>	<i>Fd-3m</i>	15.454, 15.454, 15.454	3690.7
$\text{Li}_{0.27}\text{Mg}_{0.12}\text{Al}_{0.55}\text{Cu}_{0.057}$ [21]	<i>hP270</i>	<i>P6_3/mmc</i>	14.116, 14.116, 28.235	4872.4
$\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ [22]	<i>cF480</i>	<i>Fd-3m</i>	19.928, 19.928, 19.928	7913.9

Восемь структурных типов четверных Li-интерметаллидов с  $V = 528.4 - 1639.9 \text{\AA}^3$  характеризуются небольшими значениями векторов трансляций  $4.390 - 4.941 \text{\AA}$ , соответствующим толщине 2D слоя и содержат в элементарных ячейках от 24 атомов в  $A_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24* ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}$ ) до 76 в  $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18})\text{Ge}_8$ -*oP76* (табл. 1) [3–22].

Девять кристаллохимически сложных структурных типов интерметаллидов содержат в элементарных ячейках от 100 атомов в  $\text{Li}_{20.08}\text{Mg}_{11.92}\text{Zn}_{61.78}\text{Al}_{6.24}$  до 480 атомов в  $\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$  (табл. 1). Из них интерметаллид  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* обладает самой большой последовательностью Вайкоффа из 27 кристаллографически независимых атомов. Кристаллическая структура интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* в [14] представлена в виде каркаса из связанных  $\text{Ga}_{12}$ -икосаэдров, димеризованных  $\text{Li}(\text{Cu}, \text{Mg})_{10}\text{Ga}_6$ -икосиоктаэдров, двух 15-вершинников  $\text{Li}(\text{Cu}, \text{Mg})_9\text{Ga}_6$  и  $\text{Li}@\text{Cu}_3\text{Ga}_{12}$ .

В настоящей работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* и  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*. Для  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* установлены два типа каркасообразующих кластеров *K57* и

K41. Для интерметаллида  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$  установлен кластер-прекурсор K5. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

Работа продолжает исследования [23–27] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

## МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [28], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел  $\{N_k\}$ , где  $N_k$  – число атомов в  $k$ -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$  и  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ , приведены в табл. 2 и 3.

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-ой уровень) и затем из слоя – трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

### *Кристаллическая структура $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$*

Параметры гексагональной ячейки:  $a = 14.080 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.625 \text{ \AA}$ ,  $V = 2339.36 \text{ \AA}^3$ . Пространственная группа  $P-6m2$  характеризуется элементами точечной симметрии:  $-6m2$  ( $1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f$ ),  $3m$  ( $2g, 2h, 2i$ ),  $mm2$  ( $3j, 3k$ ),  $m$  ( $6l, 6m, 6n$ ). Порядок группы 12. Значения координационных чисел для атомов Li – 15 (2 атома), 16 (2 атома); для атомов Mg – 12 (1 атом), 16 (6 атомов); для атомов Cu – 12 (3 атома) 13 (1 атом), 14 (3 атома); для атомов Ga – 10 (1 атом), 11 (5 атомов), 12 (3 атома) (табл. 2).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров. Установлено 1319 вариантов разложения на кластерные структуры с числом выделенных кластеров, равным 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 составило 4, 17, 68, 361, 557, 275, 37 соответственно. В табл. 4

Таблица 2.  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Координационные последовательности атомов

Атом	Позиция	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li4	6n	16	50	109	207	344
Li5	2g	16	44	110	226	320
Li6	1f	15	41	107	207	302
Li7	1d	15	41	110	210	314
Mg5	3j	16	53	112	206	362
Mg6	3j	16	53	112	214	354
Mg7	2h	16	49	106	220	353
Mg8	6n	16	51	112	211	360
Mg9	12o	16	54	115	226	372
Mg10	6m	12	48	111	215	352
Mg11	2i	16	49	109	226	368
Cu1	6n	12	48	116	206	330
Cu3	3k	12	48	121	224	340
Cu5	6n	14	53	124	219	346
Cu6	3k	12	50	117	207	334
Cu8	6n	13	49	121	217	342
Ga1	12o	12	49	114	201	320
Ga2	12o	11	46	113	199	318
Ga3	6n	10	45	111	202	312
Ga4	6n	12	47	111	201	323
Ga5	6n	11	46	110	197	314
Ga7	6n	12	50	111	203	333
Ga8	6l	11	45	107	199	323
Ga9	6l	11	43	105	199	324
Ga10	3k	12	46	113	214	330
Ga11	6n	12	48	111	195	318
Ga12	2g	11	52	115	218	335

приведены варианты разложения на кластерные структуры с числом выделенных кластеров, равным 3 и 4.

Определены два типа кристаллообразующих нанокластеров  $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$  с внутренним полиэдром Франка–Каспера  $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$  и  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$  с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды  $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$  (рис. 1а, 1б). Центры кластера-прекурсора  $K57$  и  $K41$  находятся в частных позициях  $1f$  и  $1c$  с симметрией  $g = -6m2$ .

Образование димеров  $S_3^0$  происходит при связывании нанокластеров  $K57$  и  $K41$  с участием атомов-спейсеров  $\text{Ga}3$  и  $\text{Ga}9$  (рис. 2).

**Таблица 3.** Ca<sub>2</sub>LiInGe<sub>2</sub>-oP24. Координационные последовательности атомов

Атом	Позиция	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	4c	12	44	108	207	329
Ca1	4c	15	50	116	210	340
Ca2	4c	15	51	121	216	342
Ge1	4c	9	47	108	203	331
Ge2	4c	9	43	108	194	313
In1	4c	12	49	107	208	327

**Таблица 4.** Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3 и 4 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек и количество атомов в каждой оболочке. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2, ZA3и ZA4

**Три структурные единицы**

ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li6(2)(1@15@41)

ZA3(1c)(3) (0@8@33@80) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li7(2)(1@15@41)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

**Четыре структурные единицы**

ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) ZA1(1a)(1)(0@8) Li6(2)(1@15@41)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) ZA1(1a)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41)

ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA1(1a)(1)(0@8) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA1(1a)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) ZA2(1b)(1)(0@11) Li7(2)(1@15@41)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(2)(0@11@50) Li6(1)(1@15)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Mg3(1)(1@14)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(2)(0@11@50) Mg3(1)(1@14)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li6(2)(1@15@41)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li7(1)(1@15) Cu4(1)(1@12)

ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li5(1)(1@16) Cu3(1)(1@14)

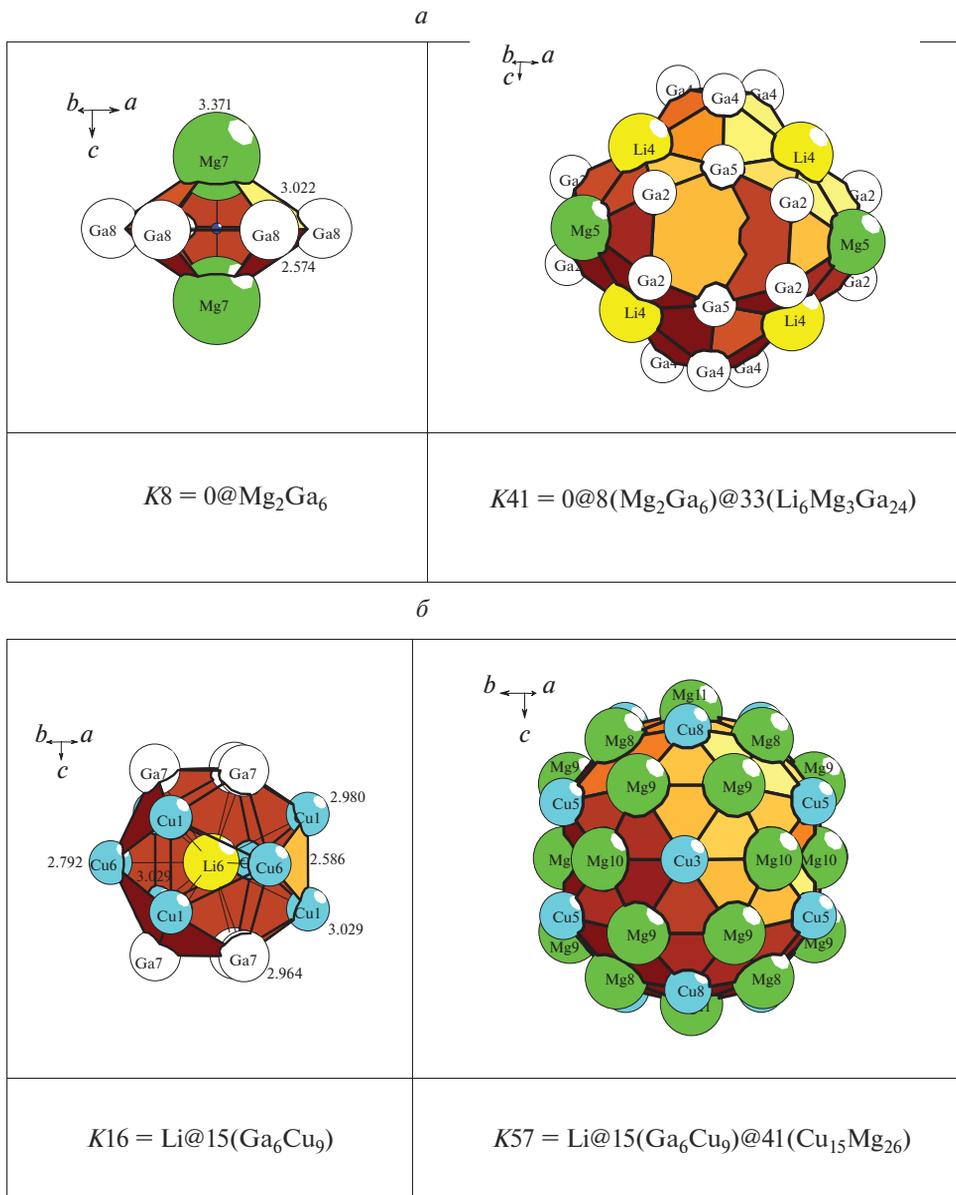
ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Cu3(1)(1@14) Cu4(1)(1@12)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li6(1)(1@15) Mg2(1)(1@13)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li5(1)(1@16) Mg3(1)(1@14)

ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Mg3(1)(1@14) Mg2(1)(1@13)



**Рис. 1.**  $Li_{10}Mg_{34}Cu_{24}Ga_{71}$ -*hP*139. Кристаллообразующий нанокластер  $K57 = Li@15(Ga_6Cu_9)@41(Cu_{15}Mg_{26})$  с внутренним полиэдром Франка–Каспера  $Li@15(Ga_6Cu_9)$  (*a*) и нанокластер  $K41 = 0@8(Mg_2Ga_6)@33(Li_6Mg_3Ga_{24})$  с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды  $0@8(Mg_2Ga_6)$  (*б*).

При образовании первичной цепи  $S_3^1$  связывание димеров  $S_3^0$  осуществляется с участием атомов-спейсеров  $Li_7$ ,  $Mg_6$ ,  $Ga_3$ ,  $Ga_9$  (рис. 3). В первичной цепи  $S_3^1$  расстояние между центрами димеров в направлении оси  $Z$  соответствует вектору трансляции  $c = 13.625 \text{ \AA}$ .

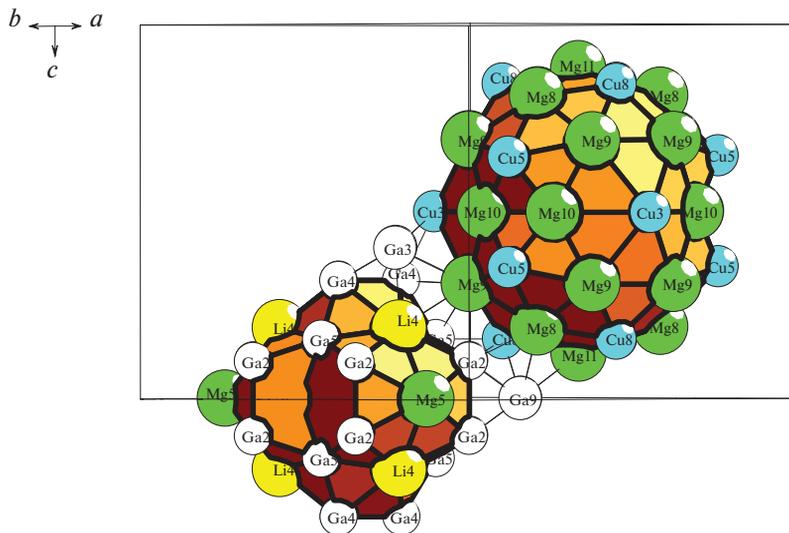


Рис. 2.  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Механизм образования димера при связывании кластеров  $K57 + K41$  с участием атомов-спейсеров Ga3, Ga9.

Образование слоя  $S_3^2$  происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей (рис. 4). На этой стадии в большой полости каркаса с центром в позиции  $1b$  (0. 0.  $1/2$ ) происходит локализация сдвоенных  $\text{LiGa}_{13}$  – полиэдров. Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях  $[100]$  и  $[010]$  соответствует длинам векторов  $a = b = 14.080 \text{ \AA}$ .

Каркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании слоев  $S_3^2 + S_3^2$  в направлении оси  $Z$ .

### Кристаллическая структура $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*

Параметры ромбической ячейки:  $a = 7.251$ ,  $b = 4.438$ ,  $c = 16.902 \text{ \AA}$ ,  $V = 543.9 \text{ \AA}^3$ . Пространственная группа *Pnma* характеризуется элементами точечной симметрии:  $g = -1(4a, 4b)$ ,  $m$  ( $4c$ ). Порядок группы равен 8. В элементарной ячейке находятся 6 кристаллографически независимых атомов в плоскостях  $m$  на высоте  $1/4$  и  $3/4$  (в позициях  $4c$ ). Значения координационных чисел для атома Li = 12, атомов Ca – 15, атома In – 12 и атомов Ge – 9 (табл. 3).

Кластер-прекурсор  $K5$  в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge лежащими в основании бипирамиды на расстояниях  $2.806$ – $2.954 \text{ \AA}$  и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды (рис. 5). Центр кластера  $K5$  расположен в позиции  $8d$  (0.82, 0.95, 0.09).

Образование димера  $S_3^0$  из кластеров  $K5 + K5$  происходит с индексом связанности  $P = 7$  (рис. 5). Атомы-спейсеры Ge1 дополнительно связывают кластеры  $K5 + K5$  на периферии. Центр димера  $S_3^0$  находится в позиции  $4a$  с симметрией  $g = -1$ .

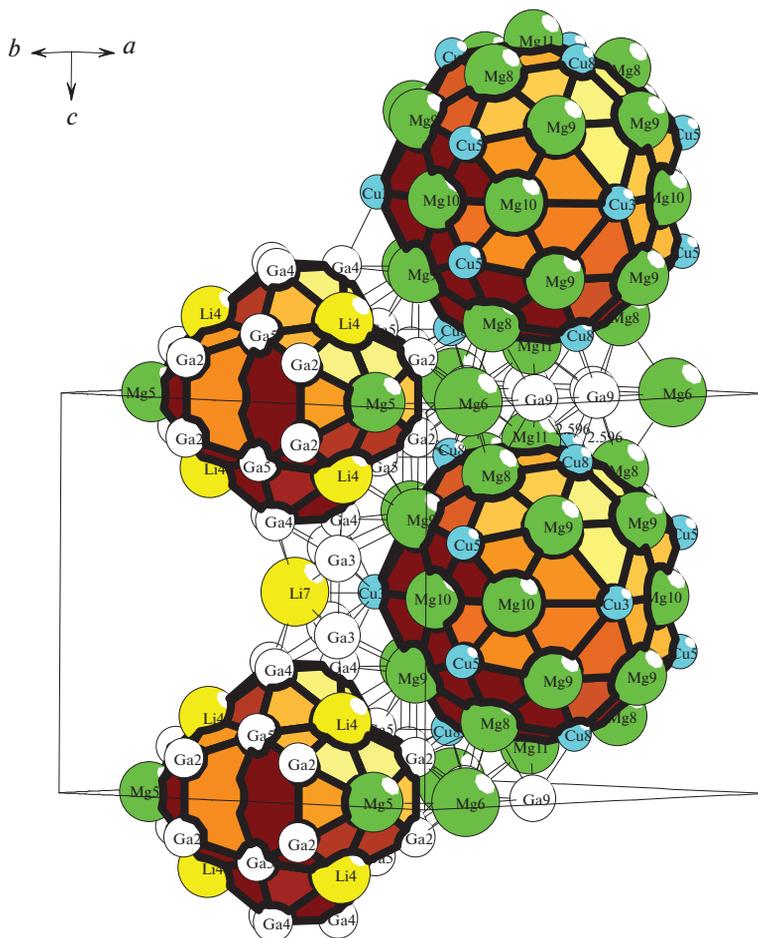


Рис. 3.  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Механизм связывания димеров  $K57 + K41$  при образовании первичной цепи с участием атомов-спейсеров Li7, Mg6, Ga3, Ga9.

Образование первичной цепи  $S_3^1$  происходит при связывании димеров  $S_3^0 + S_3^0$  в направлении оси X (рис. 5). Центр тяжести тетрамера находится в позиции  $4b$  с симметрией  $g = -1$ . Расстояния между димерами  $S_3^0$  в первичной цепи  $S_3^1$  соответствует вектору трансляции  $a = 7.251 \text{ \AA}$ .

Образование слоя  $S_3^2$  происходит при связывании первичных цепей  $S_3^1 + S_3^1$  с индексом связанности  $P = 15$  в плоскости  $XZ$ . В локальном окружении димера  $S_3^0$  находятся шесть эквивалентных димеров  $S_3^0$  (рис. 6).

Образование каркаса  $S_3^3$  происходит при связывании слоев  $S_3^2 + S_3^2$  в направлении кратчайшей оси  $Y$ .

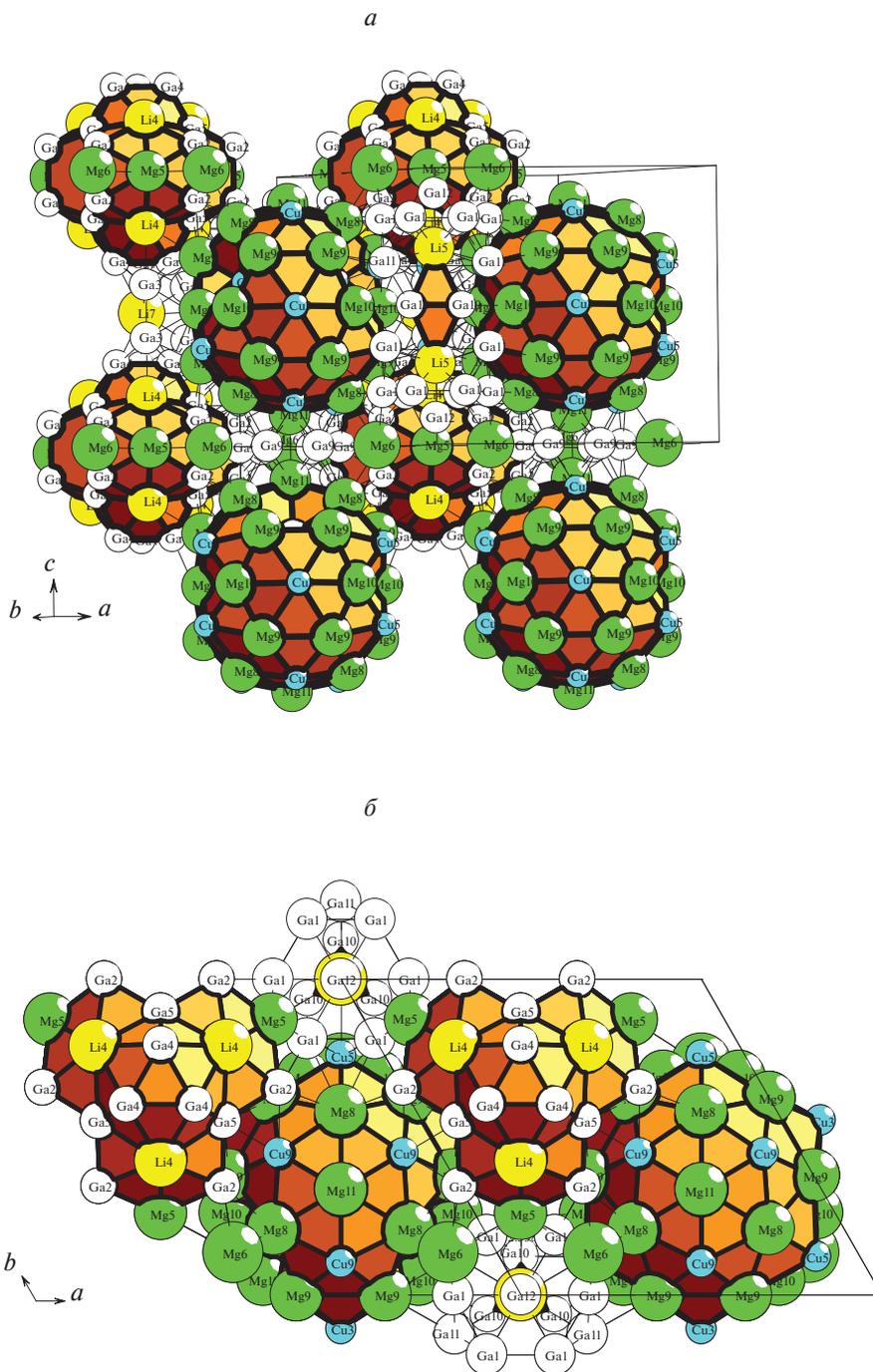


Рис. 4.  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Слой из двух первичных цепей. Показаны двойные  $\text{LiGa}_{13}$ -полиэдры, расположенные в большой полости каркаса.

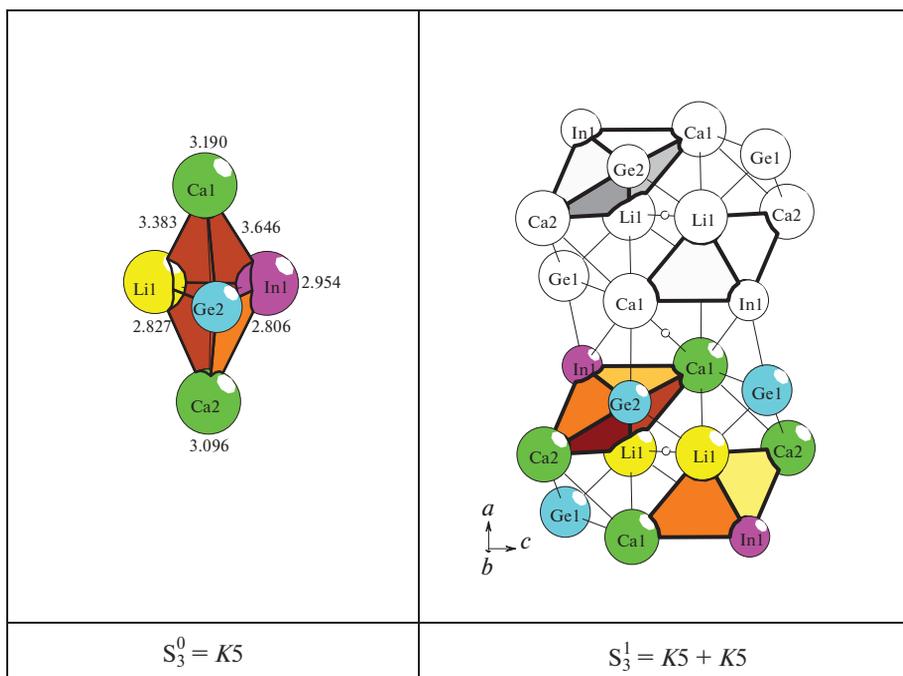


Рис. 5.  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}0P24$ . Кристаллообразующие кластеры  $K5$  (слева) и первичная цепь из димеров  $S_3^0 = K5 + K5$  (справа). Показаны атомы-спейсеры Ge1 участвующие в связывании димеров.

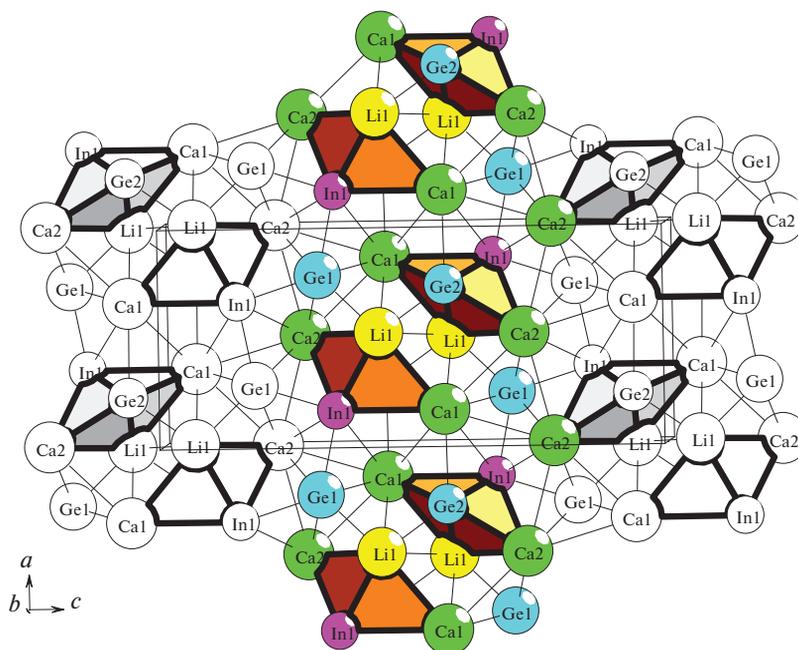


Рис. 6.  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}0P24$ . Слой из трех первичных цепей. В локальном окружении димера, расположенного в центре, находятся шесть димеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* и  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*. Для интерметаллида  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* установлены два типа каркасообразующих нанокластеров  $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$  с внутренним полиэдром Франка–Каспера  $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$  и  $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$  с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды  $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$ . Для интерметаллида  $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24* установлен кластер-прекурсор  $K5 = 0@2\text{Ca}_2\text{LiInGe}$  в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge, лежащими в основании бипирамиды, и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды.

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ). Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. You Tae-Soo, Bobev S. Dytterbium(II) lithium indium(III) digermanide,  $\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$  // Acta Crystallographica E. Structure Reports Online 2010. V. 66. P. i43.
4. Mao J.-G., Xu Z.-H., Guloy A.M. Synthesis and crystal structure of  $\text{Ae}_2\text{LiInGe}_2$  (Ae = Ca, Sr): new Zintl phases with a layered silicate-like network // Inorg. Chem. 2001. V. 40 P. 4472–4477
5. Xie Qinxing, Nesper R. Structural and electronic characterization of  $\text{Eu}_2\text{LiSi}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{LiGe}_3$  and  $\text{Eu}_{(x)}\text{Sr}_{(2-x)}\text{LiGe}_3$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1743–1751.
6. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of hexabarium pentamagnesium trithiumdodecagermanide,  $\text{Ba}_6\text{Mg}_{4.9}\text{Li}_{3.1}\text{Ge}_{12}$  // Zeitschrift fuer Kristallographie – New Crystal Structures. 2001. V. 216. P. 505–506.
7. You Tae-Soo, Bobev S. cis-trans Germanium chains in the intermetallic compounds  $\text{ALi}_{(1-x)}\text{In}_{(x)}\text{Ge}_2$  and  $\text{A}_2(\text{Li}_{(1-x)}\text{In}_{(x)})_2\text{Ge}_3$  (A = Sr, Ba, Eu) – experimental and theoretical studies // J. Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 2895–2902.
8. Remennik S., Xu Chun Jie, Brant R., Meshi L., Shechtman D. Crystal structure of a new quaternary Mg–Zn–Ca–Li phase // Intermetallics 2012. V. 22. P. 62–67.
9. Todorov I., Sevov S.C. Synthesis and characterization of  $\text{Na}_2\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{Sb}_6$  and  $\text{Li}_{13}\text{Ba}_8\text{GaSb}_{12}$  // Zeitschrift fuer Kristallographie. 2006. V. 221. P. 521–526.
10. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of dodecastrontium octadecamagnesium dilithiumicosagermanide,  $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1}\text{Ge}_{20}$  // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 1999. V. 214. P. 411–412.
11. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of octacalcium dimagnesium monolithium octasilicide  $\text{Ca}_8\text{Mg}_{2.0}\text{Li}_{1.0}\text{Si}_8$  and octacalcium dimagnesium monolithium octagermanide  $\text{Ca}_8\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18}\text{Ge}_8$  // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2001. V. 216. P. 507–509.
12. Makongo Julien P.A., You Tae-Soo, He Hua, Suen Nian-Tzu, Bobev Svilen. New lithium-containing pnictides with 1-d infinite chains of supertetrahedral clusters: synthesis, crystal and electronic structure of  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Cd}_3\text{Pn}_6$  (Pn = P, As and Sb) // European J. Inorganic Chemistry. 2014. V. 2014. P. 5113–5124.
13. Lee Chishen, Miller G.J.  $\text{Li}_{10}\text{Mg}_6\text{Zn}_{31}\text{Al}$  a new intermetallic phase containing buildingblocks for decagonal quasicrystals // Angew. Chem. Int. ed. 2001. V. 40. P. 4740–4742.
14. Lin Qisheng, Corbett J.D.  $\text{Li}_{14.7}\text{Mg}_{36.8}\text{Cu}_{21.5}\text{Ga}_{66}$ : An intermetallic representative of a type IV clathrate // Inorg. Chem. 2008. V. 47 P. 10825–831.
15. Jeon Beom-Yong, Jeon Jieun, Lee Junseong, Kim Jongsik, You Tae-Soo. Experimental and theoretical investigations for site preference and anisotropic size change of  $\text{RE}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_{6-x}\text{M}_x$  (RE = La, Ce; M = Li, Ge; x = 1, 1.96) // J. Alloys Compd. 2015. V. 620. P. 269–276.
16. Ganguli A.K., Gupta S., Corbett J.D. New tetragonal structure type for  $\text{A}_7\text{Ca}_{10}\text{Sb}_9$  (A = Li, Mg). Electronicvariability around a Zintl phase // Inorganic Chemistry 2006. V. 45. P. 196–200.

17. *Stetskiv Andrij, Rozdzyńska–Kielbik Beata, Pavlyuk Volodymyr.*  $\text{Tm}_{2.22}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$  and  $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$  stannides as disordered derivatives of the  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  structure type // *Acta Crystallographica C.* 2013. V. 69. P. 683–688.
18. *Pavlyuk Nazar, Dmytriv Grygoriy, Pavlyuk Volodymyr, Ehrenberg Helmut.*  $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ : a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral  $T\text{-Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$  phase with fullerene-like  $\text{Al}_{60}$  cluster. // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 2019. V. 75. P. 168–174.
19. *Lee Chishen, Miller G.J.* Experimental and theoretical studies of elemental site preferences in quasicrystalline approximants (r-phases) within the Li–Mg–Zn–Al system // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 338–345.
20. *Boehme Bodo, Wei Kaya, Bobnar Matej, Prots Yuriy, Burkhardt Ulrich, Baitinger Michael, Nolas George S., Grin Yuri.* A type-II clathrate with a Li–Ge framework. Space Group:  $Fd\bar{3}m$   $Z \rightarrow Fd\bar{3}m$ . // *Zeitschrift fuer Kristallographie – Crystalline Materials* 2017. V. 232 P. 543–556.
21. *Le Bail A., Leblanc M., Audier M.* Crystalline phases related to the icosahedral Al–Li–Cu phase: A single-crystal X-ray diffraction study of the hexagonal  $Z - \text{Al}_{59}\text{Cu}_5\text{Li}_{26}\text{Mg}_{10}$  phase. // *Acta Crystallographica B.* 1991. V. 47. P. 451–457.
22. *Chahine A., Tillard–Charbonnel M., Belin C.* Crystal structure of lithium copper gallium indium ( $18/5/31/4$ ),  $\text{Li}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ . // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 1995. V. 210. P. 80–80.
23. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор  $K65 = 0@3@20@42$  для самосборки кристаллической структуры  $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP704}$  // *Физика и химия стекла.* 2022. Т. 42. № 2. С. 94–99.
24. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
25. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
26. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds  $K_nM_m$  ( $M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
27. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds  $Na_kM_n$  ( $M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{Sb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
28. *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.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: НОВЫЕ  
КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$  И  $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})$   
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$ , КЛАСТЕРНЫЕ  
ПРЕКУРСОРЫ  $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$  И  $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$  В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЕ  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$ , И КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ  $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$   
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$

© 2023 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>2, \*\*</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,  
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

\*\*e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$  ( $a = 4.551 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.086 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.275 \text{ \AA}$ ,  $V = 13.275 \text{ \AA}^3$ ,  $Cmcm$ ),  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$  ( $a = 4.380 \text{ \AA}$ ,  $b = 24.550 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.540 \text{ \AA}$ ,  $V = 1144.11 \text{ \AA}^3$ ,  $Cmcm$ ), и  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$  ( $a = b = 4.053 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.282 \text{ \AA}^3$ ,  $I4_1/amd$ ). Для интерметаллида  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$  установлены два новых каркасообразующих кластера:  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$  с симметрией  $m$  в виде связанных 5-ных колец  $\text{Li}_3\text{Ge}_2$  и  $\text{Li}_4\text{Ge}$ , с атомами Li, расположенными в центре 5-ных колец, и  $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})(\text{Li}_3)_2$  с симметрией  $m$  в виде связанных 3-ных колец  $(\text{Li}_3)(\text{GeLi}_2)(\text{Li}_3)$ . Для интерметаллида  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$  установлены два новых каркасообразующих кластера:  $K11 = 0@11(\text{LiLi}_5)(\text{Ge}_5)$  с симметрией  $m$  в виде 5-ных колец  $\text{Ge}_5$  (лежащих в основании пирамиды), которые связаны с 5-атомами Li, лежащими в одной плоскости с атомом Li (вершиной пирамиды) и  $K6 = 0@6(\text{GeLi}_3)$  с симметрией  $m$  в виде двоянных тетраэдров  $\text{Li}_3\text{Ge}$ , имеющих общее ребро LiGe. Для интерметаллида  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$  установлен каркасообразующий кластер  $K6 = 0@6(\text{Ge}_3\text{Li}_3)$  с симметрией  $2$  в виде двоянных тетраэдров  $\text{Li}_2\text{Ge}_2$ , имеющих общее ребро LiGe. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$  из кластерных прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

**Ключевые слова:**  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$ , самосборка кристаллических структур, кластерные прекурсоры  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$ ,  $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})$ ,  $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$  и  $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$ ,  $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$

**DOI:** 10.31857/S0132665122600662, **EDN:** CGQPBO

## ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах А–В с участием атомов щелочных металлов А – Li, Na, K, Rb, Cs установлена кристаллизация около 350 интерметаллидов. В образовании 126 интерметаллидов  $\text{Li}_n\text{M}_k$  и 71 интерметаллидов  $\text{Na}_n\text{M}_k$  принимают участие 22 и 18 атомов

**Таблица 1.** Кристаллохимические данные интерметаллидов  $\text{Li}_n\text{Ge}_m$ . Выделены значения векторов трансляций (менее 5 Å), соответствующих размеру двухслойного пакета

Интерметаллид	$q = \text{Li}/\text{Ge}$	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
$\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$ [3]	4.25	<i>Cmcm</i> (63)	<b>4.551</b> , 22.086, 13.275	1334.4
$\text{Li}_{17}\text{Ge}_4\text{-cF420}$ [3]	4.25	<i>F-43m</i> (216)	18.852, 18.852, 18.852	6700.1
$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4\text{-cI76}$ [4]	3.75	<i>I-43d</i> (220)	10.720, 10.720, 10.720	1231.9
$\text{Li}_{28}\text{Ge}_8\text{-oC36}$ [5]	3.5	<i>Cmmm</i> (65)	9.240, 13.210, <b>4.630</b>	565.1
$\text{Li}_9\text{Ge}_4\text{-oC52}$ [6]	2.25	<i>Cmcm</i> (63)	<b>4.490</b> , 7.870, 24.440	863.6
$\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ [7]	1.83	<i>Cmcm</i> (63)	<b>4.380</b> , 24.550, 10.640	1144.1
$\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{-oP152}$ [8]	1.71	<i>Pnma</i> (62)	8.667, 19.931, 14.516	2507.5
$\text{Li}_3\text{Ge}_3\text{-tI24}$ [9]	1	$I4_1/amd$ (141)	<b>4.053</b> , <b>4.053</b> , 23.282	382.4
$\text{LiGe-tI32}$ [10]	1	$I4_1/a$ (88)	9.750, 9.750, 5.780	549.5
$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}\text{-mP78}$ [11]	0.58	<i>P2/n</i> (13)	11.526, 8.031, 15.354	1421.2

$M$  [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов  $\text{Li}_nM_k$  образуется с участием атомов  $M = \text{Ge}, \text{Al}, \text{и Ni}$ .

В системе Li–Ge установлена кристаллизация десяти интерметаллидов  $\text{Li}_n\text{Ge}_k$  с областью изменения значений  $q = \text{Li}/\text{Ge} = 0.58\text{--}4.25$  и  $V = 382.4\text{--}6700.1 \text{Å}^3$  (табл. 1). Пять кристаллических структур имеют небольшие значения векторов трансляций 4.053–4.551 Å, соответствующих размеру двухслойного пакета, и содержат в элементарных ячейках от 24 атомов в  $\text{Li}_3M_3\text{-tI24}$  до 84 атомов в  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$  (табл. 1) [3–11]. Кристаллические структуры  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$  [3],  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$  [7],  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{-oP152}$  [8],  $\text{LiGe-tI32}$  [10],  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}\text{-mP78}$  [11] не имеют кристаллохимических аналогов.

В системе Na–Ge установлена кристаллизация четырех интерметаллидов  $\text{Na}_n\text{Ge}_k$  с областью изменения значений  $q = \text{Na}/\text{Ge} = 1\text{--}8, 5$  и  $V = 779.7\text{--}11\,764.4 \text{Å}^3$  (табл. 2) [12–15]. Из них только  $\text{NaGe}_{3,25}\text{-hP44}$  с пр. группой *P6/m* (не имеющий кристаллохимических аналогов) имеет значение вектора трансляций 3.967 Å, соответствующего размеру двухслойного пакета.

В настоящей работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллида  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → 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.

Таблица 2. Кристаллохимические данные интерметаллидов  $\text{Na}_n\text{Ge}_m$ 

Интерметаллид	Na/Ge	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å, углы, °	$V, \text{Å}^3$
$\text{Na}_4(\text{Ge}_4)\text{-}mP32$ [12]	1	$P 2_1/c$ (14)	12.363, 6.659, 11.478; $\beta = 120.22$	816.4
$\text{Na}_{12}(\text{Ge}_4)_2\text{Ge}_9\text{-}mP464$ [13]	1.42	$P 2_1/c$ (14)	22.117, 12.803, 41.557; $\beta = 91.31$	11764.4
$\text{NaGe}_{3,25}\text{-}hP44$ [14]	3.25	$P 6/m$ (175)	15.064, 15.064, <b>3.967</b>	779.7
$\text{Na}_{16-x}\text{Ge}_{136-c}\text{-}cF152$ [15]	8.5	$Fd\text{-}3m$ (227)	15.216, 15.216, 15.216	3522.7

### МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [21], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел  $\{N_k\}$ , где  $N_k$  – число атомов в  $k$ -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-}tI24$ , приведены в табл. 3.

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

### СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

При моделировании кристаллической структуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве  $XYZ$ , т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки. Алгоритм самосборки трехмерной структуры реализуется в соответствии с универсальным принципом максимального (комплементарного) связывания кластеров-прекурсоров при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

#### *Кристаллическая структура $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$ .*

Пространственная группа *Стст* характеризуется элементами точечной симметрии:  $2/m$  (4a, 4b),  $m2m$  (4c),  $-1(8d)$ ,  $2(8e)$ ,  $m(8f)$ , и  $m(8g)$ .

**Таблица 3.** Координационные последовательности атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
Li <sub>68</sub> Ge <sub>16</sub> -oC84	Li1	10Li + 4Ge	14	45	104	197	314
	Li2	10Li + 3Ge	13	47	114	198	324
	Li3	11Li + 3Ge	14	48	110	198	318
	Li4	9Li + 2Ge	11	46	112	193	313
	Li5	11Li + 3Ge	14	51	110	202	316
	Li6	8Li + 1Ge	9	44	108	191	316
	Li8	10Li + 3Ge	13	49	114	202	323
	Li9	12Li + 2Ge	14	51	111	202	317
	Li10	8Li + 4Ge	12	46	105	191	302
	Li11	9Li + 3Ge	12	51	112	200	314
	Li12	10Li + 3Ge	13	48	111	201	313
	Ge1	12Li	12	45	112	193	307
	Ge2	13Li	13	45	100	188	310
	Ge3	12Li	12	49	108	195	308
	Li <sub>44</sub> Ge <sub>24</sub> -oC68	Li1	8Li + 4Ge	12	45	107	178
Li2		7Li + 4Ge	11	43	100	182	275
Li3		8Li + 5Ge	13	47	98	176	286
Li4		7Li + 5Ge	12	40	96	170	276
Li5		5Li + 10Ge	15	44	102	179	282
Li6		5Li + 5Ge	10	40	97	175	273
Li7		7Li + 4Ge	11	41	97	173	282
Ge1		8Li + 2Ge	10	41	96	178	271
Ge2		10Li + 2Ge	12	44	98	179	287
Ge3		8Li + 2Ge	10	43	89	174	280
Li <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub> -tI24	Ge4	11Li	11	42	96	179	274
	Li1	4Li + 8Ge	12	42	92	162	252
	Li2	4Li + 8Ge	12	42	92	162	252
	Ge1	8Li + 4Ge	12	42	92	162	252
	Ge2	8Li + 4Ge	12	42	92	162	252

В элементарной ячейке все атомы находятся в частных позициях в двух плоскостях (100) на высоте 0 и 0.5. Из них в позиции 4c ( $m2m$ ) – атомы Li1–Li6, Ge1, Ge, и в позиции 8f ( $m$ ) – атомы Li8–Li12, Ge3.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Li и Ge и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Значения координационных чисел для атомов Li – 9 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома), 13 (3 атома), 14 (4 атома); для атомов Ge – 12 (2 атома), 13 (1 атом).

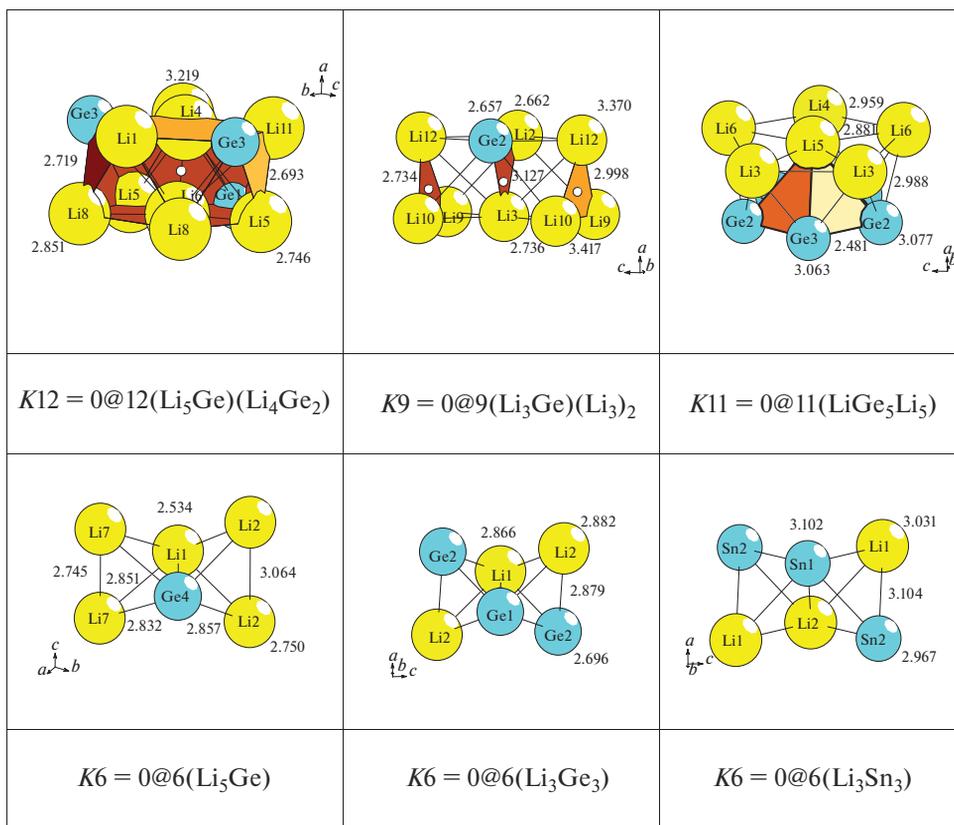


Рис. 1.  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$  и  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$ . Кластерные прекурсоры  $S_3^0$ .

Для интерметаллида  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$  установлены два новых каркасообразующих кластера:  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$  с симметрией  $m$  в виде связанных 5-ных колец  $\text{Li}_3\text{Ge}_2$  и  $\text{Li}_4\text{Ge}$ , с атомами Li, расположенными в центре 5-ных колец, и  $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})(\text{Li}_3)_2$  с симметрией  $m$  в виде трех связанных 3-ных колец  $(\text{Li}_3)(\text{GeLi}_2)(\text{Li}_3)$  (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера  $S_3^0$  из кластеров  $K12 + K9$  происходит с индексом связанности  $P_c = 10$  (рис. 2). Образование тетрамера  $S_3^1$  происходит при связывании димеров  $S_3^0 + S_3^0$  ( $g = -1$ ) (рис. 2). Образование октамера  $S_3^2$  происходит при связывании тетрамеров  $S_3^1 + S_3^1$  ( $g = -1$ ) (рис. 3). Каркасная структура  $S_3^3$  формируется при связывании слоев  $S_3^2 + S_3^2$  в направлении  $[100]$  (рис. 3). Расстояние между слоями определяет длину вектора  $a = 4.551 \text{ \AA}$ .

#### Кристаллическая структура $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$

В элементарной ячейке все атомы находятся в частных позициях пространственной группы  $Smct$  в двух плоскостях (100) на высоте 0 и 0.5. Из них в позиции  $4c$  ( $m2m$ ) – атомы Li2, Li3, Li6, Ge1, Ge2, и в позиции  $8f$  ( $m$ ) – атомы Li1, Li4, Li5, Ge3, Ge4.

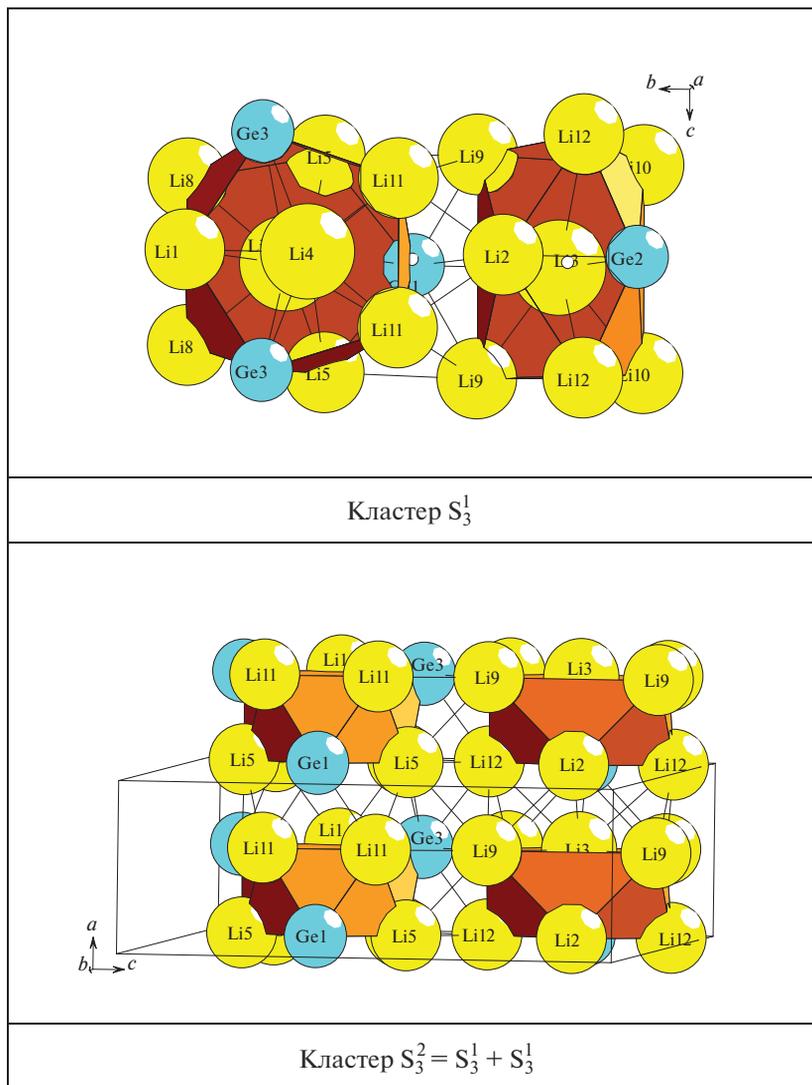


Рис. 2.  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC}_{84}$ . Кластеры  $S_3^1$  и  $S_3^2$ .

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Li и Ge и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Значения координационных чисел для атомов Li – 10 (1 атом), 11 (2 атома), 12 (2 атома), 13 (1 атом), 15 (1 атом); для атомов Ge – 10 (2 атома), 11 (1 атом), 12 (1 атом).

Кластерный прекурсор  $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_3)$  с центром в позиции  $8g (1/4, 0.36, 3/4)$  представляет собой 5-ные кольца  $\text{Ge}_5$  (лежащие в основании пирамиды), связанные с 5-атомами Li, лежащими в одной плоскости с атомом Li (вершиной пирамиды) (рис. 1). Максимальная симметрия кластера K11 соответствует некристаллографиче-

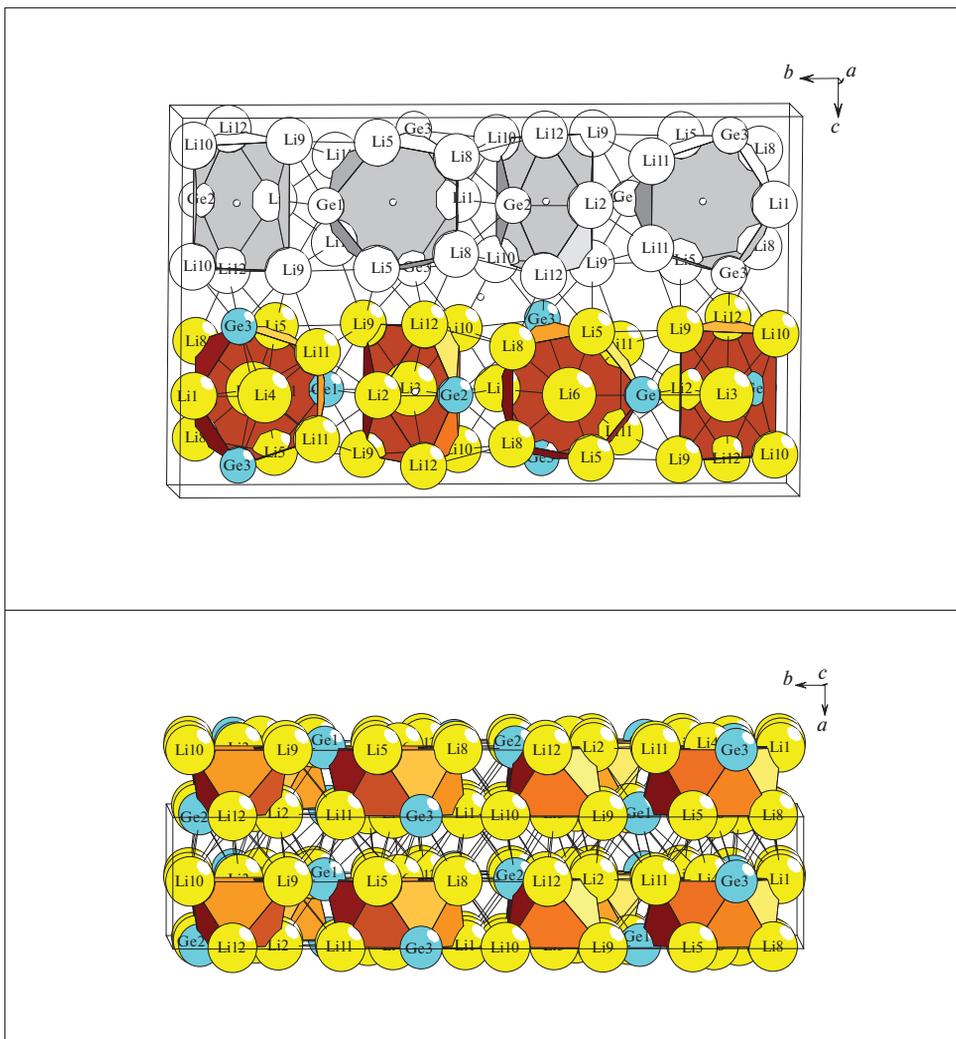


Рис. 3.  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}o\text{C}84$ . Каркас  $S_3^3$  (две проекции).

ской симметрии  $5m$ . В кристаллической структуре кластер  $K11$  сохраняет плоскость симметрии  $m$ . Центр кластера  $K11$  находится в позиции  $8g$  ( $1/4, 0.36, 1/4$ ).

Кластерный прекурсор  $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$  с симметрией  $m$  и центром в позиции  $8g$  ( $1/4, 0.39, 1/4$ ) представляет собой двоянные тетраэдры  $(\text{Li}_2)(\text{GeLi})(\text{Li}_2)$  (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера  $S_3^0$  из кластеров  $K11 + K6$  происходит с индексом связанности  $Pc = 8$  (рис. 4). Образование тетрамера  $S_3^1$  происходит при связывании димеров  $S_3^0 + S_3^0$  ( $g = -1$ ) (рис. 4). Образование октамера  $S_3^2$  происходит при связывании тетрамеров  $S_3^1 + S_3^1$  ( $g = -1$ ) (рис. 5). Расстояние между слоями определяет длину вектора  $a = 4.380 \text{ \AA}$ .

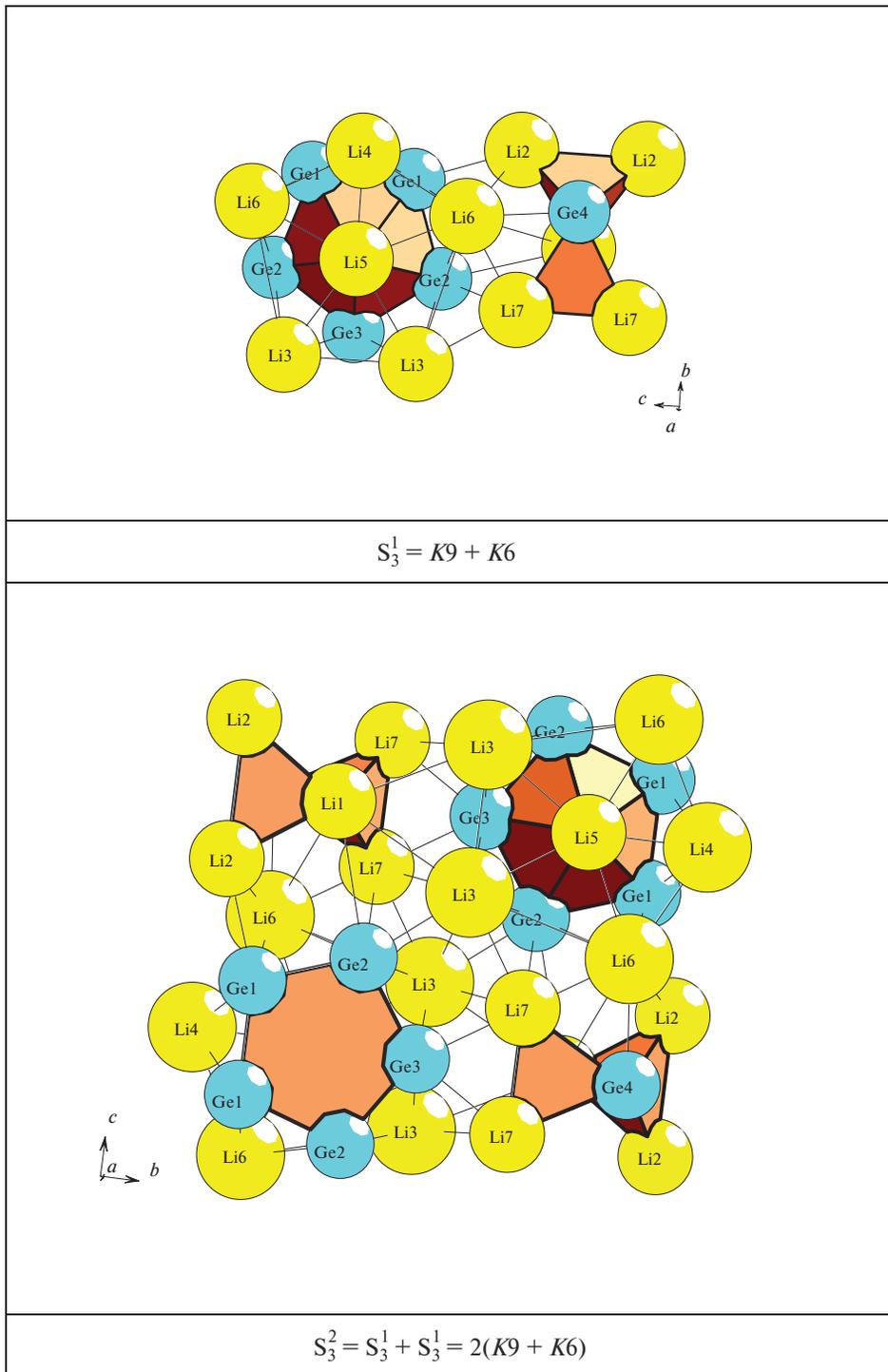


Рис. 4  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ . Кластерные прекурсоры  $S_3^1$  и  $S_3^2$ .

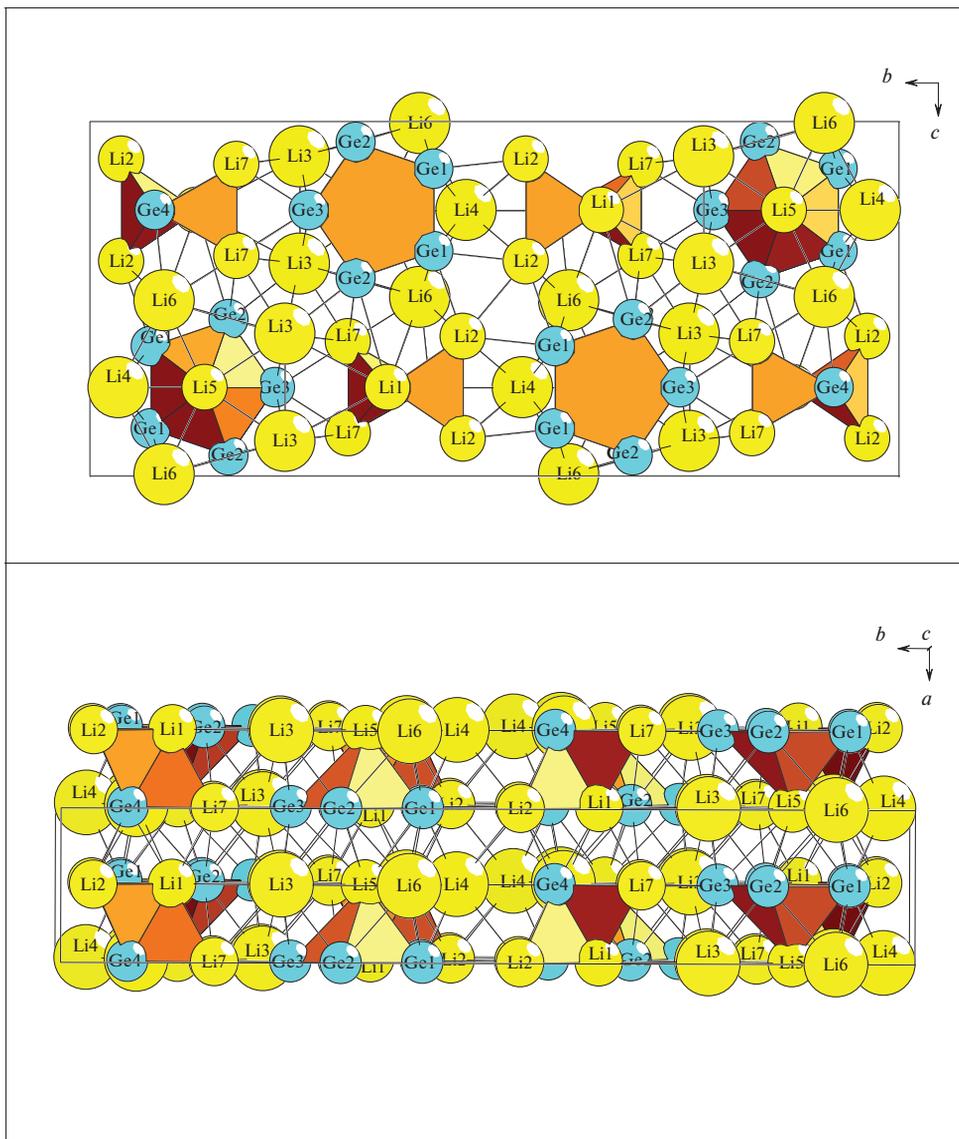


Рис. 5.  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ . Каркас  $S_3^3$  (две проекции).

### Кристаллическая структура $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$

Кристаллохимическим аналогом  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$  является  $\text{Li}_{12}\text{Sn}_{12}\text{-tI24}$  [22]. Пространственная группа  $I4_1/a\ 2/m\ 2/d$  (141) характеризуется элементами точечной симметрии:  $g = -4m2$  ( $4a, 4b$ ),  $2/m$  ( $8c, 8d$ ),  $2mm$  ( $8e$ ),  $2$  ( $16f, 16g$ ),  $m$  ( $16h$ ).

В элементарной ячейке находятся 4 кристаллографически независимых атома: в позициях  $4a$  и  $4b$  – атомы Li1 и Ge1 и в позициях  $8e$  – атомы Li2 и Ge2. Значения координационных чисел для всех атомов равны 12 (табл. 3).

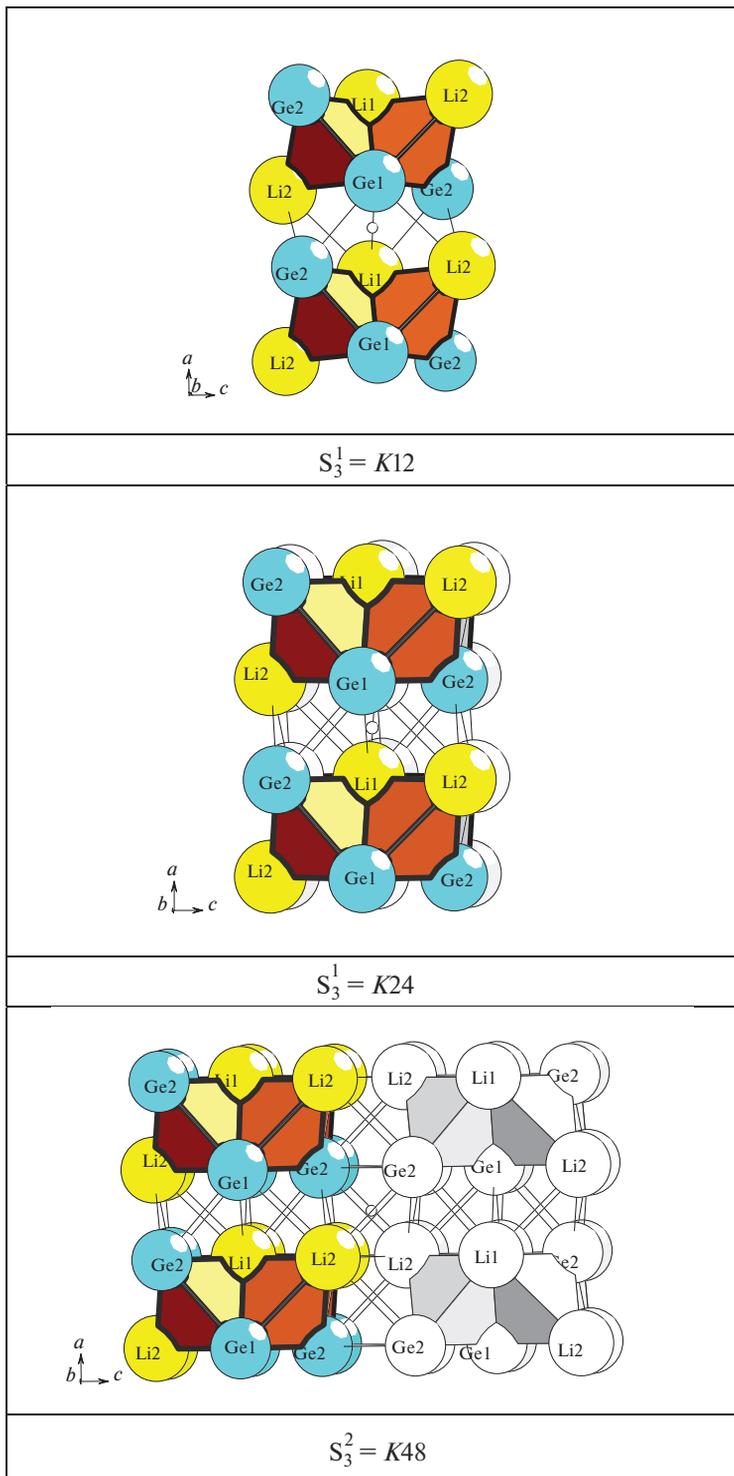


Рис. 6.  $\text{Li}_3\text{Ge}_3\text{-}t/24$ . Кластерные прекурсоры  $K24$  и  $K48$ .

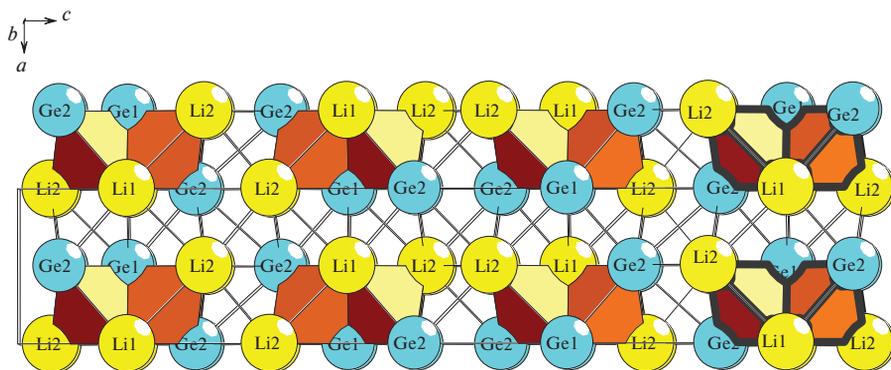


Рис. 7.  $\text{Li}_3\text{Ge}_3$ - $t/24$ . Каркас  $S_3^3$ .

Кластерный прекурсор  $K6 = \text{Li}_3\text{Ge}_3$  в виде двоянных тетраэдров с центром в позиции  $16g$  ( $3/4, 1/2, 7/8$ ) характеризуется симметрией  $2$  (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера  $K12$  из кластеров  $K6 + K6$  ( $g = 2$ ) происходит в направлении оси  $X$  с индексом связанности  $Pc = 7$  (рис. 6). Образование тетрамера  $K24$  происходит при связывании димеров  $K12 + K12$  ( $g = 2$ ) в направлении оси  $Y$  (рис. 6). Образование октамера  $K48$  происходит при связывании тетрамеров  $S_3^2 + S_3^2$  ( $g = -1$ ) в направлении оси  $Z$  (рис. 7). Расстояние между слоями определяет длину вектора  $a = 4.053 \text{ \AA}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$ . Для интерметаллида  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$  установлены два новых кластера-прекурсора:  $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$  и  $K9 = 0@9(\text{Li}_8\text{Ge})$ . Для интерметаллида  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$  установлены два новых кластера-прекурсора:  $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$  и кластерный прекурсор  $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$ . Для интерметаллида  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$  установлен новый кластерный прекурсор  $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур  $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$ ,  $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$  из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас.

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен 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).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ). Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Zeilinger Michael, Faessler Thomas F. Structural and thermodynamic similarities of phases in the Li – Tt (Tt = Si, Ge) systems: redetermination of the lithium-rich side of the Li–Ge phase diagram

- and crystal structures of  $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4.0-x}\text{Ge}_x$  for  $x = 2.3, 3.1, 3.5$ , and 4 as well as  $\text{Li}_{4.1}\text{Ge}$  // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 14959–970.
4. Johnson Q., Smith G.S., Wood D. The crystal structure of  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  // Acta Crystallographica. 1965. V. 18. P. 131–132.
  5. Hopf V., Mueller W., Schaefer H. Die Struktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$  // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1972. V. 27. P. 1157–1160.
  6. Hopf V., Schaefer H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase  $\text{Li}_9\text{Ge}_4$  // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1970. V. 25. P. 653–653.
  7. Frank U., Mueller W.  $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ , eine Phase mit isolierten, ebenen Ge-Fuenfringen // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1975. V. 30. P. 313–315.
  8. Scherf Lavinia M., Riphaut Nathalie, Faessler Thomas F. Site-specific substitution preferences in the solid solutions  $\text{Li}_{12}\text{Si}_{7-x}\text{Ge}_x$ ,  $\text{Li}_{12-y}\text{Na}_y\text{Si}_7$ ,  $\text{Na}_7\text{LiSi}_{8-z}\text{Ge}_z$ , and  $\text{Li}_3\text{NaSi}_{6-y}\text{Ge}_y$  // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2016. V. 642. P. 1143–1151.
  9. Evers J., Oehlinger G., Sextl G., Becker H.O. Hochdruck LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germanium atomen // Angewandte Chemie (German Edition). 1987. V. 99. P. 69–71.
  10. Menges E., Hopf V., Schaefer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von LiGe – ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element (IV)-atomen // Zeitschrift fuer Naturforschung. Teil B. 1969. V. 24. P. 1351–1352.
  11. Kiefer F., Faessler T.F. Synthesis and revised structure of the Zintl phase  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  // Solid State Sciences. 2011. V. 13. P. 636–640.
  12. Morito Haruhiko, Momma Kenji, Yamane Hisanori. Crystal structure analysis of  $\text{Na}_4\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$  by single crystal X-ray diffraction // J. Alloys Compd. 2015. V. 623. P. 473–479.
  13. Carrillo Cabrera W., Cardoso Gil R., Somer M., Persil O., vonSchnering H.G.  $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ : a compound with the Zintl anions  $(\text{Ge}_4)(4-)$  and  $(\text{Ge}_9)(4-)$ -synthesis, crystal structure and Raman spectrum // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2003. V. 629. P. 601–608.
  14. Beekman M., Stefanoski S., Wong-Ng W., Kaduk J.A., Huang Q., Reeg C., Bowers C.R., Nolas G.S. Structure and thermal conductivity of  $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ge}_{(3+z)}$  // J. Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 1272–1277.
  15. Boehme Bodo, Reibold Marianne, Auffermann Gudrun, Lichte Hannes, Baitinger Michael, Grin Yuri. Preparation of anionic clathrate-II  $\text{K}_{24-x}\text{Ge}_{136}$  by filling of  $\text{Ge}(\text{cF}136)$  // Zeitschrift fuer Kristallographie – Crystalline Materials. 2014. V. 229. P. 677–686.
  16. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор  $\text{K}_{65} = 0@3@20@42$  для самосборки кристаллической структуры  $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP}704$  // Физика и химия стекла. 2022. Т. 42. № 2. С. 94–99.
  17. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
  18. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem., 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
  19. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds  $\text{K}_n\text{M}_m$  ( $M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
  20. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds  $\text{Na}_k\text{M}_n$  ( $M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
  21. 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.
  22. Blase W., Cordier G. Crystal structure of beta-lithium stannide, beta- $\text{LiSn}$  // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1990. V. 193. P. 317–318.

---

---

## МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ТОНКОМУ ОТЖИГУ

© 2023 г. С. Б. Еронько<sup>1</sup>, А. Е. Чмель<sup>2</sup>, \*, И. П. Щербаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО “НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,  
ул. Бабушкина, 36, Санкт Петербург, 199053 Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, Санкт Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Представлены результаты исследования состояния поверхности кварцевого стекла с высоким содержанием групп ОН, полученного высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$  и подвергнутого тонкому отжигу. Сравнение инфракрасных спектров отражения до и после отжига показали распад силанольных групп с выходом воды из материала и появлением немостиковых групп  $\text{Si}-\text{O}^-$ . Часть немостиковых связей восстанавливается с образованием трех- и четырехчленных силоксановых колец. Для оценки изменения механических свойств поверхности стекла при отжиге образцы подвергались точечному ударному повреждению, при котором методом акустической эмиссии контролировалась интенсивность накопления микротрещин в поврежденном слое. Отмеченное ослабление механической прочности поверхности отожженного стекла отнесено образованию “малых” силоксановых колец и уменьшению связности силикатной сетки из-за наличия остаточных немостиковых связей.

**Ключевые слова:** кварцевое стекло, тонкий отжиг, инфракрасная спектроскопия, ударное повреждение, накопление микротрещин, акустическая эмиссия

**DOI:** 10.31857/S0132665122600133, **EDN:** CFNBDR

### ВВЕДЕНИЕ

Отжиг кварцевого стекла применяется для упрочнения механической [1] и лазерной [2] прочности поверхности изделий. Особое место в режимах термообработки занимает так называемый тонкий отжиг (ТО) – финишная изотермическая обработка оптических изделий с целью повышения однородности стекла. Продолжительность ТО зависит от размера объекта и для крупных деталей может достигать нескольких месяцев [3].

Этой процедурой, которая выполняется при температурах 350–650°C, достигается высокая равновесность структуры стекла в плане отсутствия внутренних напряжений [4]. Однако в случае кварцевого стекла с достаточно высоким содержанием ОН-групп в процессе ТО можно ожидать распад силанольных групп  $\text{Si}-\text{OH}$  преимущественно в поверхностном слое материала с выходом молекул воды. Поверхность стекла становится гидрофобной. Таким образом, создается новая пространственная неоднородность строения, что может отражаться на механических свойствах поверхности отожженных изделий.

В контексте этого предположения в настоящей работе была исследована стойкость к механическому повреждению поверхности кварцевого стекла до и после проведения ТО в различных по времени экспозиции режимах. Использованы методы ИК спектроскопии отражения, акустической эмиссии (АЭ) и оптической фотографии. Сочетание этих методов позволило оценить реакцию стекла на механическое воздействие на трех структурных уровнях. Соответственно, наблюдались изменения в строении стекла в результате отжига, накопление микротрещин при ударной нагрузке и морфология локального механического дефекта в зависимости от продолжительности ТО.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диоксид кремния был получен высокотемпературным гидролизом четыреххлоридного кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) в пламени кислородно-водородной горелки. Этот метод позволяет получать кварцевое стекло почти без примесей металлов (не выше  $10^{-4}$  мас. %), но с высоким содержанием гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  (до 0.2 мас. %).

Образцы готовились в форме полированных пластин толщиной 2 мм. Пластины подвергались отжигу при температуре  $480^\circ\text{C}$  продолжительностью 2, 24 и 72 ч в камерной электрической печи. Скорость охлаждения стекла после экспозиции в режиме ТО не должна превышать  $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ . В наших опытах была установлена скорость охлаждения  $16^\circ\text{C}/\text{ч}$ . ИК спектры отражения записаны на Фурье-спектрометре InfraSpec FSM 1201 в области основных структурных полос диоксида кремния ( $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ).

Для механических испытаний образцы помещались на массивную металлическую подставку с нанесенным слоем консистентной смазки. Нагружение проводилось заостренным бойком из закаленной стали, на который падал груз весом 100 г. Выбранный способ нанесения повреждения позволял получить локализованное разрушение материала в пятне диаметром  $\sim 1\text{ мм}^2$  с хорошо воспроизводимой морфологией. Ударная нагрузка вызывала генерацию микротрещин, которая регистрировалась методом АЭ в частотном диапазоне сотен кГц. Детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , пьезоэлектрический коэффициент которой более чем на 2 порядка величины выше такового для  $\text{SiO}_2$ . Сигналы АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Система регистрации запускалась в момент касания грузом бойка. Сигналы подвергались низкочастотной цифровой дискриминации на уровне 100 кГц, чтобы отделить вклад колебаний элементов экспериментальной установки. Продолжительность сбора сигналов составляла 1 мс. Временное разрешение было 20 нс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *ИК спектроскопия*

На рис. 1 показаны ИК спектры отражения образцов до и после ТО в области доминирующей полосы с максимумом  $1100\text{ см}^{-1}$ , относящейся к несимметричным валентным колебаниям в мостиковых группах  $\text{Si-O-Si}$  [5, 6].

Можно видеть, что по мере увеличения времени термообработки частота максимума смещается на несколько  $\text{см}^{-1}$  в сторону низких частот, а на крыле пика  $1100\text{ см}^{-1}$  формируется широкая полоса с максимумом в области  $1040\text{ см}^{-1}$ , которая принадлежит колебаниям атомов в немостиковых группах  $(\equiv\text{Si-O}^-)$  [5, 7]. Рост интенсивности полосы  $1040\text{ см}^{-1}$  по мере увеличения продолжительности отжига показывает накопление стабильных дефектов кремнекислородного каркаса в поверхностном слое образцов. Одновременно с ростом полосы  $1040\text{ см}^{-1}$  интенсивность полосы  $920\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний силанольных групп  $\text{Si-OH}$  [8, 9] после ТО снижалась.

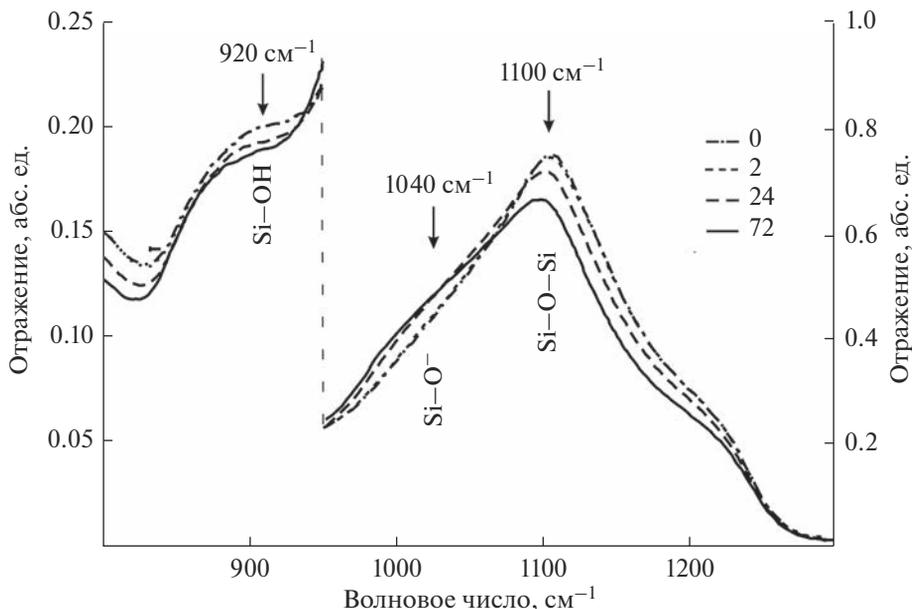


Рис. 1. ИК спектры отражения образцов до и после отжига продолжительностью 2, 24 и 72 ч.

### АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ

На рис. 2 представлены временные развертки сигналов АЭ, индуцированных ударом по образцам. По мере увеличения времени ТО растет время генерации звука от короткого импульса длительностью  $\sim 100$  мкс в необработанном образце до непрерывного сигнала, выходящего за пределы диапазона регистрации экспериментальной установки (1 мс).

На рис. 3 показаны распределения импульсов АЭ по энергии  $E$ , пропорциональной квадрату их амплитуды ( $E \propto A^2$ ), построенные в виде зависимостей  $N(E > \epsilon)$  от  $\epsilon$ , где  $N$  – число импульсов, энергия которых  $E$  выше величины  $\epsilon$ , принимающей последовательно значения  $A^2$  в импульсах, пришедших во время генерации АЭ (горизонтальная координата).

В полулогарифмических координатах распределения следуют соотношению:

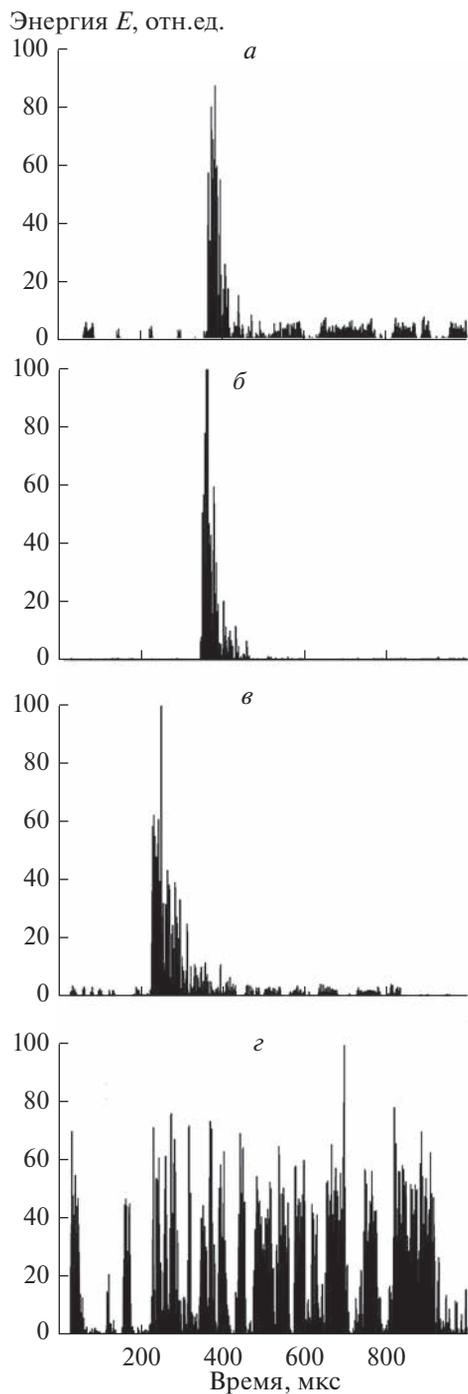
$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

где  $a$  – наклон прямых. Соотношение (2) эквивалентно экспоненциальному закону пуассоновского типа:

$$N(E > \epsilon) \propto \exp(-a\epsilon), \quad (1a)$$

который описывает распределения случайных событий, возникающих независимо друг от друга.

В образцах, не подвергнутых отжигу, а также при временах ТО 2 ч и 24 ч наклон прямых на графиках одинаковый в пределах погрешности. После ТО, проведенного в течение 72 ч картина распределения энергии сигналов АЭ существенно усложнилась: вместо единственной прямой линии, удовлетворяющей соотношению (1), появилась пара отрезков с различным наклоном. Это указывает на качественное изменение механизма формирования кратера при ударе после отжига продолжительностью 72 ч.



**Рис. 2.** Временные развертки АЭ, стимулированные точечным ударом на поверхности образцов до (*a*) и после проведения ТО в течение 2 (*б*), 24 (*в*) и 72 (*г*) ч.

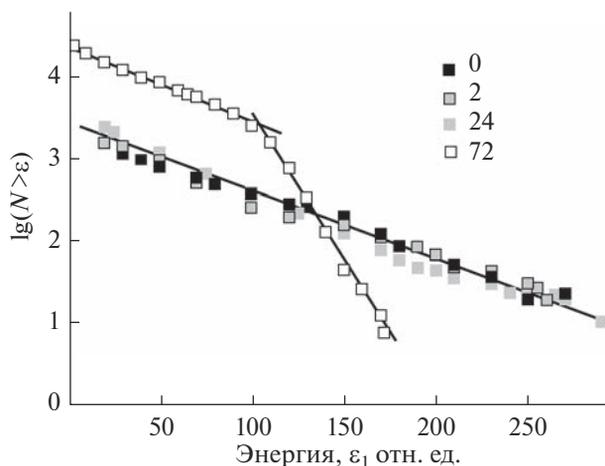


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах АЭ, рассчитанные из временных серий, приведенных на рис. 2.

### ОПТИЧЕСКАЯ ФОТОГРАФИЯ

На рис. 4 показаны фотографии повреждений на поверхности образцов, произведенных ударным бойком. До отжига и при ТО длительностью до 24 ч изображения разрушенных участков в образцах почти идентичны. Однако после ТО продолжительностью 72 ч картина существенно изменилась: от центра каверны прошли хорошо выраженные трещины. Модификация морфологии повреждений согласуется с обнаружением изменения распределения энергии в сигналах АЭ при ТО длительностью 72 ч.

### ОБСУЖДЕНИЕ

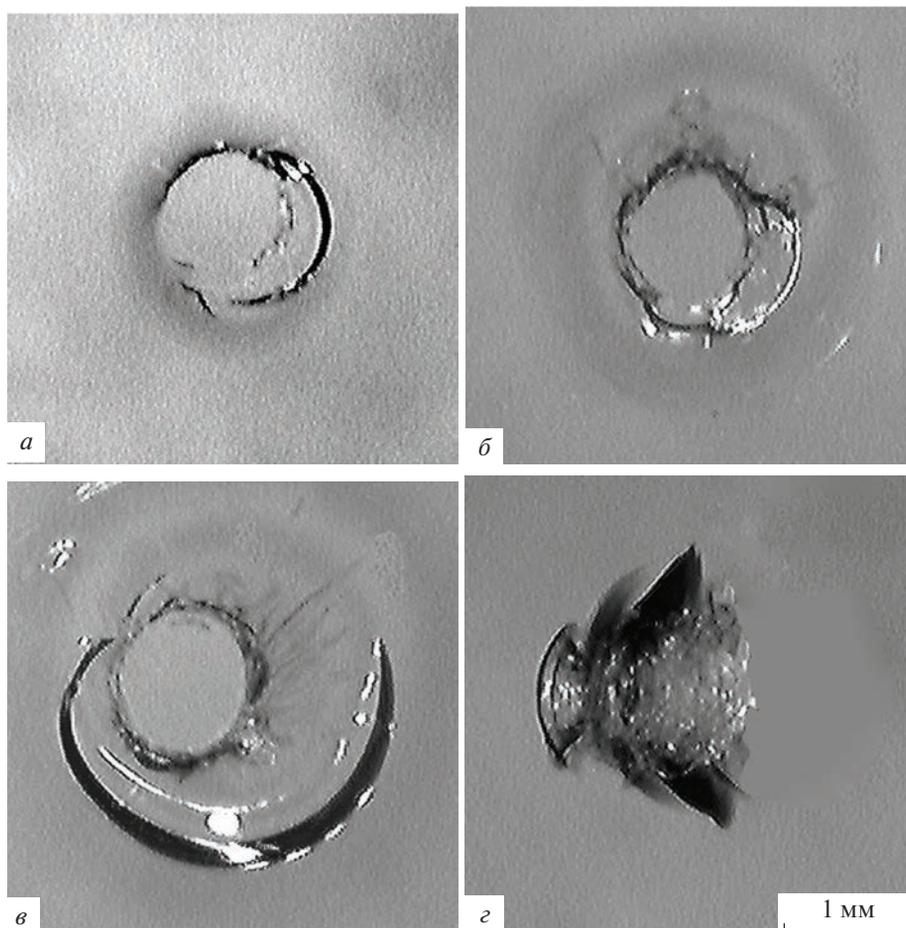
Отмеченные выше изменения в ИК спектре отражения в результате проведения ТО указывают на следующие процессы, протекающие в поверхностном слое кварцевого стекла с высокой концентрацией гидроксильных групп в результате термообработки.

Уменьшение интенсивности полосы  $920 \text{ см}^{-1}$  указывает на распад силанольных групп с выходом молекул воды из материала. Также при отжиге происходит уход координационно-связанной воды [8].

Разрыв групп  $\text{Si}-\text{OH}$  ведет к появлению немостиковых групп  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ . При этом в ИК спектре возникает и растет после ТО полоса  $1040 \text{ см}^{-1}$ , а интенсивность фундаментальной полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  падает вследствие уменьшения связности силикатной сетки.

Часть немостиковых связей под действием температуры восстанавливаются. При этом низкочастотный сдвиг полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об уменьшении угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , что характерно для вновь образованных трех- и четырехчленных силоксановых колец [4]. Малые кольца увеличивают компактность структуры стекла [9], но снижают его прочность из-за присущих этим элементам внутренних напряжений [10].

Проведенный акусто-эмиссионный анализ показал увеличение продолжительности сигнала АЭ с ростом времени отжига, что можно связать с ослаблением кремнево-кислородного каркаса из-за образования немостиковых связей и возникновения уменьшенных силоксановых колец. Изменение наклона зависимостей  $N(E > \epsilon)$  от  $\epsilon$  с ростом времени ТО не отмечено при отжиге 2 и 24 ч, что свидетельствует о постоянном соотношении мелких и крупных трещин при ударном разрушении образцов. Од-



**Рис. 4.** Оптические фотографии ударных повреждений поверхности образцов до (а) и после проведения ТО в течение 2 (б), 24 (в) и 72 (г) ч.

нако после отжига в течение 72 ч распределение энергии в АЭ импульсах показало появление двух групп микротрещин различных характерных размеров. Как свидетельствует оптическая фотография, именно при максимально длительном отжиге происходило появление фракции более крупных хрупких трещин при ударном воздействии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное механо-спектроскопическое исследование эволюции кварцевого стекла при тонком отжиге показало, что в материале, полученном гидролизом  $\text{SiCl}_4$  в пламени кислородно-водородной горелки, на его поверхности происходят ряд структурных изменений, связанных, в основном, с высокой концентрацией гидроксильных групп в данном стекле. Повышение хрупкости поверхностного слоя благодаря образованию “малых” силоксановых колец с одной стороны, и остаточных немостиковых связей с другой ведет к ослаблению механической прочности поверхности при удар-

ном нагружении, что явно проявилось только при максимально длительном отжиге (72 ч), использованном в настоящем эксперименте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Доланчи С.М., Денисова О.А.* Влияние процесса термообработки на качество поверхности изделий из кварцевого стекла // Международный научно-исследовательский журн. 2017. № 8. Ч. 2. С. 147–150.
2. *Doualle T., Gallais L., Cormont P., Donval T., Lamaignère L., Rullier M.* Effect of annealing on the laser induced damage of polished and CO<sub>2</sub> laser-processed fused silica surfaces // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 213 106.
3. *Pezold U.* Optical Glass: A high-tech base material as key enabler for photonics // In book: Advances in Glass Science and Technology / Ed. V.M. Sglavo. IntechOpen Book Series. Ch. 5. 2018.
4. *Gang W., Bin L.Y., Zheng L.L., Hui Zh., Lei X., Min Q.F., Ping M., Yao Y.D.* Study on fine annealing process of the large-aperture K9 glasses // Proc. SPIE 10154, Advanced optical design and manufacturing technology and astronomical telescopes and instrumentation, 2016. P. 1015410.
5. *Gaskell P.H., Johnson D.W.* The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica. (II) Analysis of the infrared spectrum of vitreous silica // J. Non-Cryst. Solids 1976. V. 20. P. 171–191.
6. *Adumeau L., Genevois C., Roudier L., Schatz C., Couillaud F., Mornet S.* // Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj. 2017. V. 1861. P. 1587–1596.
7. *Agarwal A., Tomozawa M.* Correlation of silica glass properties with the infrared spectra // J. Non-Cryst. Solids 1997. V. 209. P. 166–174.
8. *Garnica-Romo M.G., Yáñez-Limón J., Villicaña M., Pérez-Robles J.F., Zamorano-Ulloa R., González-Hernández J.* Structural evolution of sol-gel SiO<sub>2</sub> heated glasses containing silver particles // J. Phys. Chem, Solids. 2004. V. 65. P. 1045–1052.
9. *Pontona S., Dhainaut F., Vergnes H., Samelot D., Sadowski D., Rouessac V., Lecoq H., Sauvage T., Caussat B., Vahlas C.* Investigation of the densification mechanisms and corrosion resistance of amorphous silica films // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 515. P. 34–41.
10. *Кунин А.В., Лапшин Д.Н.* Гидрофобизация аморфного диоксида кремния различных марок в процессе механохимического модифицирования // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. С. 38–42.

---

---

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

© 2023 г. В. А. Шарагов<sup>1</sup>, \*, Г. И. Курикеру<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо,  
ул. Пушкина, 38, Бельцы, MD-3121, Республика Молдова

\*e-mail: sharagov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 18.08.2022 г.

Анализируются и обобщаются результаты исследований по интенсификации процесса выщелачивания щелочносиликатных промышленных и синтезированных стекол кислыми газами. Идентифицирован состав продуктов реакции стекол с газообразными реагентами при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и количественного химического анализа. Определены физико-химические свойства промышленных стеклоизделий, модифицированных газообразными реагентами в лабораторных и заводских экспериментах. Обсуждаются пути интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами.

**Ключевые слова:** силикатное стекло, поверхностный слой, кислый газ, выщелачивание, термодинамический анализ, электрическое и магнитное поле

**DOI:** 10.31857/S0132665122600479, **EDN:** CFYJLQ

### ВВЕДЕНИЕ

Многие столетия выщелачивание поверхности стекла печными газами являлось сопутствующим и неуправляемым процессом при отжиге разных видов стеклоизделий. Так, например, Безбородов М.А. отмечает: “В те времена, когда на стекольных заводах не было никакой измерительной аппаратуры в печах и многое определялось “на глаз”, стеклоделы подметили, что хорошо отоженные изделия покрыты белым налетом с голубоватым оттенком.” [1]. В 30-х гг. прошлого столетия было установлено, что налет на поверхности листового стекла [2] и бутылок [3] содержит сульфат натрия. Из этого следует, что диоксид серы выщелачивает стекло.

Впервые в работе [2] выяснено влияние температуры на массу  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образовавшегося на поверхности листового стекла. Эксперименты также показали, что выщелачивание промышленных изделий  $\text{SO}_2$  повышает химическую устойчивость стекла в несколько раз, при этом возрастает его механическая прочность и термостойкость [1–3]. Уникальные исследования проведены по определению сопротивления внутреннему гидростатическому давлению (СВД) бутылок, отоженных в лере с печными газами

**Таблица 1.** Химический состав промышленных стекол по данным заводских анализов

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	другие
Листовое вертикального вытягивания	72.65	1.55	0.11	7.60	3.71	13.62	0.35	0.31	—
Тарное обесцвеченное	71.81	2.53	0.07	6.54	4.60	13.72	0.25	0.43	—
Бутылочное темно-зеленое	69.68	4.83	0.69	9.68	0.35	14.37	0.21	0.34	—
Сортовое бесцветное	71.95	4.22	0.04	6.52	0.20	17.15	0.10	0.12	—
Сортовое синее	71.49	1.72	0.05	8.01	0.15	8.08	10.09	0.38	0.08 CoO
Свето-техническое розалиновое	71.48	2.74	0.04	7.32	0.22	17.30	0.36	0.31	0.02 Se 0.14 Sb
Свето-техническое молочное	65.03	7.03	0.04	3.84	0.11	19.53	0.16	0.10	4.88 F <sup>-</sup>
Медицинское бесцветное	72.81	4.52	0.05	6.05	0.82	8.15	1.64	—	6.11 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Изоляторное бесцветное	72.31	2.44	0.10	7.67	3.61	9.73	3.86	0.21	—
Изоляторное малощелочное	63.41	15.34	0.10	12.81	3.97	2.02	—	0.25	2.04 F <sup>-</sup>

[4]. Испытав более 130 тыс. бутылок, автор пришел к заключению, что печные газы на 20–30% повышают их прочность.

В последующих исследованиях повышенное внимание уделялось механизму выщелачивания промышленных и модельных стекол кислыми газами. Интерес вызывают работы [5–7 и др.]. Всего проблеме выщелачивания силикатных стекол кислыми газами посвящено более 400 публикаций, а также издана единственная монография [8].

Главным недостатком метода выщелачивания кислыми газами является небольшая толщина выщелоченного слоя стекла. В зависимости от химического состава образцов и условий термохимической обработки толщина уплотненного слоя у промышленных стекол изменяется от долей мкм до 1 мкм. При транспортировании и эксплуатации стеклоизделий выщелоченный слой легко повреждается, вследствие чего их физико-химические свойства ухудшаются [8].

Цель настоящей работы состоит в анализе и обобщении результатов исследований по интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являются промышленные изделия разного назначения и синтезированные двух- и трехкомпонентные стекла. В экспериментах применяли: листовое стекло; стеклянную тару (бутылки, банки, флаконы) из прозрачного обесцвеченного стекла; бутылки из темно-зеленого стекла; изделия из сортового прозрачного бесцветного и синего стекол; рассеиватели из розалинового и молочного стекол; изделия из прозрачного бесцветного медицинского стекла; изоляторы из прозрачного бесцветного и малощелочного стекол. Химические составы промышленных стекол, условия варки стекломассы, методы формования стеклоизделий разного назначения и их физико-химические свойства значительно отличаются друг от друга. Химические составы стекол представлены в табл. 1.

Для определения влияния некоторых компонентов стекла на химическое взаимодействие с газообразными реагентами применяли синтезированные стекла системы Na<sub>2</sub>O–R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, где R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Химические составы модельных стекол приведены в табл. 2.

Для синтеза стекол использовали тонкомолотый безводный диоксид кремния квалификации “чистый” и химически чистые глинозем, борную кислоту и соду. Из сва-

**Таблица 2.** Скорость выщелачивания  $\text{Na}^+$  из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  дифторхлорметаном (температура  $550^\circ\text{C}$ , количество вещества реагента на обработку – 0.67 моль, время – 15 мин)

Номер стекла	Молярное отношение в стекле				Скорость выщелачивания, мкмоль $\text{Na}^+$ /(дм <sup>2</sup> мин)
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
1	1	–	–	2	19.7*
2	1	–	–	3	15.1
3	1	0.05	–	2	37.6*
4	1	0.15	–	2	54.0*
5	1	0.05	–	3	28.1
6	1	–	0.05	2	11.7
7	1	–	0.15	2	7.5

\* Налет не полностью смывался водой.

ренной стекломассы формовали плитки, а затем их отжигали, шлифовали и полировали. Отклонение компонентов стекла от заданного состава не превышало 1 мол. %.

Для термохимической обработки образцов стекла применяли диоксиды серы и азота, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, газовые смеси из фторхлорпроизводных углеводородов и диоксида серы. В качестве источников фторида, хлорида и бромиды водорода использовали растворы кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ . Эксперименты проводили в лабораторных и заводских условиях.

Лабораторные режимы термохимической обработки образцов стекла газообразными реагентами: температуру изменяли в диапазоне  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ , количество вещества реагента на одну обработку составляло 0.05–1.50 моль, продолжительность 1–120 мин. В экспериментах устанавливали следующие свойства стекла: водо- и кислотоустойчивость, прочность при центрально-симметричном изгибе, ударную вязкость, микротвердость и термостойкость. Методику определения водо- и кислотоустойчивости разрабатывали с учетом химического состава промышленных стеклоизделий и условий их эксплуатации. Прочность листового стекла при центрально-симметричном изгибе устанавливали по методике [9]. Для определения ударной вязкости листового стекла учитывали рекомендации [10]. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при разных нагрузках на индентор алмазной пирамиды. Для определения максимальной термостойкости стекла перепад температур увеличивали до полного разрушения всех образцов.

Режимы термохимической обработки полых стеклоизделий газообразными реагентами на стекольных заводах были следующими: температуру изменяли в диапазоне  $450\text{--}600^\circ\text{C}$ , объем газообразного реагента на одно изделие составлял 0.05–100.0 мл, длительность 1 с–80 мин. Стеклообразующую тару (бутылки, банки и флаконы) выщелачивали реагентами на стадии чистового выдувания изделий, на охлаждающих столиках стеклоформирующих машин, на конвейере при транспортировании изделий к леру и во время отжига. Стеклоизделия испытывали на СВГД, микротвердость, термостойкость и водоустойчивость. Для банок дополнительно определяли сопротивление усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса. Для образцов устанавливали максимальные значения СВГД и сопротивления усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса, то есть нагрузку увеличивали до значения, при котором изделие разрушалось. Максимальную термостойкость промышленных стеклоизделий определяли по методике, аналогичной для образцов в лабораторных условиях.

Термохимическая обработка промышленных и синтезированных стекол газообразными реагентами в лабораторных и заводских условиях сопровождается образованием

на поверхности образцов продуктов химической реакции. Состав налета выщелачивания идентифицировали при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и количественного химического анализа.

Фазовый состав продуктов реакции стекла с газообразными реагентами определяли на дифрактометре ДРОН-3.0 при  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Для анализа применяли пластинки стекла, подвергнутые термохимической обработке газообразными реагентами, а также порошки продуктов реакции. Элементный состав налета выщелачивания и характер его распределения на поверхности стекла исследовали на электронном микроскопе ЭММА-2 с приставкой МАР для микрорентгеноспектрального анализа. В продуктах реакции анализировали наличие следующих элементов: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, F и Cl (Na не определялся). Термический анализ выполняли на дериватографе ОД-102. При помощи пламенного фотометра Flapho-4 в составе продуктов реакции выявляли присутствие  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . На основе количественного химического анализа устанавливали ионный состав налета.

Для анализа состава и структуры поверхностных слоев промышленных и модельных синтезированных стекол применяли метод HF-секционирования. Сущность данного метода заключается в последовательном послойном растворении поверхностных слоев модельных двух- и трехкомпонентных стекол раствором HF слабой концентрации и анализе образовавшихся экстрактов [11]. Нами разработана методика секционирования раствором HF промышленных стекол разных составов [12]. Максимальная относительная погрешность определения толщины растворенного слоя составляла  $\pm 5\%$ , а скорости травления  $\pm 4\%$ . В вытяжках после травления стекла методом пламенной фотометрии определяли концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В лабораторных экспериментах термохимическая обработка образцов всех видов промышленных стекол газообразными реагентами в диапазоне температур 300–600°C приводит к образованию налета разной интенсивности. Чем выше температура обработки и больше содержание щелочных оксидов в составе стекла, тем более интенсивный налет образуется на поверхности образцов. Фазовый, элементный и ионный составы продуктов реакции всех видов промышленных и синтезированных стекол с газообразными реагентами идентифицировали при помощи комплексного анализа. Сначала определяли фазовый состав налета, а затем его сопоставляли с данными элементного и ионного составов. Необходимо подчеркнуть, что результаты разных методов анализа налета полностью совпали.

Термохимическая обработка промышленных стекол  $\text{SO}_2$  сопровождается образованием налета, состоящего из разных модификаций  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и незначительного количества  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , причем молярное соотношение между  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в продуктах реакции соответствует их содержанию в составе стекла. Поверхность малощелочного изоляционного стекла под воздействием диоксида серы покрывается слабым налетом из  $\text{CaSO}_4$ . В составе продуктов реакции синтезированных стекол с  $\text{SO}_2$  выявлен  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При реакции  $\text{NO}_2$  с промышленными стеклами появляется слабый налет, содержащий  $\text{NaNO}_3$ .

При термохимической обработке промышленных стекол  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  их поверхность покрывается налетом, в состав которого входят  $\text{NaCl}$  и незначительное количество  $\text{KCl}$ . Соединения фтора в налете не выявлены. Малощелочное изоляционное стекло слабо реагирует с дифтордихлорметаном, образуя налет из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . На поверхности синтезированных стекол, выщелоченных  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , обнаружен только  $\text{NaCl}$ . Реакция  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  со стеклами системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  протекает очень энергично, в

результате чего на поверхности образцов идентифицирован не только NaCl, но и  $\alpha$ -форма  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Следовательно, несмотря на значительное различие между составами как промышленных, так и синтезированных стекол, и на разные режимы термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции образцов с  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  образуются продукты одного и того же состава.

На поверхности промышленных стекол, подвергнутых воздействию фторида водорода, установлено наличие NaF, KF и  $\text{CaF}_2$ . Бромид водорода выщелачивает промышленные стекла с образованием налета, содержащего NaBr.

В состав продуктов реакции промышленных стекол со смесью  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2$  в объемном соотношении 1 : 1 входят, главным образом, разные модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и в меньшем количестве – NaCl и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Полученные результаты означают, что при использовании газовых смесей интенсификация процесса выщелачивания стекла происходит за счет каталитического влияния фторхлорсодержащего реагента на диоксид серы.

Таким образом, характерным признаком выщелачивания стекла кислотными газами является образование на поверхности изделий налета, представляющего собой тонкую пленку продуктов реакции.

В литературе интенсивность выщелачивания промышленных и модельных стекол кислотными газами характеризуется массой образовавшихся продуктов реакции на единицу площади образца [2, 3, 5, 13 и др.]. Такой метод имеет существенные недостатки. Во-первых, невозможно сопоставлять реакционную способность разных кислотных газов даже по отношению к стеклу одного и того же состава, так как продукты взаимодействия имеют разные химические составы. Во-вторых, нельзя сравнивать данные, полученные при различной продолжительности термохимической обработки. Другие критерии для оценивания интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислотными газами в литературе отсутствуют.

На основе данных о составе налета и его геометрических параметрах (толщины, размеров, формы кристаллов и др.) и характеристики о составе и структуре выщелоченного слоя стекла нами разработаны пять критериев для оценивания интенсивности выщелачивания щелочносиликатных стекол кислотными газами: 1) скорость экстракции катионов щелочных металлов из поверхностного слоя стекла; 2) толщина налета выщелачивания на поверхности стекла; 3) толщина и степень выщелачивания поверхностного слоя стекла; 4) изменение химического состава и структуры поверхностного слоя стекла и 5) прирост микротвердости в выщелоченном слое стекла. Достоинства и недостатки критериев приведены в [14].

Анализ наших и литературных данных показал, что при обработке щелочных силикатных стекол кислотными газами образуется налет, в состав которого всегда входит  $\text{Me}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.). Из этого следует важный вывод – кинетику взаимодействия стекла с кислотными газами целесообразно характеризовать скоростью выщелачивания  $\text{Me}^+$  [8]. В этом случае можно оценить способность стекла к выщелачиванию, независимо от состава продуктов реакций, причем при различной продолжительности обработки. Кроме того, определяя скорость экстракции  $\text{Me}^+$ , появляется возможность сопоставить интенсивность выщелачивания силикатных стекол при воздействии на них реагентов разной природы: кислотных газов, воды, растворов кислот и т. п. Для расчета скорости экстракции  $\text{Me}^+$  из стекла кислотными газами применяли формулу:

$$v_{\text{Me}^+} = C_{\text{Me}^+} V S^{-1} \tau^{-1},$$

где  $v_{\text{Me}^+}$  – скорость экстракции  $\text{Me}^+$  из поверхностного слоя стекла, мкмоль  $\text{Me}^+$ /(дм<sup>2</sup> поверхности стекла мин);  $C_{\text{Me}^+}$  – концентрация  $\text{Me}^+$  в растворе, полученном после смывания продуктов реакции дистиллированной водой, мкмоль  $\text{Me}^+$ /дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем

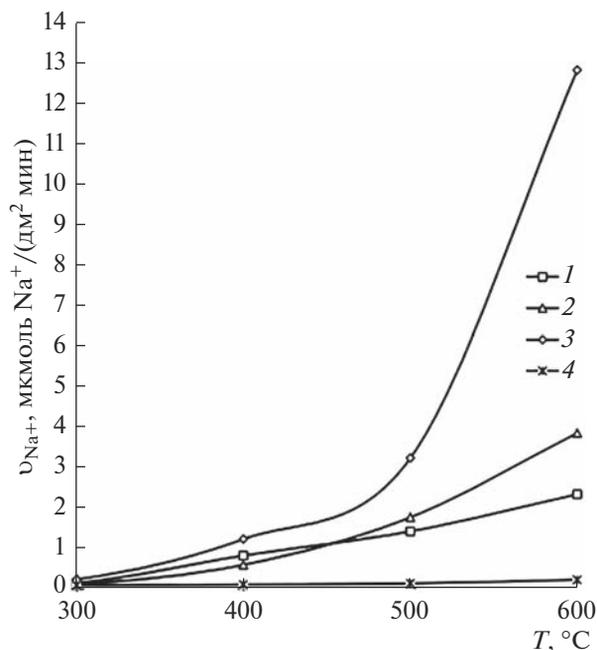


Рис. 1. Зависимости скорости выщелачивания  $v^+$  из светотехнического розалинового стекла, обработанного  $\text{SO}_2$  (1),  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  (2), смесью  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  с  $\text{SO}_2$  в объемном соотношении 1 : 1 (3) и после дополнительной термообработки (4) от температуры.

раствора, дм<sup>3</sup>;  $S$  – площадь поверхности образца, дм<sup>2</sup>;  $\tau$  – продолжительность термохимической обработки, мин.

Предлагаются следующие пути интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами.

1. Оптимизация режимов термохимической обработки стекла кислыми газами.

Исследовано влияние разных факторов на скорость выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами: температуры, химического состава стекла и газовой среды, продолжительности термохимической обработки, концентрации и влажности газообразного реагента, дополнительной термообработки и состояния поверхности образцов.

Влияние температуры и состава некоторых газообразных реагентов на процесс выщелачивания светотехнического розалинового стекла представлено на рис. 1.

Скорость выщелачивания стекла при температуре ниже 300 °C составляла 0.09 мкмоль  $\text{Na}^+$  / (дм<sup>2</sup> мин) и не отличалась от скорости выщелачивания образцов, промытых дистиллированной водой. При температуре 300 °C и выше на поверхности стекла, обработанного всеми газообразными реагентами, образуется налет выщелачивания. Рис. 1 показывает, что  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  более интенсивно выщелачивает стекло, чем диоксид серы. Фторхлорпроизводные углеводородов активно реагируют с образцами при температуре выше 400 °C, когда происходит их пиролиз с образованием фторида и хлорида водорода. Наиболее активно со стеклом взаимодействует смесь  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  с  $\text{SO}_2$ .

Повышение температуры с 300 до 600 °C увеличивает скорость выщелачивания  $\text{Na}^+$  из стекла газообразными реагентами многократно (см. рис. 1). Таким образом, чем

выше температура, тем интенсивнее стекло выщелачивается газообразными реагентами. Благоприятное повышение температуры на интенсификацию процесса выщелачивания установлено при использовании разных по составу промышленных и синтезированных стекол и газообразных реагентов.

В некоторых исследованиях, например [15, 16 и др.] отмечается, что повторная термическая обработка изделий может изменить состояние поверхности стекла и его свойства. Дополнительную термическую обработку стекла проводили по режимам, аналогичным термохимической обработке, но без газовых реагентов. Данные графика 4 на рис. 1 иллюстрируют, что повторная термическая обработка незначительно повышает скорость выщелачивания стекла. Это свидетельствует о том, что увеличение скорости выщелачивания  $\text{Na}^+$  при термохимической обработке образцов полностью зависит от протекания химической реакции между щелочными компонентами стекла и газовыми реагентами и не связано с влиянием температуры на мобильность  $\text{Na}^+$ .

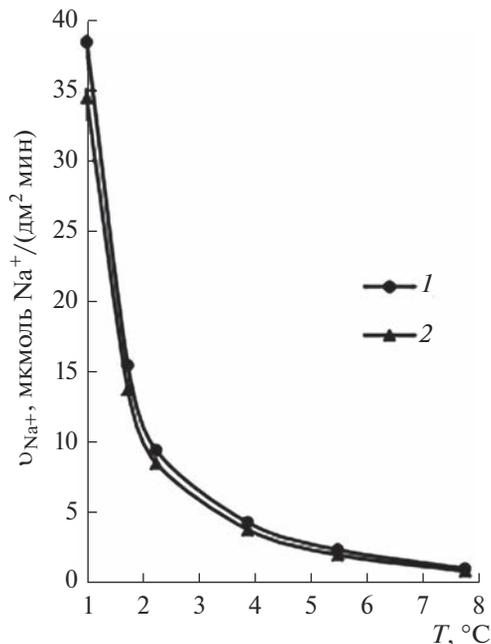
Наиболее сложным и наименее изученным фактором является влияние компонентов стекла на процесс его выщелачивания. Известно, что наиболее интенсивно выщелачиваются оксидами серы стекла, содержащие в своем составе оксид алюминия [5]. Также интерес представляло выяснить влияние оксида бора на процесс выщелачивания модельных стекол газообразными реагентами, так как данный оксид уменьшает подвижность щелочных катионов в структурной сетке стекла. По этой причине нами исследовано выщелачивание стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , где  $\text{R}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В табл. 2 приведены значения скорости выщелачивания  $\text{Na}^+$  из синтезированных стекол, обработанных  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ .

Результаты экспериментов показывают, что при более высоком содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  происходит более интенсивное выщелачивание  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . Скорость выщелачивания натриевосиликатных стекол  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  в несколько раз превышала скорость выщелачивания промышленных стекол, обработанных тем же реагентом по аналогичному режиму. Это объясняется, во-первых, большим содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  в модельных стеклах (от двух до трех раз), а во-вторых, в двухкомпонентных стеклах более высокая мобильность  $\text{Na}^+$  из глубинных слоев к поверхности.

Добавление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в двухкомпонентные стекла значительно повышает скорость экстракции  $\text{Na}^+\text{CHF}_2\text{Cl}$ , в то время как введение такого же количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  снижает скорость выщелачивания. Увеличение содержания в стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0.15 молярных долей резко усиливает выщелачивание  $\text{Na}^+\text{CHF}_2\text{Cl}$ , вследствие чего происходит “пригорание” налета к поверхности образцов. В этих опытах налет не полностью смывался водой, поэтому в табл. 2 для стекол № 1, 3 и 4 значения скорости выщелачивания  $\text{Na}^+$  не являются точными.

Важным фактором взаимодействия стекла с газообразными реагентами является продолжительность обработки. Учитывая, что наибольшая скорость выщелачивания стекла отмечалась при температуре  $600^\circ\text{C}$ , эксперименты проводились при этой температуре и количестве вещества газового реагента на одну обработку 0.67 моль. Результаты испытаний сортового бесцветного стекла представлены на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что максимальная скорость выщелачивания стекла газовыми реагентами наблюдалась в течение первых 3 мин. При длительности обработки более 15 мин скорость выщелачивания  $\text{Na}^+$  из стекла значительно уменьшается. Такой же результат получен при термохимической обработке других промышленных стекол разными реагентами. Подобного характера зависимости получены при определении влияния концентрации и влажности газообразного реагента на скорость выщелачивания стекла. В промышленных условиях свежеработанные горячие стеклоиз-



**Рис. 2.** Зависимости скорости выщелачивания сортового бесцветного стекла дифторхлорметаном (1) и диоксидом серы (2) от продолжительности обработки.

деля более активно выщелачиваются реагентами, чем изделия, находившиеся на хранении и в эксплуатации.

На основе проведенных экспериментов определили следующий оптимальный режим термохимической обработки промышленных стекол в лабораторных условиях: температура – 600°C, количество вещества реагента на одну обработку – 0.67 моль, продолжительность – 15 мин. В производственных условиях оптимальный режим обработки стекла газообразными реагентами устанавливали только экспериментальным путем.

Термохимическая обработка промышленных стекол газообразными реагентами в лабораторных условиях повышает их водо- и кислотоустойчивость в несколько раз, прочность при статических и динамических нагрузках на 50–70%, микротвердость – на 10–20%, термостойкость – на 10–15%. Результаты производственных экспериментов представлены в [17].

Между скоростью выщелачивания катионов  $Me^{+}$  кислыми газами, которые экстрагируются из поверхностного слоя стекла, его составом, структурой и физико-химическими свойствами изделий установлена тесная связь. В табл. 3 представлены результаты, взятые из работы [17], и дополненные данными по механической прочности и термостойкости листового стекла, выщелоченного разными газообразными реагентами.

Из табл. 3 следует, что максимальное повышение термомеханических свойств и химической устойчивости стекла достигается при наибольшей глубине выщелоченного слоя и степени его выщелачивания. Термохимическая обработка промышленных стекол газообразными реагентами не приводит к полному удалению  $Na^{+}$  из выщелоченного слоя (см. табл. 3). В наших исследованиях модельные двух- и трехкомпонентные стекла выщелачивали газовыми реагентами на глубину до 30 мкм и более.

**Таблица 3.** Связь физико-химических свойств листового стекла с режимами термохимической обработки, скоростью выщелачивания  $\text{Na}^+$  газообразными реагентами и характеристикой выщелоченного слоя

Режим обработки		Скорость выщелачивания, мкмоль $\text{Na}^+$ / дм <sup>2</sup> мин	Свойства стекла				Характеристика выщелоченного стекла	
газообразный реагент	температура, °С		водоустойчивость, мг $\text{Na}_2\text{O}$ /дм <sup>2</sup>	ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	микротвердость, ГПа	термостойкость, °С	толщина выщелоченного слоя, мкм	относительная концентрация $\text{Na}^+$ , $C_{\text{min}}/C_0$
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	300	0.22	0.50	2.9	4.23	111	0.3	0.8
	400	0.55	0.40	3.0	4.45	112	0.4	0.7
	500	1.44	0.22	3.7	4.62	115	0.6	0.5
	600	3.48	0.14	4.4	4.97	122	0.8	0.4
$\text{SO}_2$	600	2.23	0.18	4.7	4.83	125	0.8	0.4
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ с $\text{SO}_2$ (1 : 1)	600	9.87	0.06	4.3	5.03	120	1.0	0.2
—	20	0.09	0.52	2.8	4.22	110	—	—

Примечание:  $C_0$  – концентрация  $\text{Na}^+$  в основной толще стекла.

**Таблица 4.** Изменение энергии Гиббса для уравнений наиболее вероятных реакций оксида натрия с газообразными реагентами при температурах 298 и 1000 К

Уравнения реакций оксида натрия с газообразными реагентами	$\Delta_r G^0$ (298 К), кДж/моль	$\Delta_r G$ (1000 К), кДж/моль
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	163	-17102
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-428	-4917
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HBr} = 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	-452	51616
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	-274	-5759
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$	-376	-5159
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$	-519	-11681
$2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1177	-25780
$2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3$	-919	-94358
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1036	-105027
$3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-1605	-30926

2. Применение эффективных газовых реагентов для выщелачивания стекла на основе термодинамического анализа.

Поиск новых газовых реагентов, вступающих в реакцию с щелочными оксидами, выполняли на основе термодинамического анализа. Расчеты выполнены, как для реакций между щелочными оксидами и отдельными кислыми газами, так и для реакций с участием разных по составу газовых смесей. Изменение энергии Гиббса для уравнений наиболее вероятных химических реакций в интервале температур от 298 до 1000 К рассчитывали по методике [18]. В табл. 4 представлены расчеты изменения энергии Гиббса для реакций между оксидом натрия и газообразными реагентами при температурах 298 и 1000 К.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что в стандартных условиях оксид натрия должен вступать в реакцию со всеми газообразными реагентами, за исключением

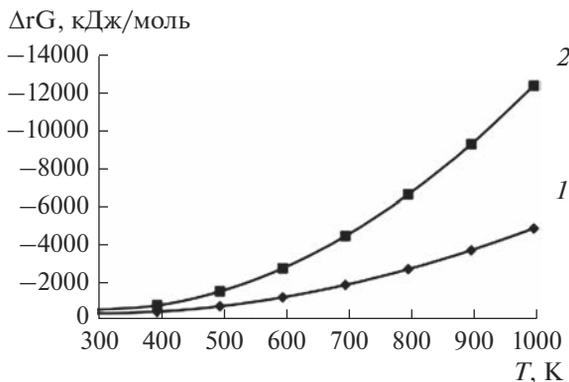


Рис. 3. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химической реакции хлорида водорода с оксидами натрия и калия. 1 –  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

фторида водорода. При температуре 1000 К отрицательные значения изменения энергии Гиббса резко возрастают для всех реакций и только бромид водорода не должен реагировать с оксидом натрия. Из представленных результатов также следует, что с термодинамических позиций оксид натрия наиболее активно должен взаимодействовать с газовыми смесями. Эксперименты подтвердили, что смеси газообразных реагентов более интенсивно выщелачивают силикатные стекла, чем отдельно взятые реагенты.

Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химических реакций между компонентами промышленных стекол и газообразными реагентами. На рис. 3 показано влияние температуры на значение изменения энергии Гиббса для химической реакции хлорида водорода с щелочными оксидами.

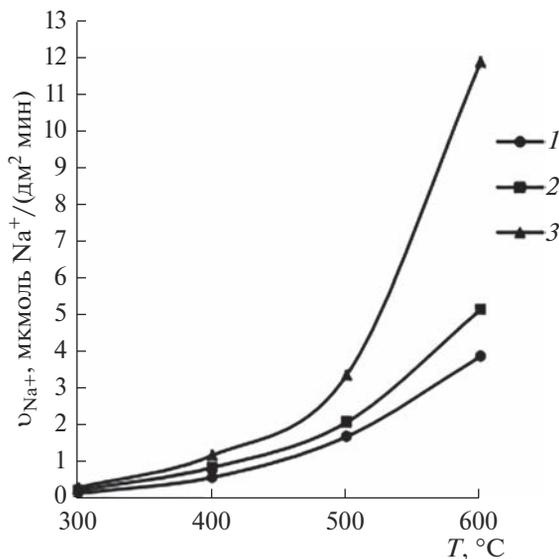
Данные рис. 3 свидетельствуют о прямо пропорциональной зависимости значения изменения энергии Гиббса от температуры для реакции хлорида водорода с оксидами натрия и калия.

3. Применение электрических и магнитных полей для интенсификации процесса выщелачивания стекла кислыми газами.

На протекание химических процессов большое влияние оказывают магнитные, электрические и акустические поля [19]. Информация о влиянии физических полей на выщелачивание стекла кислыми газами в литературе отсутствует. Нами исследован процесс выщелачивания промышленных стекол газообразными реагентами под воздействием электромагнитных полей. Пример влияния постоянного электрического поля на интенсивность выщелачивания светотехнического розалинового  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  показан на рис. 4.

Представленные данные наглядно демонстрируют, что постоянное электрическое поле значительно интенсифицирует выщелачивания стекла  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . Это можно объяснить ионизацией газовой среды, в результате которой облегчается процесс обмена катионов щелочных металлов на катионы водорода. На скорость выщелачивания стекла газами в электрическом поле влияют значение напряжения, размеры и форма электродов, расстояние между электродами, материал электродов и другие факторы.

Эксперименты показали, что переменное и импульсное электрические поля, постоянное, переменное и импульсное магнитные поля также усиливают процесс выщелачивания стекла газообразными реагентами. Влияние обработки бутылок газообразными реагентами и постоянным магнитным полем на их свойства дано в табл. 5.



**Рис. 4.** Влияние температуры на скорость выщелачивания  $V_{Na^+}$  светотехнического розалинового стекла дифторхлорметаном в постоянном электрическом поле (длительность – 15 мин, объем  $CHF_2Cl$  – 15 л). 1 –  $U = 0$ , 2 –  $U = 0.5$  кВ, 3 –  $U = 1.5$  кВ.

Табличные данные показывают, что термомагнитная обработка повышает механическую прочность на 25%, что согласуется с литературными данными [20]. Наши эксперименты показали, что эффект упрочнения изделий зависит от значения модуля вектора магнитной индукции, температуры стекла и продолжительности обработки. Водоустойчивость стекла под воздействием магнитного поля не изменяется [21].

Термохимическая обработка  $SO_2$  и  $CF_2Cl_2$  резко повышает водоустойчивость стекла, при этом также повышается его механическая прочность, но в меньшей мере, чем при термомагнитной обработке. Совмещение термохимической и термомагнитной обработок приводит к наибольшему повышению механической прочности и водоустойчивости бутылок (см. табл. 5), микротвердости и термостойкости.

**Таблица 5.** Влияние обработки бутылок для соков вместимостью 0.5 л газообразными реагентами и магнитным полем на их свойства

Режим обработки	Состояние стекла	СВГД, МПа	Водоустойчивость стекла, мг $Na_2O$
1	Без обработки	1.34	0.092
2	Термомагнитная обработка (постоянное магнитное поле – 0.20 Т, температура – 600°C)	1.67	0.092
3	Термохимическая обработка $SO_2$ (температура – 600°C, расход – 0.5 мкмоль/м <sup>2</sup> )	1.40	0.056
4	Термохимическая обработка $CF_2Cl_2$ (температура – 600°C, расход – 0.5 мкмоль/м <sup>2</sup> )	1.47	0.009
5	Режим обработки 2, а затем 3	1.58	0.006
6	Режим обработки 2, а затем 4	1.89	0.000

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термохимическая обработка промышленных и синтезированных стекол  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и смесями газообразных реагентов приводит к образованию продуктов реакции, содержащих  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Главными критериями для оценивания интенсивности выщелачивания щелочно-силикатных стекол кислыми газами являются толщина и степень выщелачивания поверхностного слоя стекла и скорость экстракции  $\text{Me}^+$  из образцов. Наибольшее влияние на интенсивность выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами оказывают температура, химический состав стекла и газовой среды.

Установлена тесная связь физико-химических свойств стекла с условиями термохимической обработки, а также скоростью выщелачивания  $\text{Na}^+$  кислыми газами, составом и структурой его поверхностного слоя. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что для получения максимального эффекта в повышении механических свойств и химической устойчивости изделий термохимическую обработку газообразными реагентами необходимо проводить по режиму, обеспечивающему наибольшую толщину выщелоченного слоя стекла и степень его выщелачивания.

Интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами достигается оптимизацией режимов термохимической обработки и применением эффективных газообразных реагентов и электромагнитных полей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безбородов М.А.* Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1972. 304 с.
2. *Boov J., Turner W.E.S.* Effect of Annealing in a Sulphur Dioxide, Containing Atmosphere on the Modulus of Rupture of Sheet Glass // J. Soc. Glass Technol. 1938. V. 22. P. 356–371.
3. *Coward J.N., Turner W.E.S.* The Clouding of Soda-Lime-Silica Glass in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide // J. Soc. Glass Technol. 1938. V. 22. P. 309–323.
4. *Peddle C.J.* Notes of Annealing Lehrs // J. Soc. Glass Technol. 1937. V. 21. P. 177–186.
5. *Mochel E.L., Nordberg M.E., Elmer T.H.* Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 11. P. 585–589.
6. *Hense C.R., Mecha J., Schaeffer H.A.* Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases // Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. 1990. V. 63. № 5. P. 127–134.
7. *Sheth N., Luo J., Banarjee J., Pantano C.G., Kim S.H.* Characterization of surface structures of dealcalized soda lime silica glass using X-ray photoelectron, specular reflection infrared, attenuated total reflection infrared and sum frequency generation spectroscopies // J. Non-Cryst. Solids. 2017. V. 474. P. 24–31.
8. *Шарагов В.А.* Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
9. *Пух В.П.* Прочность и разрушение стекла. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1973. 156 с.
10. *Шелюбский В.И.* Особенности определения удельной работы разрушения при ударном изгибе стекла // Стекло и керамика. 1969. № 9. С. 9–12.
11. *Чаквари Б., Бокшай З., Букэ Г., Ивановская И.* Структура поверхностных слоев Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами // Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1971. С. 310–313.
12. *Sharagov V., Azarenko O.* Analysis of surface layers of industrial glasses // Proc. of conf. "Glass in the New Millennium, Challenges and Break-through Technologies". ICG Annual Meeting. Amsterdam, 2000. PS 4. P. 1–7.
13. *Гороховский В.А., Щербакова В.П.* Упрочнение и изменение структуры поверхности оконного стекла при обработке его сернистым газом // Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972. С. 225–230.
14. *Шарагов В.А., Бурковский И.А.* Критерии оценивания интенсивности выщелачивания промышленных стекол кислыми газами // Сборник тезисов Международной конференции "Стекло: наука и практика" GlasSP2017. С. 104–106.
15. *Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I.* Ion mobility in the surface layers of soda-lime-silicate glass with different thermal history // International Congress on Glass. Extended Abstracts. 2001. V. 2. P. 14–15.
16. *Бутаев А.М.* Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский гос. университет, 1997. 253 с.

17. *Шарагов В.А., Курикеру Г.И.* Особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 4. С. 365–373.
18. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов–Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 406 с.
19. *Поллер З.* Химия на пути в третье тысячелетие. М.: Мир, 1982. 401 с.
20. *Прангов Л.Г.* Технологични особености на магнитната обработка на стъкло // *Известия на ВМЕИ “Ленин”*. 1988. Т. 43. Кн. 5. С. 73–82.
21. *Шарагов В.А.* Термомагнитная обработка промышленных стеклоизделий // *Развитие технологий будущего: монография*. Одесса, 2018. С. 44–54.

---

---

## ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

© 2023 г. Н. Г. Тюрнина<sup>1</sup>, С. И. Лопатин<sup>1, \*</sup>, С. М. Шугуров<sup>1, 2</sup>,  
З. Г. Тюрнина<sup>1</sup>, И. Г. Полякова<sup>1</sup>, Е. А. Балабанова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

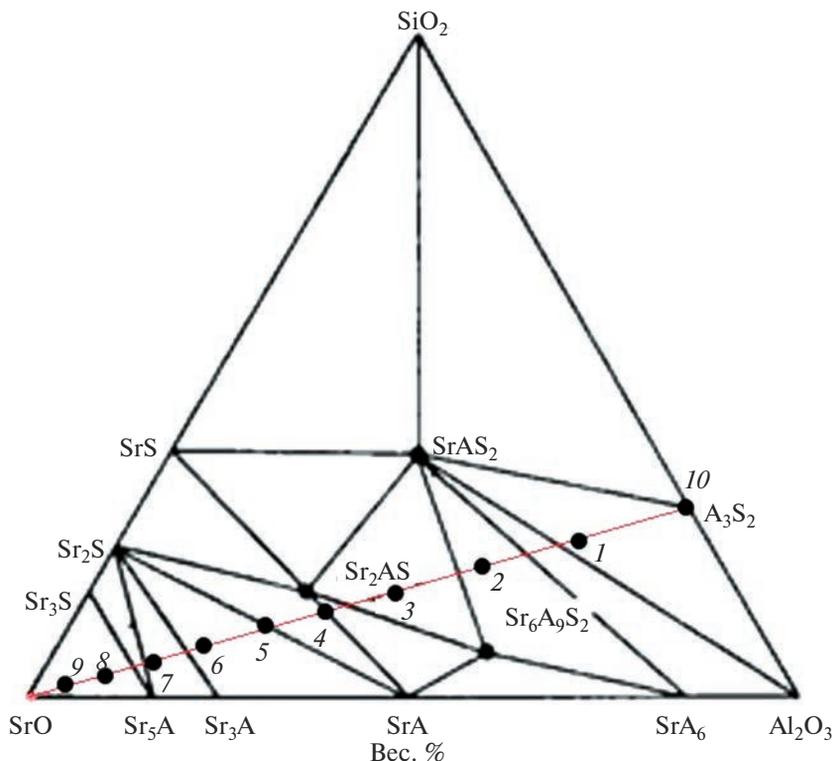
Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучено парообразование и термодинамические свойства системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в области концентраций от 90 до 10 мол. %  $\text{SrO}$  и мольном соотношении  $x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{SiO}_2)$ , равном 1.5. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется незначительным отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) определена величина стандартной энтальпии образования. Методом высокотемпературной микроскопии установлены температуры плавления синтезированных образцов.

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды стронция, алюминия и кремния, активности, энергии Гиббса, температуры плавления

DOI: 10.31857/S0132665122600510, EDN: CGLYZW

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие авиационной и космической техники требует разработки новых материалов, обладающих специфическими физико-химическими свойствами. При конструировании летательных аппаратов следует в первую очередь принимать во внимание тот факт, что детали самолетов и космических кораблей в процессе эксплуатации будут подвергаться воздействию экстремально высоких температур. Эффективность использования различных аэрокосмических систем во многом определяется характеристиками радиотехнических устройств, размещенных на борту [1]. Для защиты этих устройств от внешних воздействий используются различные радиопрозрачные материалы, обладающие достаточно высокой термостойкостью. В качестве такого рода материалов применяется стеклокерамика на основе алюмосиликатных систем. В последние годы повышенное внимание исследователей привлекают материалы на основе систем  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (SAS) и  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (BAS), обладающих высокими температурами плавления, повышенной термостойкостью, хорошими прочностными свойствами, что делает их весьма перспективными для изготовления радиопрозрачных материалов [2–4].



**Рис. 1.** Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в субсолидусной области при температуре 1623 К [31].

Композиционные материалы на основе SAS и BAS обладают высокой стойкостью к термоудару, высокой химической стойкостью и стабильными диэлектрическими свойствами, что делает эти материалы основными претендентами для изготовления из них высокотемпературных обтекателей антенн и радиопрозрачных окон высокоскоростных летательных аппаратов с температурой эксплуатации 2300 К и выше.

При эксплуатации радиопрозрачной керамики при высоких температурах возможно протекание процессов избирательного испарения более летучих компонентов, приводящих к необратимому изменению специфических свойств. В связи с этим одной из основных задач является экспериментальное исследование парообразования и термодинамических свойств стеклокерамических радиопрозрачных материалов, с целью выявления составов, обладающих максимальной термической устойчивостью.

Наиболее летучими компонентами в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  являются оксид стронция и диоксид кремния [5], которые начинают переходить в пар при температурах порядка 1900–2000 К. Образование твердых растворов и термически прочных соединений в бинарных системах  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [6–8],  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  [9–11],  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [12–27], а также в тройной системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [28–30] уменьшает активность компонентов конденсированной фазы и увеличивает температуру парообразования. На рис. 1 приведена диаграмма треугольников сосуществующих фаз в субсолидусной области, на рис. 2 – диаграмма плавкости системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

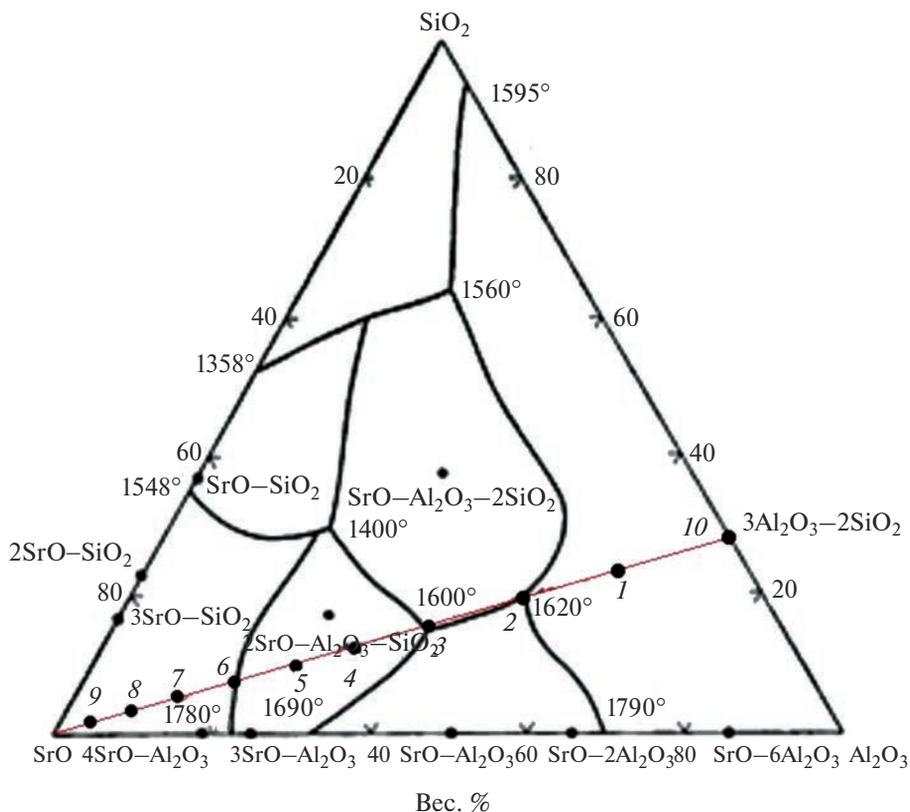


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [32].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  проводилось методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 (СКБ аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград) при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксиды стронция или кремния. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара  $\text{CaF}_2$  [33].

В настоящей работе в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  методом твердофазового синтеза (ТФС) было синтезировано 10 образцов, составы которых лежат на секущей фазовой диаграммы системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (рис. 1 и 2) [31, 32]. Химический состав образцов (по синтезу) обозначен на рис. 1 и 2 точками и представлен в табл. 1. Номера точек на рис. 1 и 2 соответствуют номерам образцов в табл. 1. При синтезе в качестве исходных реагентов использовали  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кристаллический  $\text{SiO}_2$ . Все реагенты были марки «ч. д. а.». Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 2 ч и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 т. Полученные таблетки прокаливались в му-

**Таблица 1.** Химический состав образцов (по синтезу)

N	Содержание оксидов, мол. %		
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	10	54	36
2	20	48	32
3	30	42	28
4	40	36	24
5	50	30	20
6	60	24	16
7	70	18	12
8	80	12	8
9	90	6	4
10	0	60	40

фельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 12 ч. Охлаждение образцов проводилось вместе с печью. Далее образцы измельчались в агатовой ступке и проводился их рентгенофазовый анализ для контроля достижения образцами равновесия. В случае недостижения равновесного фазового состава проводилось повторное прокаливание при тех же условиях.

Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции  $2\Theta$  от  $10^\circ$  до  $70^\circ$  со скоростью сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ . Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Рентгенограммы синтезированных керамических образцов в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с идентификацией кристаллических фаз представлены на рис. 3 и 4.

В табл. 2 приведен фазовый состав образцов в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  после изотермической выдержки 12 и 24 ч при температуре ТФС 1523 К, а также указаны температуры плавления полученных образцов, измеренные на высокотемпературном микроскопе (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [34]. Погрешность определения температуры составляла  $\pm 20$  К.

Данные РФА (рис. 3 и 4, табл. 2) показывают образование в образцах № 1–8 по крайней мере двух четко фиксируемых фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной на рис. 1. Исключением является образец № 8, в котором зафиксировано кристаллическое соединение  $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  отсутствующее на фазовой диаграмме  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , по данным работы [31], но присутствующее в базе данных PDF-2 и на фазовой диаграмме тройной системы в работе [35]. Третью фазу точно установить не удастся из-за ее малого содержания в образцах и многочисленных наложений пиков.

Сравнение фазового состава образцов, полученных при изотермической выдержке в течение 12 и 24 ч при температуре 1523 К показывает, что фазовое равновесие достигается либо за 12 часов, либо не достигается вовсе, как это происходит в образцах №№ 9 и 10. Образец № 10 имеет стехиометрический состав, соответствующий муллиту ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), однако и после суточной термообработки признаки образования муллита в нем отсутствуют. Образец остается такой же смесью кварца и корунда, как и его исходная шихта. Образец № 9, содержащий в исходном составе 90 мол. % SrO, при

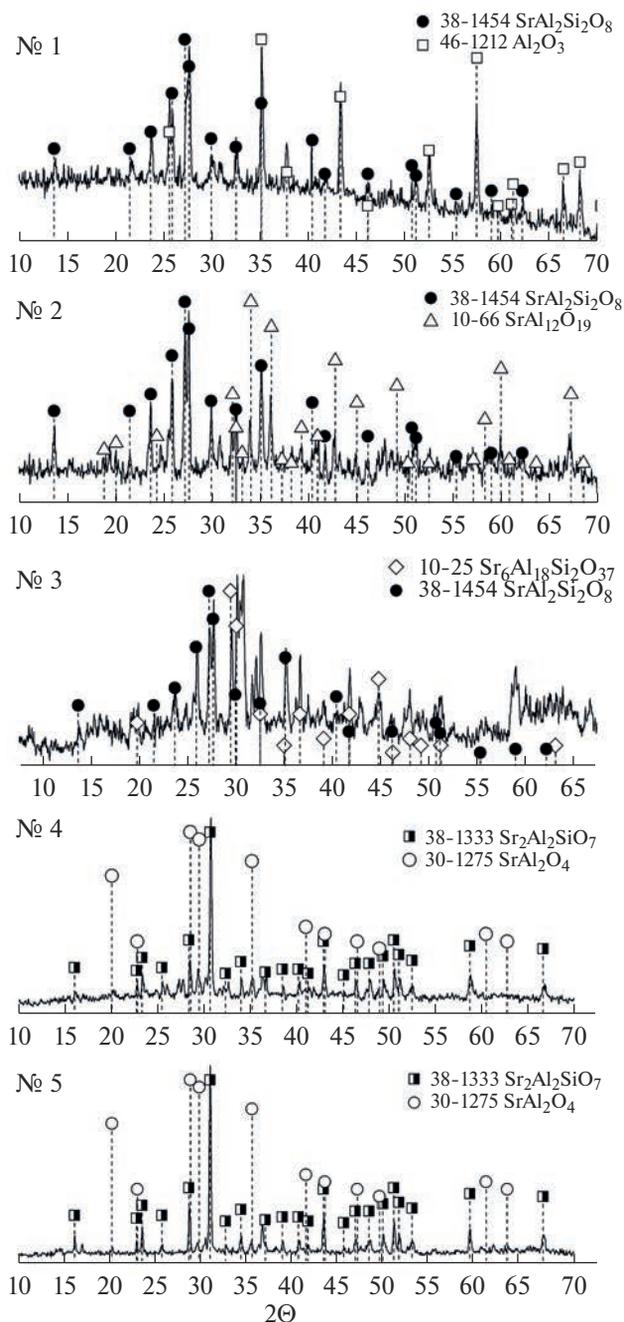
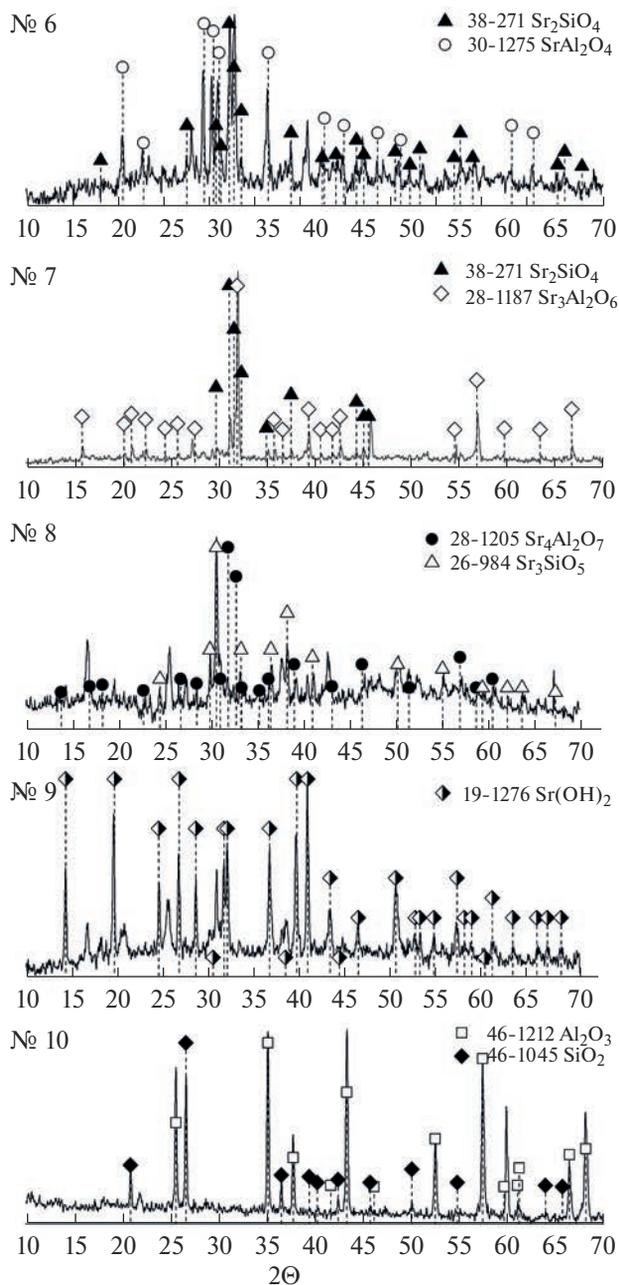


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, отожженных при температуре 1523 К в течение 12 ч (№ 1 и 2) и 24 ч (№ 3–5).

последующем хранении на воздухе, взаимодействует с влагой, образуя гидроксид  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , который и регистрируется в образце № 9 при рентгено съемке. Помимо гидроксида стронция в этом образце также фиксируется кварц. Рентгенограммы образца



**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов № 6, 8–10, отожженных при температуре 1523 К в течение 24 ч, и № 7 – в течение 12 ч.

№ 9, выдержанного в течение 12 и 24 ч при температуре 1523 К практически идентичны, взаимодействие между компонентами не обнаруживается. В образце № 8 после 12-ти часовой выдержки при температуре 1523 К наряду с силикатом и алюминатом

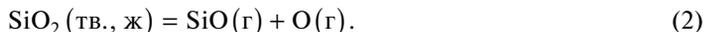
**Таблица 2.** Фазовый состав образцов в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> после выдержки при температуре 1523 К в течение 12 и 24 ч и их температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) по данным ВТМ

N	Мол. %			Фазовый состав		$T_{\text{пл}}$ , К
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	1523 К 12 ч	1523 К 24 ч	
1	10	54	36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	—	1848
2	20	48	32	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	—	1858
3	30	42	28	Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> - Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1833
4	40	36	24	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1815
5	50	30	20	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1843
6	60	24	16	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1929
7	70	18	12	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	1913
8	80	12	8	Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sr(OH) <sub>2</sub>	Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1898
9	90	6	4	Sr(OH) <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub>	—
10	0	60	40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	—

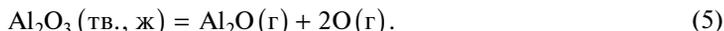
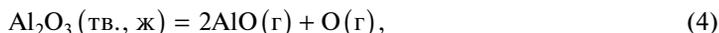
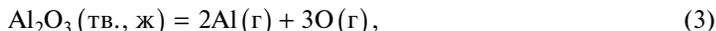
стронция (табл. 2) также регистрируется его гидроксид Sr(OH)<sub>2</sub>, что свидетельствует о наличии остаточного, непрореагировавшего SrO в “горячем” образце. После увеличения изотермической выдержки до 24 ч оксид стронция полностью реагирует с образованием алюмината и силиката, и следов гидроксида стронция на рентгенограмме “холодного” образца № 8 уже не обнаруживается (рис. 4). Таким образом, мы наблюдаем пониженную реакционную способность оксидов не только у образца № 10, не содержащего SrO, но и у образца № 9, содержащего его значительный избыток.

В масс-спектрах пара над изученными образцами в температурном интервале 1950–2010 К фиксировались пики ионов Sr<sup>+</sup> и SiO<sup>+</sup>, соотношение интенсивностей которых при фиксированной температуре зависело от начального состава образца. При изотермической выдержке интенсивности ионных токов Sr<sup>+</sup> и SiO<sup>+</sup> постепенно уменьшались. В масс-спектрах пара над образцами №№ 1–3 и № 10 также были зарегистрированы ионы WO<sub>2</sub><sup>+</sup> и WO<sub>2</sub><sup>+</sup>, образующиеся при ионизации соответствующих молекул, которые являются результатом взаимодействия образцов с материалом эффузионной камеры. Для поиска молекулярных предшественников ионов Sr<sup>+</sup> и SiO<sup>+</sup> измеряли их энергии появления методом исчезающего ионного тока [36]. Полученные величины, равные 5.8 ± 0.3 и 11.5 ± 0.3 эВ соответственно, совпадают с энергиями ионизации атомарного стронция и монооксида кремния [37]. При увеличении температуры до 2250 К в масс-спектрах пара появлялись ионы Al<sup>+</sup>, AlO<sup>+</sup> и Al<sub>2</sub>O<sup>+</sup> с энергиями появления 6.1, 9.6 и 7.9 эВ соответственно. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами и величины энергии появления ионов масс-спектров пара свидетельствуют о

том, что в температурном интервале 1950–2010 К в пар переходят SiO, атомарные стронций и кислород согласно уравнениям реакции (1) и (2).



В конденсированной фазе при этом накапливается оксид алюминия, который переходит в пар при более высокой температуре согласно уравнениям (3–5).



Парциальные давления атомарного стронция и SiO определялись методом сравнения ионных токов [36] по уравнениям (6) и (7) соответственно.

$$p(\text{Sr}) = p_0(\text{Sr}) \frac{I(\text{Sr}^+)}{I_0(\text{Sr}^+)}, \quad (6)$$

$$p(\text{SiO}) = p_0(\text{SiO}) \frac{I(\text{SiO}^+)}{I_0(\text{SiO}^+)}. \quad (7)$$

Здесь  $p$  и  $p_0$  – парциальные давления пара над образцом и стандартом давления,  $I$  и  $I_0$  – интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и стандартом. Величины  $p_0$  вычислялись по уравнениям (8) [8] и (9) [27] соответственно.

$$\lg p(\text{Sr}, \text{Па}) = \frac{-21839 \pm 547}{T} + (11.35 \pm 0.30), \quad (8)$$

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = \frac{-24676 \pm 552}{T} + (13.07 \pm 0.01). \quad (9)$$

Парциальное давление кислорода экспериментально не измерялось по целому ряду причин. В частности, молекулярные пучки атомарного и молекулярного кислорода неоднократно пролетают область ионизации, не конденсируясь на холодных деталях масс-спектрометра. Это значительно искажает количественные характеристики. Кроме того, кислород присутствует в остаточных газах масс-спектрометра. Кислород, эффундирующий из камеры Кнудсена, не перекрывается заслонкой масс-спектрометра, отделяющей полезный сигнал от фонового. Вследствие этого парциальное давление атомарного кислорода вычислялось по уравнению (10) [38].

$$p(\text{O}) = p(\text{Sr}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{Sr})}} + p(\text{SiO}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{SiO})}}, \quad (10)$$

где  $M$  – молекулярная масса соответствующей частицы. Использование двояной однотемпературной камеры Кнудсена позволило определить величины активностей SrO и SiO<sub>2</sub> в конденсированной фазе по уравнениям (11) и (12).

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p(\text{Sr}) p(\text{O})}{p_0(\text{Sr}) p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{Sr})}{p_0^2(\text{Sr})}, \quad (11)$$

$$a(\text{O}_2) = \frac{p(\text{SiO}_2)}{p_0(\text{SiO}_2)} = \frac{p(\text{SiO}) p(\text{O})}{p_0(\text{SiO}) p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{SiO})}{p_0^2(\text{SiO})}. \quad (12)$$

**Таблица 3.** Парциальные давления молекулярных форм пара над изученными образцами системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, значения активностей компонентов конденсированной фазы, а также энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 2000 К

№ образца	Состав образца, мол. %			$p_i$ , Па			$a_i$			$-\Delta G(T)$ , кДж	$-\Delta G^E(T)$ , кДж
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Sr	SiO	O	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
10	0	60	40	–	3.45	2.07	0	0.50	0.41	12.9	1.7
1	10	54	36	$4.7 \times 10^{-3}$	2.96	1.77	$3.0 \times 10^{-6}$	0.25	0.30	20.3	12.6
2	20	48	32	$7.9 \times 10^{-3}$	2.16	1.29	$8.6 \times 10^{-6}$	0.13	0.16	32.3	23.6
3	30	42	28	$1.5 \times 10^{-2}$	1.91	1.14	$3.3 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-2}$	0.125	43.9	34.9
4	40	36	24	$6.1 \times 10^{-2}$	1.40	0.84	$5.1 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-2}$	47.6	38.7
5	50	30	20	$9.3 \times 10^{-2}$	0.64	0.43	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-2}$	56.5	48.0
6	60	24	16	0.12	0.50	0.31	$2.0 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-3}$	62.3	54.5
7	70	18	12	0.93	0.19	0.52	0.12	$2 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-3}$	65.4	58.9
8	80	12	8	1.96	–	0.84	0.53	–	–	–	–
9	90	6	4	2.69	–	1.15	1.00	–	–	–	–

При температуре 2000 К, образцы №№ 1–8, согласно фазовой диаграмме системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [28, 39], относятся к области гомогенного расплава. Это дало возможность определить активность оксида алюминия по уравнению Гиббса–Дюгема, представленному для данной системы в дифференциальной (13) и интегральной (14) формах. Интегрирование проводили графическим методом с экстраполяцией на бесконечное разбавление [40].

$$x(\text{SrO}) d \ln a(\text{SrO}) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) d \ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) + x(\text{SiO}_2) d \ln a(\text{SiO}_2) = 0, \quad (13)$$

$$\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SrO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SrO}) - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SiO}_2). \quad (14)$$

Полученные для образцов №№ 1–7 величины активностей всех трех компонентов конденсированной фазы, позволили определить величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса по уравнениям (15) и (16) соответственно.

$$G = \sum x_i \ln a_i, \quad (15)$$

$$G^E = \sum x_i \ln \gamma_i. \quad (16)$$

Здесь  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента расплава,  $a_i$  – величина активности  $i$ -го компонента,  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента. Полученные данные представлены в табл. 3.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным, представленным в табл. 2, фазовый состав образцов практически не зависит от времени изотермической выдержки при температуре 1523 К. Единственный случай обнаружения различия в фазовом составе образцов после 12 и 24 ч выдержки при температуре 1523 К связан с образцом № 3 (табл. 2). Через 12 ч термообработки в нем фиксируется смесь двух фаз Sr<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>37</sub> + Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, а через 24 ч – Sr<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>37</sub> + SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Таким образом, при увеличении времени термообработки образуется алюмосиликат с меньшим содержанием стронция и с большим – кремнезема.

Как было сказано выше, в образце № 10 после суточной термообработки муллита не образуется, образец остается смесью кварца и корунда, как и исходная шихта. По данным [41]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  имеют низкую реакционную способность, что затрудняет прямой твердофазный синтез и требует существенного повышения температуры обжига. Синтез однофазного муллита сопряжен со значительными трудностями, главным образом из-за низкой диффузионной подвижности катионов алюминия и кремния через слой муллита, образующегося на границе между частицами исходных оксидов. Даже длительный обжиг реакционной смеси при повышенных температурах не позволяет довести реакцию до конца. Образование муллита из чистых оксидов кремния и алюминия происходит при температуре порядка 1873 К [42]. Поскольку изучение парообразования системы  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$  проводилось при более высокой температуре, то муллит образовывался непосредственно в эффузионной камере. Свидетельством тому является уменьшение величины активности  $\text{SiO}_2$  с 1 до 0.41 и определенная нами энтальпия реакции (13), в пределах погрешности совпадающая со справочными данными [43]. Определение температурной зависимости интенсивности ионного тока  $\text{SiO}^+$  в масс-спектре пара над образцом № 10 (муллит  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), позволило получить уравнение зависимости парциального давления  $\text{SiO}$  от температуры (17) в температурном интервале 1871–2053 К и определить величину энтальпии реакции (18) при температуре 1995 К, равную  $2108 \pm 155$  кДж.

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = -\frac{27526 \pm 2046}{T} + (12.61 \pm 0.96), \quad (17)$$



Полученные нами экспериментальные данные по определению величин активности компонентов конденсированной фазы свидетельствуют о том, что изученная нами система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Это связано с тем, что система  $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  образована оксидами, отличающимися по своим кислотно-основным свойствам. Оксид стронция – типичный основной оксид, и образует с амфотерным оксидом алюминия и кислотным диоксидом кремния термически прочные соединения. В частности, оксид алюминия образует с диоксидом кремния муллит,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , а в системе  $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , согласно данным [28], существуют трехкомпонентные соединения: анортит,  $(\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ , геленит  $(\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7)$  и  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ .

При взаимодействии оксида стронция с материалом камеры могут образовываться газообразные вольфраматы стронция [44]. Отсутствие в масс-спектрах пара над изученными образцами ионов  $\text{SrWO}_3^+$  и  $\text{SrWO}_3^+$ , по-видимому, связано с низкими парциальными давлениями  $\text{SrO}$  и оксидов вольфрама.

Величина энтальпии реакции (18), пересчитанная на температуру 298 К с помощью справочных данных [43], составила  $2143 \pm 158$  кДж. Значение энтальпии образования муллита из оксидов при температуре 1995 К составляет  $-96 \pm 160$  кДж/моль, а при температуре 298 К равно  $-20 \pm 160$  кДж/моль. Определенная в данной работе величина энтальпии образования муллита, равная  $-6869 \pm 160$  кДж/моль, хорошо согласуется с величиной  $-6819.2$  кДж/моль, приведенной в справочнике [43]. Полученные значения активностей оксидов кремния и алюминия для образца № 10, отвечающего составу муллита, отличаются от данных, представленных в работах [16, 16, 21–23]. По нашему мнению, активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , определенная в этих работах, и равная единице, относится не к соединению  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , а к области фазовой диаграммы  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Область существования муллита достаточно узкая, поэтому переход от  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  к  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких температурах происходит достаточно быстро за счет преимущественного удаления оксида кремния из системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при температуре 2000 К в области концентраций от 90 до 10 мол. %  $\text{SrO}$  и мольном соотношении  $x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{SiO}_2)$ , равном 1.5. Образцы синтезированы методом твердофазового синтеза из  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  марки “ч. д. а.”. Идентификация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Установлено, что увеличение времени термообработки с 12 до 24 ч при температуре 1523 К для большинства образцов не приводит к существенному изменению фазового состава. Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры плавления синтезированных образцов, лежащие в интервале 1815–1929 К. Показано, что различие летучестей оксидов, образующих систему, приводит к избирательному испарению оксидов стронция и кремния и накоплению оксида алюминия в конденсированной фазе. Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием индивидуальных оксидов стронция и кремния в качестве стандартов позволило определить значения активностей  $\text{SrO}$  и  $\text{SiO}_2$  при температуре 2000 К во всем концентрационном диапазоне составов. Для области гомогенного расплава по уравнению Гиббса–Дюгема были вычислены величины активности оксида алюминия и определены энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) определена величина стандартной энтальпии образования, равная  $-6869 \pm 160$  кДж/моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005) субсидия Минобрнауки России.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37. [Chainikova A.S., Vaganova M.L., Schegoleva N.E., Lebedeva Y.E. Technological aspects of the creation of radio-transparent glass-crystal materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review). // Works of VIAM. 2015. № 11. P. 24–37].
2. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79. [Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko E.Y., Trusova Y.D. Promising radio-transparent ceramic materials for rocket and space technology // Bulletin of NTU. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2014. № 28. P. 72–79].
3. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system (review) // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. № 1–2. P. 43–46.
4. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  systems // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. V. 67. № 1. P. 20–23.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с. [Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Evaporation of oxides. M.: Nauka, 1997. 543 p. (in Russian)].
6. Ye X.Y., Zhuang W.D., Wang J.F., Yuan W.X., Qiao Z.Y. Thermodynamic description of  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system and comparison with similar systems // J. Phase Equilib. Diffus. 2007. V. 28. № 4. P. 362–368.
7. Гантис Ф., Чемекова Т.Ю., Удалов Ю.П. Система  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  // ЖХХ. 1979. Т. 24. № 2. С. 471–475. [Gantis F., Chemekova T.Y., Udalov Y.P.  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system // Rus. J. Inorg. Chem. 1979. V. 24. № 2. P. 471–475.]
8. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Balabanova E.A. Vaporization and thermodynamic properties of the  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectr. 2022. V. 36. e9298.
9. Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1. / Под ред. В.П. Барзаковского. Л.: Наука, 1969. 784 с. [Phase diagrams of silicate systems. V. 1. / Ed. V.P. Barzakovsky. L.: Nauka, 1969. 784 p.]
10. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Тюрнина Н.Г. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов системы  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ . // Докл.

- Академии Наук. 2006. Т. 411. № 2. С. 220–222. [*Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Tyurnina N.G.* A mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of SrO–SiO<sub>2</sub> melts // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. V. 411. № 1. P. 309–311].
11. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г.* Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов II. Система SrO–SiO<sub>2</sub> // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1966–1973. [*Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G.* Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: II. System SrO–SiO<sub>2</sub> // *Rus. J. Gen. Chem.* 2006. V. 76. № 12. P. 1878–1884].
  12. *Staronka A., Pham H., Rolin M.* Etude du systeme silicaalumine per la methode des courbes de refroidissement // *Rev. Intern. Hautes Temp. Refr.* 1968. V. 5. № 2. P. 111–115.
  13. *Стрелков К.К., Кащеев И.Д.* Диаграмма состояния системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Огнеупоры*. 1995. № 8. С. 11–14. [*Strelkov K.K., Kascheev I.D.* Phase diagram of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> sistem // *Ogneupory*. 1995. № 8. P. 11–14].
  14. *Holm J.L., Kleppa O.J.* Thermodynamic Properties of Aluminium Silicates // *Am. Miner.* 1966. V. 51. № 11–12. P. 1608–1622.
  15. *Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M.* High Temperature Mass Spectrometric Study of 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2SiO<sub>2</sub> // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1994. V. 8. № 5. P. 478–480.
  16. *Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М.* Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // *Докл. АН*. 1994. Т. 336. № 3. С. 368–371.
  17. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* Термодинамические свойства муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2SiO<sub>2</sub> // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31. № 6. С. 768–772.
  18. *Bjorkvall J., Stolyarova V.L.* A Mass Spectrometric Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Melts Using a Knudsen Cell // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. V. 15. № 10. P. 836–842.
  19. *Aksay I.A., Pask J.A.* Stable and Metastable Equilibria in the System SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. V. 58. № 11–12. P. 507–512.
  20. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Процессы испарения и термодинамические свойства системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Докл. АН*. 1999. Т. 364. № 5. С. 643–646. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* Vaporization processed and thermodynamic properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system // *Doklady Akademii Nauk*. 1999. V. 364. № 5. P. 643–646.]
  21. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu.* Vaporization Processes and Phase Relations in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> System // *Electrochem. Soc. Proceedings* 1999. V. 99–38. P. 339–348.
  22. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемякова Т.Ю.* Масс–спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 5. С. 775–782. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Chemekova T.Y.* A mass–spectrometric study of vaporization in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system // *Rus. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. № 5. P. 775–782.]
  23. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю.* Масс–спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 5. С. 783–788. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> melts // *Rus. J. Phys. Chem.* A. 2000. V. 74. № 5. P. 684–688.]
  24. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Масс–спектрометрическое исследование термодинамических свойств твердых фаз системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 7. С. 1159–1165. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of solid phases in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system // *Rus. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 7. P. 1159–1166.]
  25. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Масс–спектрометрическое исследование термодинамических свойств муллита // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 7. С. 1166–1173. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of mullite // *Rus. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 7. P. 1166–1174.]
  26. *Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В.* Масс–спектрометрическое исследование системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Докл. АН*. 2004. Т. 399. № 5. С. 644–646. [*Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V.* Mass–spectrometric study of system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Doklady Akademii Nauk*. 2004. V. 399. № 5. P. 644–646].
  27. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> при высоких температурах. // *Неорган. материалы*. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441. [*Bondar' V.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L.* High–temperature thermodynamic properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system // *Inorgan. Mater.* 2005. V. 41. № 4. P. 362–369].
  28. *Диаграммы состояния силикатных систем.* / Под. ред. Торопова Н.А. Т. 3 Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с. [Phase diagrams of silicate systems. / Ed. Toropov N.A. V. 3. Triple systems. L.: Nauka, 1972. 448 p].
  29. *Shukla A.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline–earth oxides. Montreal. 2012. 349 p.
  30. *Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko E.Y., Prytkina M.S.* Thermodynamic analysis of solid phase reactions in SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system // *Funct. Mater.* 2016. V. 23. № 1. P. 71–74.
  31. *Dear P.S.* Sub–Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg*, 1957. V. 50. № 11. P. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.

32. *Starczewski M.* Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, *Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej* 22. 1964. P. 5–75.
33. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982. [Thermodynamic properties of individual substances. / Handbook (Ed. V.P. Glushko). M.: Nauka, 1978–1982].
34. *Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф.* Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48. [*Toropov N.A., Keler E.K., Leonov A.I., Rumyantsev P.F.* High-temperature microscope // *Vestnik AN SSSR*. 1962. № 3. P. 46–48].
35. *Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Прыткина М.С., Рябинин А.В.* Космическая техника // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74 № 3. [*Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko Ye.Yu., Prytkina M.S., Ryabinin A.V.* *Kosmicheskaya tekhnika*. *Raketnoye vooruzheniye*. 2015. V. 74. № 3. (In Russian)].
36. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95–102.
37. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
38. *Zeifert P.L.* Measurement of vapor pressure of refractories, in: *I.E. Kempbell* (Ed.), *High Temperature Technology*, John Wiley, N.Y., 1956. P. 485–496.
39. *Shukla A.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal. 2012. 349 p.
40. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. 334 с. [*Morachevskii A.G., Voronin G.F., Geiderikh V.A., Kutsenok I.B.* *Electrochemical methods of research in thermodynamics of metallic systems*. ИКТs: Moscow, 2003. 334 p. (in Russian)]
41. *Карagedов Г.Р.* Механохимически стимулированный синтез однофазного муллита. // Химия в условиях устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 161–163. [*Karagedov G.R.* *Mechanochemically stimulated synthesis of single-phase mullite*. // *Chemistry in conditions of sustainable development*. 1998. V. 6. P. 161–163. (in Russian)]
42. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика. Стройиздат, Москва, 1984. 256 с. [*Balkevich V.L.* *Technical ceramics*. Stroyizdat: Moscow, 1984. 256 p.].
43. *Chase M.W.* NIST–JANAF Thermochemical Tables. 4-th Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.* 9. 1998. P. 1–1961.
44. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.М.* Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 187–193. [*Lopatin S.I., Semenov G.A., Shugurov S.M.* *Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-containing Acids: XIII. Molybdates and Tungstates of Alkaline–Earth Metals* // *Rus. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 2. P. 169–175.]

---

---

ПРИРОДА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ  
И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  И  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$

© 2023 г. Г. А. Бордовский<sup>1</sup>, А. В. Марченко<sup>1</sup>, Ф. С. Насрединов<sup>2</sup>,  
Ю. А. Петрушин<sup>1</sup>, П. П. Серегин<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  определено валентное состояние и локальное окружение атомов в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ . В кристаллических пленках двухвалентный германий находится в октаэдрических позициях ромбоэдрически искаженной решетке типа NaCl, тогда как в аморфных пленках четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую систему химических связей. Во всех пленках в ближайшем окружении германия находятся преимущественно атомы теллура. Трехвалентные атомы сурьмы в кристаллических и аморфных пленках занимают два типа октаэдрических позиций, различающихся степенью искажения, а в ближайшем окружении сурьмы находятся атомы теллура. Наконец, во всех пленках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам теллура в соединениях  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

**Ключевые слова:** локальная структура, мессбауэровская спектроскопия, аморфные и кристаллические пленки  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$

**DOI:** 10.31857/S0132665122600339, **EDN:** CFRZLF

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы с фазовым переходом благодаря значительному контрасту в проводимости и отражательной способности между кристаллической и аморфной фазами могут использоваться для хранения и кодирования данных для энергонезависимой памяти [1]. Считается, что составы, лежащие на псевдобинарной линии  $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ , и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ , обозначим их  $\text{GeSbTe}$ ) являются наиболее перспективными материалами для создания перезаписываемых оптических запоминающих устройств поскольку они обладают малым временем кристаллизации, идеальной обратимостью между аморфным и кристаллическим состояниями и высокой термической стабильностью [2]. На сегодняшний день кристаллические структуры сплавов  $\text{GeSbTe}$  (обозначим их  $c\text{-GeSbTe}$ ) подробно исследованы [3–8]. Также было проведено много исследований с целью определения структуры ближнего порядка аморфных сплавов  $\text{GeSbTe}$  (обозначим их  $a\text{-GeSbTe}$ ) [9–15], однако эти структуры все еще обсуждается [2, 3, 15]. В частности, даже для наиболее детально исследованных спектроскопией тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (X-ray absorption

fine-structure spectroscopy, XAFS) аморфных сплавов  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  существуют противоречия в интерпретации экспериментальных результатов [9–12] и очевидна необходимость использования в подобных исследованиях экспериментальных методов, чувствительных к изменениям в локальной структуре атомов во время фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние.

Мессбауэровская спектроскопия (МС) может явиться эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуры при аморфизации соединений  $\text{GaSbTe}$ . Традиционный недостаток МС – это ограниченность числа мессбауэровских зондов, которые могут быть использованы для подобных исследований. Однако, в сплавах  $\text{GeSbTe}$  все атомы имеют мессбауэровские изотопы ( $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$ ), что открывает уникальную возможность использования абсорбционного варианта МС, когда такие пленки без каких-либо ограничений могут быть объектами мессбауэровского исследования. Это было продемонстрировано в работах [16, 17], посвященных исследованию перехода кристалл–аморфное в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  методом абсорбционной и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на зондах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$ .

Однако, кроме работ [16, 17], а также работы [18], в которой приведены мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  кристаллических соединений  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ , отсутствуют мессбауэровские исследования соединений  $\text{GeSbTe}$ . Можно лишь отметить работы [19–26], в которых методом МС на изотопах  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{125}\text{Te}$  исследована структура ближнего порядка стеклообразных сплавов  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Настоящая работа посвящена исследованию методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  природы локального окружения атомов в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ .

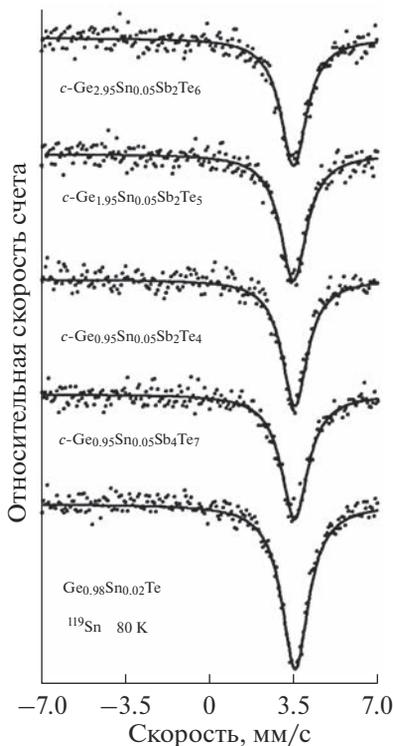
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нелегированные и легированные оловом  $^{119}\text{Sn}$  рентгеноаморфные пленки  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  (обозначим их  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ ) были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней на постоянном токе в атмосфере азота на подложки из алюминиевой фольги. Для получения кристаллических пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и  $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  аморфные пленки отжигали при  $150^\circ\text{C}$ . Состав пленок контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 К с источниками  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ ,  $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$  и  $\text{Mg}_3^{125\text{m}}\text{TeO}_6$ . Изомерные сдвиги  $\delta$  спектров  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  приводятся относительно поглотителей  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

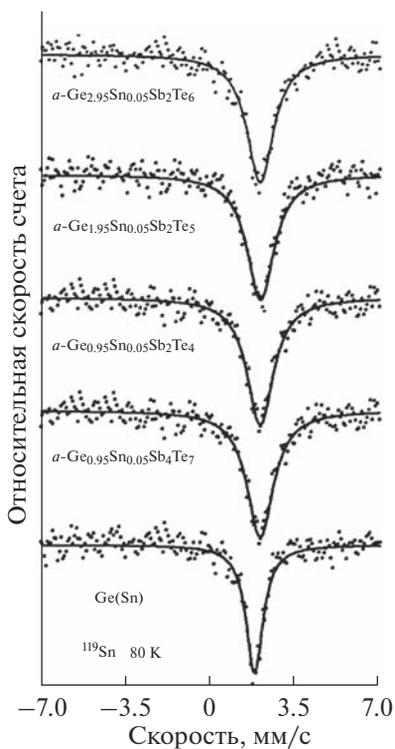
*Атомы германия в кристаллических и аморфных пленках.* Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  приведены на рис. 1, 2. Все спектры представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте  $G \sim 1.30\text{--}1.36$  мм/с (при аппаратурной ширине спектров  $G_{\text{app}} = 0.79(2)$  мм/с). Спектры кристаллических пленок имеют изомерные сдвиги  $\delta \sim 3.49\text{--}3.54$  мм/с, для аморфных пленок получены значения  $\delta \sim 2.03\text{--}2.09$  мм/с.



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $c\text{-Ge(Sn)Sb}$  и в соединении  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ .

*Кристаллические пленки.* Спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  соответствуют ионным соединениям двухвалентного олова. В частности, на рис. 1 приведен спектр примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в теллуриде германия  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ , для которого получено  $\delta = 3.55(1)$  мм/с и  $G = 1.36(2)$  мм/с. Эти параметры соответствуют двухвалентному шестикоординированному олову, которое изовалентно замещает в катионных узлах кристаллической решетки  $\text{GeTe}$  атомы двухвалентного шестикоординированного германия. Соединение  $\text{GeTe}$  кристаллизуется в ромбоэдрически искаженной решетке типа  $\text{NaCl}$  [27] и последним обстоятельством объясняется уширение спектра примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в твердом растворе  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ . Уширение спектров тройных соединений связано также с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации стехиометрических вакансий [27].

Следует отметить, что нагревание аморфной пленки соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  выше температуры кристаллизации  $150^\circ\text{C}$  приводит к образованию метастабильной вакансионно-неупорядоченной кубической фазы [3, 4]. Эта фаза имеет ромбоэдрически искаженную решетку  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ ), анионноподобные позиции которой заняты атомами  $\text{Te}$ , катионноподобные позиции заняты атомами  $\text{Ge}$  и  $\text{Sb}$ , а 20% их вакантны [3, 4, 9]. В принципе, структурные описания на основе ромбоэдрически искаженной решетки  $\text{NaCl}$  возможны и для сплавов  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$  [5].



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$  и в кристаллическом германии.

Данные мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{119}\text{Sn}$  для пленок  $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований метастабильных вакансионно-неупорядоченных кубических соединений  $c\text{-GeSbTe}$ . Двухвалентное олово  $\text{Sn}^{2+}$  (электронная конфигурация  $5s^2p^x$ ) замещает двухвалентный германий  $\text{Ge}^{2+}$  (электронная конфигурация  $4s^2p^x$ ) в позициях  $4b$  ромбоэдрически искаженной решетке NaCl и в ближайшем окружении шестикоординированных атомов германия находятся только атомы теллура. Именно последним обстоятельством объясняется близость изомерных сдвигов спектров  $^{119}\text{Sn}$  соединений  $c\text{-GeSbTe}$  к изомерному сдвигу спектра  $^{119}\text{Sn}$  соединения SnTe (для него  $\delta = 3.54(1)$  мм/с и  $G = 0.94(2)$  мм/с) и к изомерному сдвигу спектра примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в соединении GeTe. Уширение спектров тройных соединений  $c\text{-GeSbTe}$  по сравнению с шириной спектра SnTe связано как с ромбоэдрическим искажением кристаллических решеток соединений  $c\text{-GeSbTe}$  (шесть связей Ge–Te в узлах с октаэдрической симметрией разделяются на три короткие и три длинные связи, как в кристалле GeTe [9, 27]), так и с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации случайным образом распределенных стехиометрических вакансий [3–8].

*Аморфные пленки.* Первая проблема, которую позволяет решить мессбауэровская спектроскопия – это определение валентного состояния и локального координационного числа атомов германия в аморфных пленках  $a\text{-GeSbTe}$ .

Изомерные сдвиги спектров  $^{119}\text{Sn}$  аморфных пленок  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ , имеют значения, близкие к значениям изомерных сдвигов спектров примесных атомов олова  $^{119}\text{Sn}$  в монокристаллическом германии ( $\delta = 1.79(1)$ , см. рис. 2) и спектра серого олова  $\alpha\text{-Sn}$  ( $\delta = 2.10(1)$  мм/с), которые образуют область изомерных сдвигов соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической  $sp^3$  системой химических связей. Отсюда можно сделать вывод, что примесные атомы олова в структуре пленок  $a\text{-GeSbTe}$  ионозавалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей (локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках равно четырем).

Вторая проблема, которая решается с помощью мессбауэровской спектроскопии – это определение химической природы атомов, находящихся в ближайшем окружении атомов германия в пленках  $a\text{-GeSbTe}$ . Следует обратить внимание, что в случае нахождения в локальном окружении атомов германия также атомов германия (т.е. образование химических связей  $\text{Ge}-\text{Ge}$ ) изомерный сдвиг спектров  $^{119}\text{Sn}$  аморфных пленок должен быть  $\sim 1.80$  мм/с (как для спектра примесных атомов олова в монокристаллическом Ge), тогда как спектры всех аморфных пленок имеют изомерные сдвиги в пределах  $\delta \sim 2.06\text{--}2.09$  мм/с. Отметим, что в этих же пределах лежат изомерные сдвиги спектров примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в стеклообразном сплаве  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ , в которых атомы германия (олова) четырехвалентны, образуют систему  $sp^3$  связей (их координационное число равно четырем) и имеют в локальном окружении только атомы теллура [20, 21]. Подтверждением этого вывода может служить тот факт, что изомерный сдвиг спектров  $^{119}\text{Sn}$  пленок  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  монотонно возрастает от значения  $2.03(1)$  мм/с для состава  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$  (содержит 27.3 ат. % Ge) до значения  $2.07(1)$  мм/с для состава  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  (содержит 8.3 ат. % Ge). Исходя из всего выше приведенного, следует заключить, что в аморфных пленках  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  и  $a\text{-GeSbTe}$  в локальном окружении атомов германия находятся атомы теллура.

Колобовым и др. [9] на основании данных XAFS для описания перехода порядок–беспорядок в пленках соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  предположили, что аморфизация пленок сопровождается перемещением атомов германия из октаэдрических позиций, занятых в кристаллической пленке, в тетраэдрические позиции с четырьмя атомами Te в локальном окружении. Однако, Бейкер и др. [10, 11], также используя метод EXAFS, заключили, что в пленках  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  атомы германия образуют структурные единицы  $\text{Te}_3\text{Ge}-\text{GeTe}_3$ , в которых преимущественно образуются связи  $\text{Ge}-\text{Ge}$ . Впрочем, авторы [12] методом EXAFS в сочетании с дифракцией рентгеновских лучей высоких энергий и дифракцией нейтронов, в аморфных пленках  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $a\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$  обнаружили связи  $\text{Ge}-\text{Ge}$  и  $\text{Ge}-\text{Sb}$  (в то время как связи  $\text{Te}-\text{Te}$  и  $\text{Sb}-\text{Sb}$  не были обнаружены), а атомы германия имеют четырехкратную координацию. Наконец, используя метод аномального рассеяния рентгеновских лучей вблизи К-краев поглощения атомов германия, сурьмы и теллура, авторы [15] для аморфной фазы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  обнаружили, что половина атомов германия имеют октаэдрическое окружение, аналогичное таковому в кристаллической фазе, а вторая половина атомов германия имеет тетраэдрическую симметрию и создает энергетический барьер между аморфной и кристаллической фазами, обеспечивая длительное время жизни аморфной модификации.

Полученные нами данные мессбауэровской спектроскопии находятся в согласии с представлениями авторов [9] о локальной структуре атомов германия в аморфном соединении  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и позволяют распространить эти представления на другие аморфные соединения  $a\text{-GeSbTe}$ : четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую систему химических связей в структурной сетке аморфной матрицы и имеют в

своем ближайшем окружении преимущественно атомы теллура. Также подтверждается вывод авторов [12], что в аморфных соединениях  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  атомы германия имеют четырехкратную координацию (с тем лишь уточнением, что это справедливо для всех аморфных пленок  $a\text{-GaSbTe}$ ).

Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $a\text{-GaSbTe}$  уширены по сравнению с аппаратурной шириной спектров  $^{119}\text{Sn}$ . Это может быть следствием искажения углов между химическими связями атомов олова и германия с атомами теллура в их ближайшем окружении (уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления  $QS$ ). Обработка экспериментальных спектров в таком предположении (т. е.  $QS < 1.5 G_{\text{app}}$ , где  $G_{\text{app}} = 0.79(2)$  мм/с) приводит к выводу, что значение квадрупольного расщепления может достигать значения  $QS = 0.55(4)$  мм/с. Такая величина  $QS$  свидетельствует об искажении валентных углов до  $20^\circ$  относительно нормального тетраэдрического угла  $109^\circ 28'$ .

Уширение спектров примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $a\text{-GaSbTe}$  может быть связано и с флуктуациями в расстояниях от атомов олова (германия) до атомов теллура при сохранении тетраэдрической системы химических связей (уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига). Если принять, что распределение величин изомерных сдвигов подчиняется закону Гаусса

$$W = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\delta - \delta_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

(где  $\delta_0$  – среднее значение изомерного сдвига,  $\sigma$  – его среднеквадратичное отклонение), то форма мессбауэровского спектра может быть рассчитана согласно формуле

$$N(V) = N_\infty \left\{ 1 - \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(V^* - \delta_0)^2}{2\sigma^2}\right]}{4\left(\frac{V - V^*}{G}\right)^2 + 1} dV^* \right\}, \quad (2)$$

где  $V^*$  – скорость, соответствующая изомерному сдвигу  $\delta$ ;  $N(V)$  и  $N_\infty$  – скорости счета в каналах, отвечающих скоростям  $V$  и  $V_\infty \rightarrow \infty$ ;  $\varepsilon$  – параметр, характеризующий амплитуду спектра.

Для согласования ширин расчетных и экспериментальных спектров аморфных пленок  $a\text{-GeSnSbTe}$  необходимо принять  $\sigma = 0.20\text{--}0.17$  мм/с. Используя зависимость изомерного сдвига  $\delta$  мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  от заселенностей  $5s$ - и  $5p$ -подоболочек олова  $n_s$  и  $n_p$  соответственно [28], и считая, что в стеклах реализуется  $sp^3$ -конфигурация химических связей олова, мы получили, что экспериментальное значение  $\sigma$  отвечает изменениям в электронной конфигурации олова от  $5s^{0.92}p^{2.76}$  до  $5s^{1.15}p^{3.45}$  (погрешности в определении  $n_s$  и  $n_p$ , связаны с погрешностью в определении  $\delta$  и равны соответственно  $\pm 0.01$  и  $\pm 0.04$ ). Наиболее вероятна конфигурация  $5s^{1.01}p^{3.03}$ , которая соответствует атомной конфигурации, когда в ближайшем окружении атомов олова находится на равных расстояниях четыре атома теллура и эффективный заряд атомов олова близок к нулю. Электронные конфигурации  $5s^{0.92}p^{2.76}$  и  $5s^{1.15}p^{3.45}$  отвечают атомам олова, связанным с четырьмя атомами теллура, причем эти связи носят частично ионный характер (эффективный заряд олова  $+0.32e$  и  $-0.60e$  соответственно). Поскольку реализуются обе причины уширения мессбауэровского спектра, то это и приводит к появлению в спектре линий с изомерным сдвигом, отвечающим аномальной электронной конфигурации  $5s^{1.15}p^{3.45}$ .

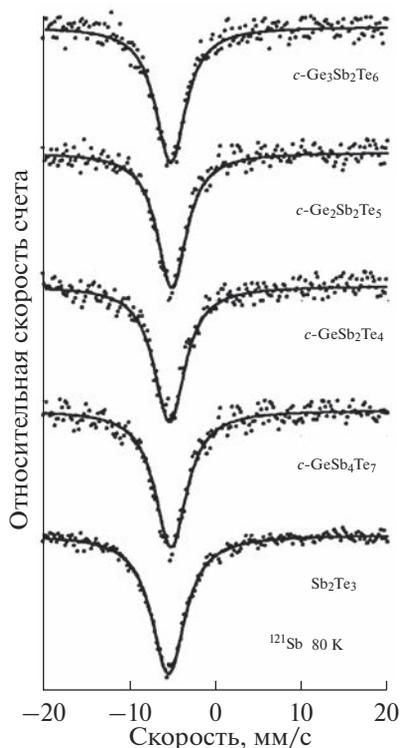


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

*Атомы сурьмы и теллура в аморфных и кристаллических пленках.* Спектры  $^{121}\text{Sb}$  кристаллических и аморфных пленок  $\text{GeSbTe}$ , а также соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (рис. 3, 4), представляют собой одиночные уширенные линии  $G \sim 5.4\text{--}5.7$  мм/с (при аппаратурной ширине спектральных линий для изотопа  $^{121}\text{Sb}$   $G_{app} = 2.35(6)$  мм/с), изомерные сдвиги которых ( $\delta \sim 5.1\text{--}5.5$  мм/с) лежат в пределах, которые типичны для спектров  $^{121}\text{Sb}$  трехвалентных соединений сурьмы. Это свидетельствует в пользу того, что локальные структуры атомов сурьмы во всех исследованных пленках соответствуют локальной структуре атомов сурьмы в соединении  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : имеется два типа октаэдрических позиций, различающихся степенью искажения, которые заняты атомами трехвалентной сурьмы, причем в локальном окружении сурьмы находятся только атомы двухвалентного теллура. Это согласуется с выводами авторов работ [9, 15] о том, что локальная структура атомов сурьмы в процессе кристаллизации аморфной пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  остается практически неизменной (с тем уточнением, что это справедливо для всех сплавов  $\text{GaSbTe}$ ).

Спектры  $^{125}\text{Te}$  кристаллических и аморфных пленок  $\text{GeSbTe}$  (рис. 5, 6) представляют собой одиночные уширенные линии  $G \sim 6.90$  мм/с (при аппаратурной ширине спектральных линий для изотопа  $^{125}\text{Te}$   $G_{app} = 6.00(8)$  мм/с) с изомерными сдвигами  $\delta \sim 1.32\text{--}1.39$  мм/с. Параметры спектров  $^{125}\text{Te}$  пленок близки к параметрам спектров  $^{125}\text{Te}$  соединений двухвалентного теллура  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и на рис. 5, 6 показано разло-

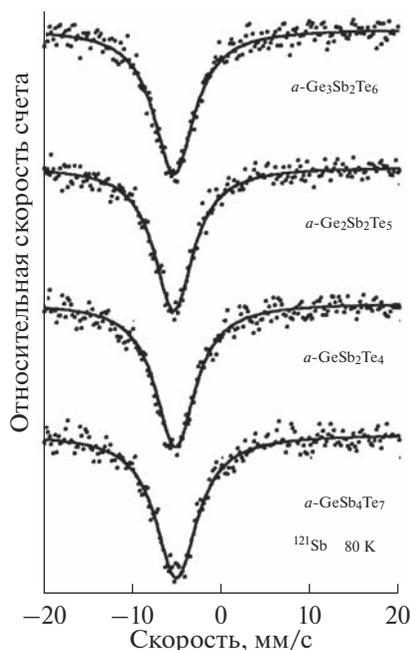


Рис. 4. Мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  пленок  $a\text{-GeSbTe}$ .

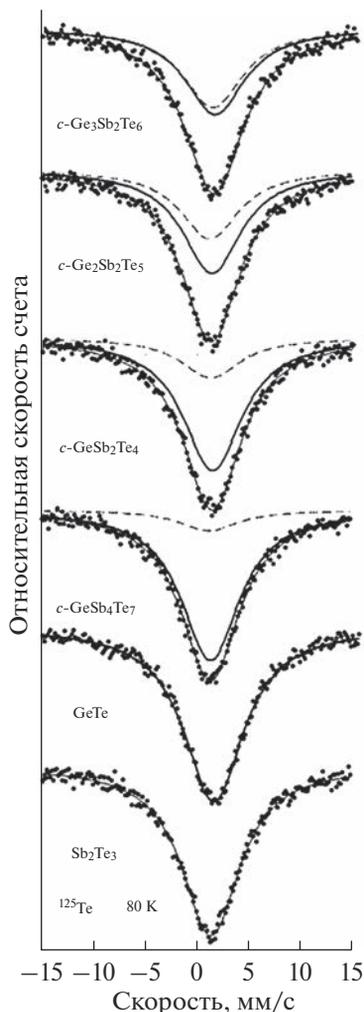
жение экспериментальных спектров пленок на два синглета с параметрами, близкими к параметрам спектров  $^{125}\text{Te}$  соединений  $\text{GeTe}$  ( $\delta = 1.23$  мм/с,  $G = 6.90$  мм/с) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\delta = 1.38$  мм/с,  $G = 6.90$  мм/с). Поскольку получено согласие параметров расчетных и экспериментальных спектров, то можно заключить, что в кристаллических и аморфных пленках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам соединений  $\text{GeTe}$  (решетка типа  $\text{NaCl}$  с ромбоэдрическим искажением, в ближайшем окружении двухвалентных шестикоординированных атомов теллура находятся атомы германия [27]) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (структура, содержащая листы толщиной пять атомов в порядке  $\text{Te-Sb-Te-Sb-Te}$ , причем атомы теллура пограничных слоев трехкоординированы, тогда как атомы теллура внутри слоев образуют шесть связей с атомами сурьмы [18]).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  определено локальное окружение атомов в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ .

Данные мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{119}\text{Sn}$  для кристаллических пленок согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований – двухвалентное олово замещает двухвалентный германий в ромбоэдрически искаженной решетке типа  $\text{NaCl}$ . Уширение спектров тройных соединений связано как с искажением решетки, так и с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации стехиометрических вакансий.

Примесные атомы олова в структуре аморфных пленок  $a\text{-GeSnSbTe}$  изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующих тетраэдрическую систему



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры  $^{125}\text{Te}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и соединений  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

химических связей (локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках  $a\text{-GeSbTe}$  равно четырем), а в локальном окружении атомов германия находятся преимущественно атомы теллура. Искажения углов между связями атомов германия (олова) с атомами теллура в его ближайшем окружении приводит к уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления. Флуктуации в расстояниях от атомов германия (олова) до атомов теллура при сохранении тетраэдрической системы химических связей приведет к уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига.

Сделан вывод о близости локальной структуры атомов как сурьмы, так и теллура в аморфных и кристаллических пленках  $\text{GeSbTe}$ .

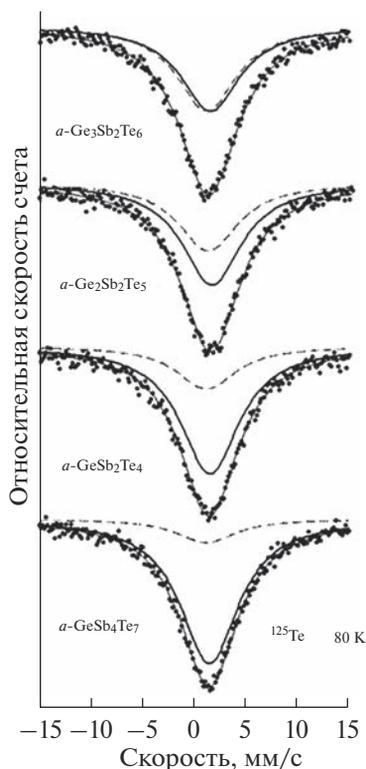


Рис. 6. Мессбауэровские спектры  $^{125}\text{Te}$  плёнок  $a\text{-GeSbTe}$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lencer D., Salinga M., Wuttig M. Design rules for phase-change materials in data storage applications // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 2030.
2. Qiao C., Guo Y.R., Wang J.J., Shen H., Wang S.Y., Zheng Y.X., Zhang R.J., Chen LY., Wang C.Z., Ho K.M. The local structural differences in amorphous Ge–Sb–Te alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 774. P. 748.
3. Zhang B., Wang X.P., Shen Z.J., Li X.B., Wang C.S., Chen Y.J., Li J.X., Zhang J.X., Zhang Z., Zhang S.B., Han X.D. Vacancy structures and melting behavior in rock-salt GeSbTe // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25453.
4. Wang X., Li X., Chen N., Chen Q., Han X., Zhang S., Sun H. Element-specific amorphization of vacancy-ordered GeSbTe for ternary-state phase change memory // *Acta Material.* 2017. V. 136. P. 242.
5. Sun Z., Kyrsta S., Music D., Ahuja R., Schneider J. Structure of the Ge–Sb–Te phase-change materials studied by theory and experiment // *Solid State Communications*. 2007. V. 143. P. 240.
6. Urban P. Temperature dependent resonant X-ray diffraction of single-crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. V. 15. P. 4823.
7. Lotnyk A., Ross U., Bernütz S., Thelander R., Rauschenbach B. Local atomic arrangements and lattice distortions in layered Ge–Sb–Te crystal structures // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 26724.
8. Zheng Y., Wang Y., Xin T., Cheng Y., Huang R., Liu P., Luo M., Zhang Z., Lv S., Song Z., Feng S. Direct atomic identification of cation migration induced gradual cubic-to-hexagonal phase transition in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Communications Chemistry*. 2019. V. 2. art 1.

9. Kolobov A.V., Font P., Frenkel A.I., Ankudinov A.L., Tominga J., Uruga T. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 703.
10. Paesler M.A., Baker D.A., Lucovsky G., Taylor P.C., Washington J.S. Bond constraint theory and EXAFS studies of local bonding structures of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$  // *J. Optoelectronics and Advanced Materials* 2007. V. 9. P. 2996.
11. Baker D.A., Paesler M.A., Lucovsky G., Agarwal S.C., Taylor P.C. EXAFS study of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. P. 1621.
12. Jóvári P., Kaban I., Steiner J., Beuneu B., Schöps A., Webb M.A. Local order in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  and  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  // *Physical Review B.* 2008. V. 77. art. 035202.
13. Sun Z., Zhou J., Ahuja R. Structure of Amorphous Ge–Sb–Te Solids // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. art. 055507.
14. Jung M., Shin H.J., Kim K., Noh J.S., Chung J. High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy on oxygen-free amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Applied Physics Letters.* 2006. V. 89. art. 043503.
15. Stellhorn J.R., Hosokawa S., Kohara S. Local- and Intermediate-Range Structures on Ordinary and Exotic Phase-Change Materials by Anomalous X-ray // *Scattering. Analytical Sciences.* 2020. V. 36. P. 5.
16. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Насрединов Ф.С., Петрушин Ю.А., Серегин П.П. Мессбауэровские исследования локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. С. 179.
17. Марченко А.В., Теруков Е.И., Насрединов Ф.С., Петрушин Ю.А., Серегин П.П. Структура ближнего порядка и антиструктурные дефекты олова в пленках аморфного и кристаллического  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *ФТП.* 2021. Т. 55. С. 3.
18. Ledda F., Muntoni C., Rucci A., Serci S., Alonzo G., Consiglio M., Bressani T. On the metal distribution in the system  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  // *Hyperfine Interactions.* 1988. V. 41. P. 591.
19. Rigamonti A., Petrini G. Mössbauer Study of Properties and Phase Transitions of  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1970. V. 41. P. 591.
20. Серегина Л.Н., Насрединов Ф.С., Мелех Б.Т., Маслова З.В., Тураев Э.Ю., Серегин П.П., Исследование локальной структуры стекол в системах кремний-теллур, германий-теллур и германий-теллур-мышьяк с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // *Физика и химия стекла.* 1977. Т. 3. С. 328.
21. Seregin P.P., Sivkov V.P., Nasredinov F.S., Vasilev L.N., Krylnikov Yu.V., Kostikov Yu.P. The influence of the crystal-to-glass transition on the local structure of semiconductors // *Physica Status Solidi. A.* 1977. V. 39. P. 437.
22. Бордовский Г.А., Теруков Е.И., Анисимова Н.И., Марченко А.В., Серегин П.П. Локальная структура стеклообразных сплавов германий–сера, германий–селен и германий–теллур // *Физика и техника полупроводников.* 2009. Т. 43. С. 1232.
23. Micoulaut M., Gunasekera K., Ravindren S., Boolchand P. Quantitative measure of tetrahedral-sp3 geometries in amorphous phase-change alloys // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. art. 094207.
24. Boolchand P., Triplett B.B., Hanna S.S. Mössbauer Spectroscopy of  $^{125}\text{Te}$  some new results and applications // *Mössbauer Effect Methodology.* 1974. *Gruverman I.J.* (ed). New England Nuclear Corporation.
25. Серегин П.П., Тураев Э.Ю., Андреев А.А., Мелех Б.Т. Структура ближнего порядка стеклообразных и кристаллических сплавов кремний-теллур и германий-теллур, изученная методами ЯГР и электронной спектроскопии // *Физика и химия стекла.* 1979. Т. 5. С. 659.
26. Mantovan R., Fallica R., Gerami A., Molhol T.E., Wiemer C., Longo M., Gunnlaugsson H.P., Johnston K., Masenda H., Naidoo D., Ncube M., Bharuth-Ram K., Fanciulli M., Gislason H.P., Langouche G., Glafsson S., Weyer G. Atomic-scale study of the amorphous-to-crystalline phase transition mechanism in  $\text{GeTe}$  thin films // *Scientific Reports.* 2017. V. 7. art. 8234.
27. Chattopadhyay T., Boucherle J.X., von Schnering H.G., Neutron diffraction study on the structural phase transition in  $\text{GeTe}$  // *J. Phys. C.* 1987. V. 20. P. 1431.
28. Micklitz H., Barrett P.H., Hyperfine interactions of atoms in rare-gas matrices // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 1704.

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ )**© 2023 г. Е. А. Чижова<sup>1</sup>, А. И. Клындюк<sup>1</sup>, \*, \*\*, Я. Ю. Журавлева<sup>1</sup>, С. В. Шевченко<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Республика Беларусь

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

\*\*e-mail: kai\_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Керамическим методом синтезированы двойные перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ), исследованы их структура, кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ), термические и электротранспортные свойства. Соединения  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  имеют тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышенных температурах изменяется на металлоподобный ввиду выделения из образцов кислорода. Частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению содержания кислорода в образующихся при этом твердых растворах, возрастанию размеров их элементарной ячейки и коэффициента термо-ЭДС, уменьшению термической стабильности, коэффициента линейного теплового расширения и электропроводности. Рассчитаны значения энергетики электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда в изученных материалах.

**Ключевые слова:** слоистые перовскиты, термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС

**DOI:** 10.31857/S0132665122600200, **EDN:** CFQJKM

**ВВЕДЕНИЕ**

Слоистые кислороддефицитные перовскиты  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}'' - 3d$ -металл) характеризуются комплексом уникальных свойств, включая высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре подвижный (слабосвязанный) кислород ( $\delta$ ), ввиду чего рассматриваются как перспективные электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературные оксидные термоэлектрики, материалы рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов, катализаторы окисления углеводородов и т.д. [1–6].

Высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода обладают слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [1–4, 7, 8], однако их использование на практике ограничено высокими значениями коэффициента температурного линейного расширения (ТКЛР) ( $\approx (15-29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [7–9]), значительно превышающими таковые для обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов ( $(10-13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [10]).

Частичное замещение бария другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ) или магнием или кобальта другими  $3d$ -металлами в слоистых кобальтитах РЗЭ – бария позволяет улучшить электрохимические характеристики образующихся при этом твердых растворов и заметно снизить величину их (ТКЛР) [8, 9, 11–18]. Таким образом, комплексное замещение катионов в различных позициях кристаллической структуры фаз  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  может рассматриваться как эффективный способ улучшения их функциональных свойств. Ранее нами было исследовано влияние частичного замещения бария стронцием, а кобальта – железом и медью на кристаллическую структуру, термические и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.20$ ) [19].

В данной работе изучено влияние частичного замещения бария магнием на параметры кристаллической структуры, кислородную стехиометрию, микроструктуру, термические и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы твердых растворов состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$  и  $0.40$ ) получали твердофазным методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (“ч.”),  $\text{MgCO}_3$  (“ч.”),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.” 2–4),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (“ч.”) и  $\text{CuO}$  (“ч.д.а.”), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [19, 20]. Отожженные образцы измельчали в агатовой ступке, подвергали повторному помолу при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Nexus ThermoNicolet).

Содержание в образцах слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) определяли при помощи иодометрического титрования [21], учитывая наличие в образцах ионов переходных металлов в различных степенях окисления ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), которые в процессе титрования восстанавливались до низших степеней окисления ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ).

Величину кажущейся плотности ( $\rho_k$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость ( $\Pi$ ) полученных материалов находили по формуле (1):

$$\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\rho_T$  – теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов.

Микроструктуру и элементный состав образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе NeoScore JSM-7000.

Термическую стабильность порошкообразных образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  исследовали при помощи термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Тепловое расширение спеченной керамики изучали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402 PC на воздухе в области температур 300–1100 К [19]. Электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) спеченной керамики

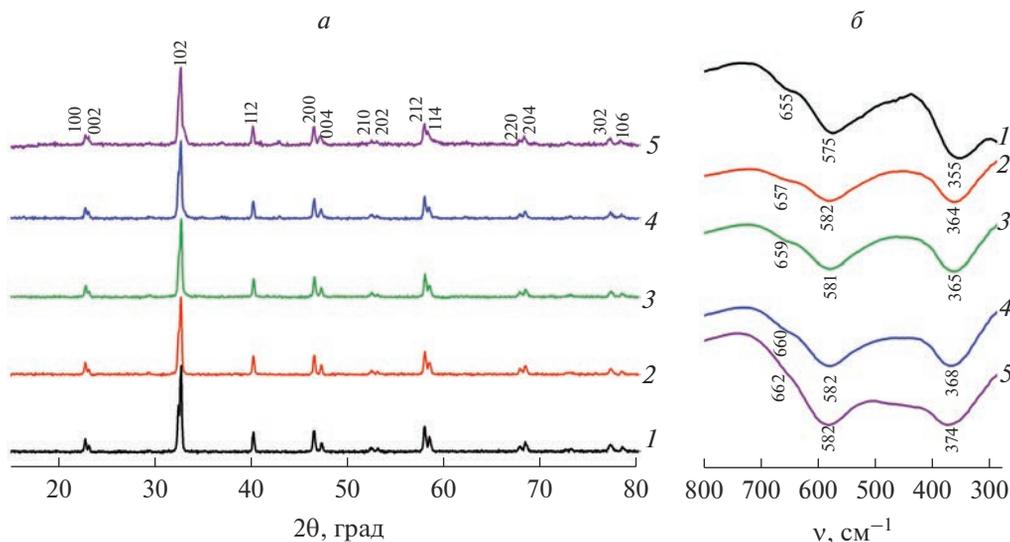


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5).

измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике [22]. Значения среднего ТКЛР ( $\alpha$ ) и кажущихся энергий активации электропроводности ( $E_\sigma$ ) и термо-ЭДС образцов ( $E_S$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\Delta I/I_0 = f(T)$ ,  $\ln(\sigma T) = f(T)$  и  $S = f(1/T)$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам МРСА, катионный состав синтезированной керамики, с учетом погрешности метода, соответствовал заданному составу шихты.

После заключительной стадии синтеза образцы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были, в пределах погрешности РФА, однофазными (рис. 1а) и имели структуру тетрагонально искаженного двойного перовскита  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $a \approx a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ ) [6], рефлексы которой были проиндексированы нами в рамках пр. гр. симм.  $P4/mmm$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.3910\text{--}0.3915$  нм,  $c = 0.7708\text{--}0.7729$  нм (табл. 1). Как видно из табл. 1, увеличение степени замещения бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  практически не влияет на величину параметра  $a$  и приводит к возрастанию параметра  $c$  кристаллической структуры образующихся при этом твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Последнее не согласуется с размерами замещаемого и замещающего ионов (для “к.ч.” = 6 ионные радиусы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  составляют 0.135 и 0.072 нм соответственно [23]), но может быть объяснено уменьшением содержания в образцах слабосвязанного кислорода: от 0.72 для  $x = 0.00$  до 0.51 для  $x = 0.40$  (табл. 1). Осевое отношение ( $c/2a$ ) перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  с ростом  $x$  увеличивается (табл. 1), из чего следует, что замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению степени тетрагонального искажения кристаллической структуры этой фазы.

На ИК-спектрах поглощения порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  наблюдали полосы поглощения с экстремумами при  $355\text{--}374$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $575\text{--}582$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  $655\text{--}$

**Таблица 1.** Индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и параметры кристаллической структуры твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 

$x$	$\delta$	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$c/2a$
0.00	0.72	0.3914(1)	0.7708(1)	0.1181(1)	0.9847
0.05	0.68	0.3912(2)	0.7712(5)	0.1180(2)	0.9857
0.10	0.67	0.3910(2)	0.7710(6)	0.1179(2)	0.9859
0.20	0.65	0.3914(2)	0.7715(2)	0.1182(2)	0.9856
0.40	0.51	0.3915(2)	0.7729(6)	0.1185(2)	0.9871

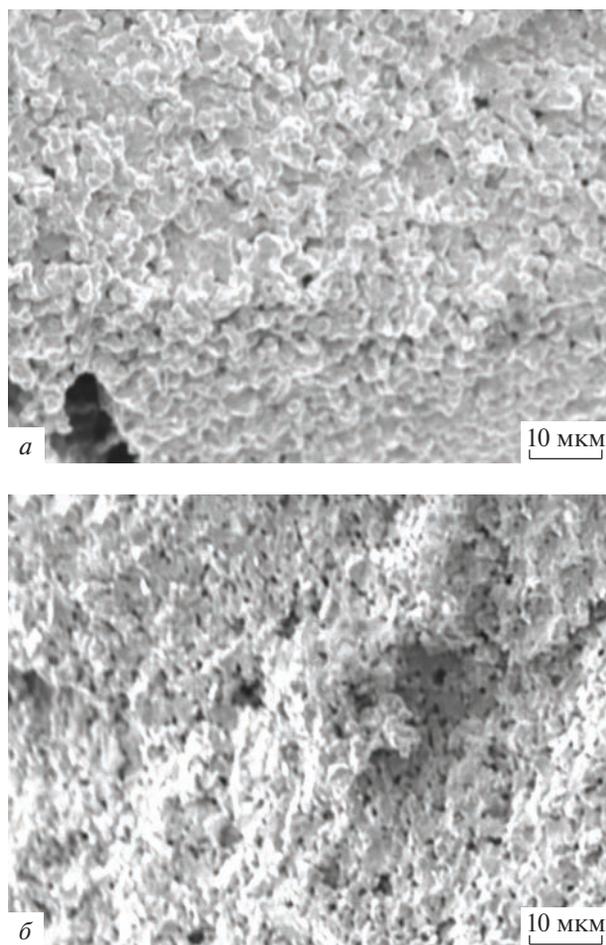
**Таблица 2.** Значения кажущейся плотности ( $\rho_k$ ), пористости ( $\Pi$ ) и параметров электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S$  и  $E_m$ ) спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 

$x$	$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %	$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ
0.00	6.17	9.8	0.254	0.048	0.206
0.05	4.89	27.8	0.213	0.049	0.164
0.10	4.43	33.8	0.194	0.042	0.152
0.20	4.44	32.4	0.218	0.060	0.158
0.40	4.43	28.4	0.227	0.060	0.167

662 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) (рис. 1б), отвечающие валентным ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям (Fe, Co, Cu)—O—(Fe, Co, Cu) связей в плоскостях [(Fe, Co, Cu)O<sub>2</sub>] ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ) и в направлении оси  $c$  ( $\nu_3$ ) кристаллической структуры этих фаз [24]. С ростом  $x$  положения полос поглощения смещались в сторону больших значений волновых чисел, на основании чего можно заключить, что частичное замещение  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к увеличению энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этой фазы.

Пористость спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  с ростом  $x$  увеличивалась (табл. 2), что указывает на ухудшение спекаемости фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении в ней бария магнием. Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с результатами работы [19], в которой было установлено ухудшение спекаемости керамики  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении в ней бария стронцием. Согласно результатам электронной микроскопии, зерна керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  имели изометричную форму, а их размер варьировался в пределах 1–3 мкм и слабо изменялся при варьировании катионного состава образцов (рис. 2).

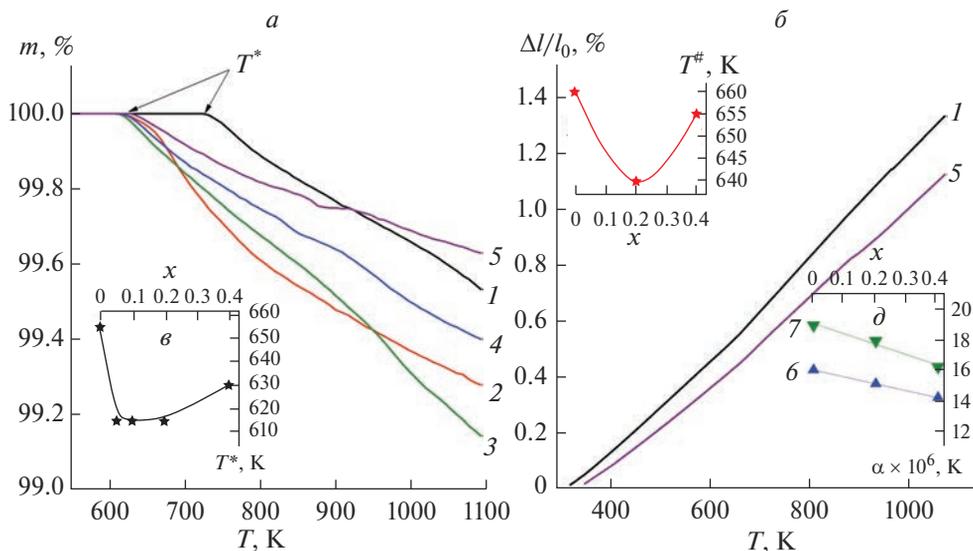
Согласно результатам термического анализа, образцы были термически стабильны до температур  $T^* = 615\text{--}655$  К, выше которых наблюдалась небольшая потеря массы (0.3–0.8%) (рис. 3а), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) [6, 19]. Величина  $T^*$  уменьшалась от 655 К для  $x = 0.00$  до 615–630 К для  $0.05 \leq x \leq 0.40$  (рис. 3б), что указывает на снижение термической стабильности фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении бария магнием в ее структуре. На температурных зависимостях относительного удлинения ( $\Delta l/l_0 = f(T)$ ) керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  наблюдалась аномалия в виде излома при температуре  $T^\# = 660, 640$  и  $655$  К для  $x = 0.00, 0.20$  и  $0.40$  соответственно (рис. 3б, 3з), сопровождающаяся скачкообразным возрастанием величины ТКЛР от  $16.0 \times 10^{-6}$ ,  $15.1 \times 10^{-6}$  и  $14.2 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> до  $18.9 \times 10^{-6}$ ,  $17.9 \times 10^{-6}$  и  $16.2 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> соответственно для  $x = 0.00, 0.20$  и  $0.40$  (рис. 3д), что вызвано выделением из образцов слабосвязанного кислорода.



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии сколов керамики состава  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (а) и  $\text{NdBa}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (б).

Как следует из результатов дилатометрии, частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению ТКЛР керамики за счет снижения как термического ( $\alpha_T < T^\#$ ), так и химического ( $\alpha_T > T^\# - \alpha_T < T^\#$ ) вкладов в расширение образцов.

Как видно из рис. 4а, 4б, твердые растворы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  являются полупроводниками ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ )  $p$ -типа ( $S > 0$ ), характер электропроводности которых при повышенных температурах ( $T > T_{\text{макс}}$ ) изменяется на металлоподобный ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), что сопровождается изменением характера температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС (от  $\partial S/\partial T < 0$  при  $T < T_{\text{мин}}$  до  $\partial S/\partial T > 0$  при  $T > T_{\text{мин}}$ ). Аномалии электротранспортных, как и рассмотренных выше тепловых свойств двойных перовскитов были обусловлены выделением из их структуры слабосвязанного кислорода, концентрационные зависимости температур аномалий немонотонно изменялись с ростом  $x$ , проходя через минимум вблизи  $x \approx 0.2$  (рис. 4в, 4з), причем изменение электротранспорт-

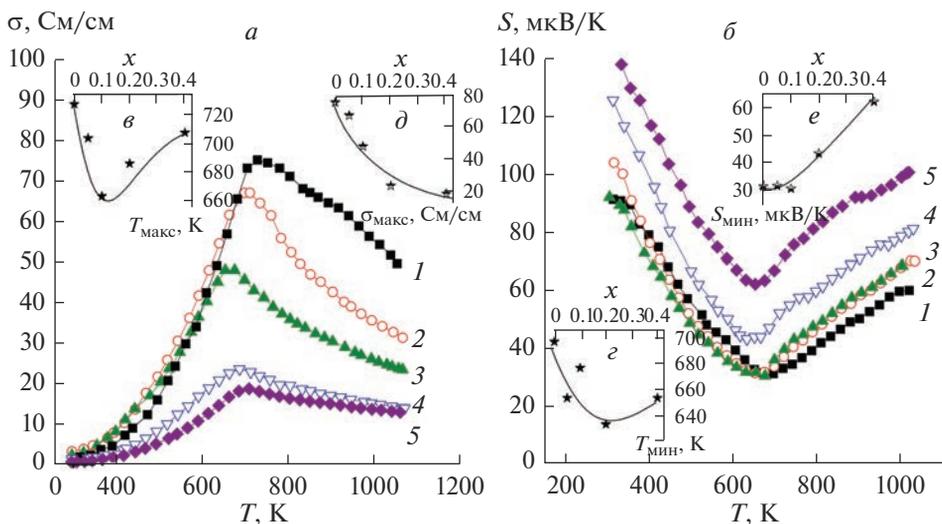


**Рис. 3.** Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения (б) твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ;  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости температур начала потери массы ( $T^*$ ) (θ) и излома на зависимостях  $\Delta l/l_0$  ( $T^\#$ ) (ε), а также значений КЛТР керамики (δ) при  $T < T^\#$  (6) и  $T > T^\#$  (7).

ных свойств керамики происходило при более высоких температурах, чем изменение ее термических характеристик ( $T_{\text{макс}} > T_{\text{мин}} \approx T^\# > T^*$  (рис. 3в, 3г, рис. 4в, 4е)). Значения электропроводности керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС – возрастали при увеличении степени замещения бария магнием (рис. 4д, 4е).

Слоистые перовскиты  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  являются поляронными проводниками [6], температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС которых описываются уравнениями  $\sigma = (A/T)\exp(-E_\sigma/kT)$ ,  $S = (k/e)(-E_S/kT + B)$ , где  $E_\sigma = E_S + E_m$  и  $E_S$  – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, причем  $E_S$  является энергией возбуждения носителей заряда – поляронов, а  $E_m$  – энергией активации их переноса [25]. Как видно из данных, представленных в табл. 2, значения параметров электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S$  и  $E_m$ ) керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , в целом, не очень сильно изменяются при варьировании ее катионного состава. Сопоставляя результаты данной работы с данными [19], где для твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были получены аналогичные результаты, можно заключить, что изовалентное замещение бария в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  оказывает незначительное влияние на энергетику электропереноса в структуре этой фазы.

На основании экспериментально полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС нами по методике [26] были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда ( $\mu_b$ ) в керамике  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , а также, при помощи уравнения  $\sigma = e n \mu_b$ , где  $e$  – заряд электрона, значения концентрации носителей заряда (“дырок”) в этих фазах ( $n$ ). Было найдено, что в интервале темпера-



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости температур экстремумов на зависимостях  $\sigma = f(T)$  ( $T_{\text{макс}}$ ) ( $\theta$ ) и  $S = f(T)$  ( $T_{\text{мин}}$ ) ( $\zeta$ ), а также значений  $\sigma_{\text{макс}}$  ( $\delta$ ) и  $S_{\text{мин}}$  ( $\epsilon$ ).

тур 350–600 К значения  $\mu_{\text{в}}$  изменяются в пределах  $\approx 0.1\text{--}0.6 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , возрастают при увеличении температуры, что характерно для перескокового (поляронного) механизма проводимости и уменьшаются при частичном замещении бария магнием. Концентрация носителей заряда в том же интервале температур изменялась в пределах  $(4\text{--}37) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , экспоненциально возрастала при увеличении температуры и уменьшалась при увеличении степени замещения бария магнием в  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Так, например, при температуре 600 К концентрация носителей заряда в образцах с  $x = 0.00$  и 0.40 составила  $\approx 3.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $\approx 1.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций получены керамические образцы твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ), изучены их кристаллическая структура и микроструктура, в интервале температур 300–1100 К исследованы термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность и коэффициент термо-ЭДС синтезированных материалов. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения ТКЛР, параметров электропереноса, подвижности и концентрации носителей заряда в этих сложных оксидах. Найдено, что слоистые перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышении температуры изменяется на металлический вследствие выделения из образцов слабосвязанного кислорода. Частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению содержания кислорода, концентрации и подвижности носителей заряда в образующихся при этом твердых растворах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , увеличению размера их элементарной ячейки и коэффициента термо-ЭДС, снижению тер-

мической стабильности, уменьшению ТКЛР и электропроводности, и оказывает слабое влияние на энергетику электропереноса в этих фазах.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afroze S., Karim A.H., Cheok Q., Eriksson S., Azad A.K. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review // *Front. Energy*. 2019. V. 13. V. 770–797.
2. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Double perovskites REBaCo<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M = Fe, Mn) as energy-related materials: an overview // *Pure Appl. Chem*. 2019. V. 19. № 6. P. 923–940.
3. Kaur P., Singh K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells // *Ceram. Int*. 2020. V. 46. P. 5521–5535.
4. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 644–676. [*Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V.* Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells // *Russ. Chem. Rev*. 2021. V. 90. P. 644–676.]
5. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *Materials*. 2022. V. 15. № 1. P. 141.
6. Klyndyuk A. Layered Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties and Possible Applications. *Advances in Chemistry Research*. V. 5 / Ed. J.C. Taylor. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. P. 59–105.
7. Kim J.-H., Manthiram A. Layered LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell // *J. Electrochem. Soc*. 2008. V. 155. № 4. P. B385–B390.
8. Kim J.-H., Manthiram A. Layered LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem*. 2015. V. 3. P. 24195–24210.
9. Lin Y., Jin F., Yang X., Nik B., Li Y., He T. YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>-based double perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 297. P. 344–354.
10. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // *Solid State Ionics*. 2004. V. 174. P. 135–149.
11. Xue J., Shen Y., He T. Performance of double-perovskite YBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. V. 36. P. 6894–6898.
12. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Mikhaleva K.N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of NdBa(Co,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered perovskites // *Solid State Ionics*. 2011. V. 188. P. 53–57.
13. Zhang S.-L., Chen K., Zhang A.-P., Li C.-X., Li C.-Y. Effect of Fe doping on the performance of suspension plasma-sprayed PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Ceram. Int*. 2017. V. 43. P. 11648–11655.
14. Jin F., Li Y., Wang Y., Chu X., Xu M., Zhai Y., Zhang Y., Fang W., Zou P., He T. Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite PrBaCo<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>5+δ</sub> as a novel cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Ceram. Int*. 2018. V. 44. P. 22489–22496.
15. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., Mastropasqua L., Cristiani C., Sora I.N., Dotelli G. Structural and Electrochemical Characterization of NdBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>5+δ</sub> as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc*. 2020. V. 167. P. 024502.
16. Klyndyuk A.I., Mosiatek M., Kharitonov D.S., Chizhova E.A., Zimovska M., Socha R., Komenda A. Structural and electrochemical characterization of YBa(Fe,Co,Cu)O<sub>5+δ</sub> layered perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. № 32. P. 16977–16988.
17. Yao C., Yang J., Zhang H., Chen S., Lang X., Meng J., Cai K. Evaluation of A-site deficient PrBa<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered (x = 0, 0.04, and 0.08) as cathode materials for solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd*. 2021. V. 883. P. 160759.
18. Yang Q., Tian D., Liu R., Wu H., Chan nY., Ding Y., Lu X., Lin B. Exploiting rare-earth-abundant layered perovskite cathodes of LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La and Nd) for SOFC // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5630–5642.
19. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of NdBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (0.02 ≤ x ≤ 0.20) solid solutions // *Chimica Techno Acta*. 2021. V. 8. № 3. P. 20218301.

20. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов  $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) // Физ. хим. стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 158–163. [*Klyndyuk A.I., Chizhova E.A.* Crystal Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of Layered  $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  Oxides // Glass. Phys. Chem. 2014. V. 40. № 1. P. 124–128.]
21. *Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Kiselev E.A.* Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y–Ba–Co–O system // J. Solid State Chem. 2013. V. 202. P. 207–214.
22. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы  $\text{BiFeO}_3\text{–NdMnO}_3$  // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 3. С. 322–327. [*Klyndyuk A.I., Chizhova E.A.* Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of  $\text{BiFeO}_3\text{–NdMnO}_3$  Solid Solutions // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 272–277.]
23. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. 32. P. 751–767.
24. *Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros C., Psycharis V., Pissas M.* Raman and infrared active phonons in  $\text{YBaCuFeO}_5$ : experimental and lattice dynamics // Phys Rev B. 1993. V. 47. P. 15201–15207.
25. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с. [*Mott N., Davis E.* Electronic processes in Non-Crystalline Materials. Oxford University Press, Oxford, 1979].
26. *Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C.* Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 2001537.

---

---

## НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ВЛАЖНОГО ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

© 2023 г. Ю. А. Кондратенко<sup>1, \*</sup>, Н. К. Голубева<sup>1</sup>, Т. А. Кочина<sup>1</sup>,  
Chi Văn Nguyễn<sup>2</sup>, О. А. Шилова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam  
\*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Представлены результаты исследования устойчивости защитных покрытий трех составов к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам). Изучен процесс биологического обрастания покрытий в естественных условиях Южно-Китайского моря. В качестве объектов исследования были выбраны покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком с наполнителями (слода-мусковит, TiO<sub>2</sub>). Для улучшения антикоррозионных и противообрастающих свойств покрытий в их состав был введен комплекс триэтанолamina с циннаматом кобальта(II), обладающий ярко выраженной противомикробной активностью.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, эпоксидные покрытия, циклоалифатическая эпоксидная смола, атмосферная коррозия, биообрастание, триэтаноламин, атраны, гидрометаллатраны

**DOI:** 10.31857/S0132665122600509, **EDN:** CGISUD

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка экологически безопасных и эффективных подходов к борьбе с биологическим обрастанием и коррозией конструкционных материалов, особенно подводных конструкций и оборудования, является ключевым и передовым направлением современного материаловедения. Общий мировой ущерб от биоповреждения и морского обрастания по неполным оценкам составляет около 50 млрд долларов США в год. Морское биообрастание происходит из-за нежелательного заселения и накопления морских микроорганизмов, растений и животных на погруженных в водную среду поверхностях материалов и оказывает огромное неблагоприятное воздействие на инфраструктуру и оборудование, обслуживаемое в морских отраслях промышленности [1–4]. Наиболее распространенным и экономически рентабельным способом защиты корпусов судов от морского обрастания является применение защитных лакокрасочных покрытий различной природы, как с гладкой, так и с супергидрофобной поверхностью [5–7]. Как правило, гидрофобные покрытия содержат фторсодержащие и силиконовые соединения, которые характеризуются высоким углом смачивания и низкой поверхностной энергией. Осевшие микро- и макрообрастатели непрочно прикрепляются к поверхности таких покрытий и удаляются механически при движении судна

[8]. Однако основным недостатком гидрофобных и супергидрофобных покрытий являются процессы старения и деградации, которые приводят к потере гидрофобности. Одна из причин потери гидрофобности покрытий при эксплуатации на открытом воздухе связана с атмосферными загрязнениями [9]. В работе [10] показано, что под воздействием морской волны и взвешенных в ней примесей шероховатость супергидрофобного покрытия нарушалась, и краевой угол уменьшался от  $151^\circ$  до  $70^\circ$  через 35 дней эксперимента.

Актуальным направлением является разработка и создание нетоксичных или малотоксичных биостойких покрытий, основой которых является полимерная матрица и различного рода нетоксичные добавки, препятствующие процессу коррозии и биологического обрастания. Например, органические аминные ингибиторы коррозии широко используются для защиты металла от коррозии в агрессивных средах благодаря их высокой эффективности и коммерческой доступности. Одним из наиболее простых подходов является добавление ингибиторов коррозии непосредственно в состав полимерного покрытия для обеспечения дополнительной защиты от коррозии и предотвращения ее возникновения при образовании дефектов [11]. В частности, триэтаноламин (ТЕА) является эффективным ингибитором коррозии стали и широко применяется самостоятельно или в сочетании с различными неорганическими добавками [12–15]. В ряде исследований [11, 16, 17] сообщалось о возможности инкапсулирования ТЕА внутрь наночастиц, что приводило к усилению его антикоррозионных свойств (эффект синергизма). Кроме того, широко известно, что внутрикомплексные соединения ТЕА (атраны) обладают специфической биологической активностью широкого спектра действия [18]. Ранее нами [19] была обнаружена высокая противомикробная активность гидрометаллатранов – координационных соединений ТЕА с солями металлов в отношении микромицетов, таких как *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum* и др. Введение внутрикомплексных соединений ТЕА в состав лакокрасочных покрытий в качестве экологически безопасных биоцидов было продемонстрировано в работе [20]. Таким образом, перевод ТЕА в его координационные соединения позволяет получить экологически безопасные соединения, действующие как ингибиторы коррозии и биоциды.

Цель настоящей работы заключалась в изучении антикоррозионных свойств в условиях влажного тропического климата и противообрастающих свойств новых составов защитных покрытий на основе модифицированной циклоалифатической эпоксидной смолы без или с добавлением Со(II) комплекса ТЕА в качестве ингибитора коррозии и биоцида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение покрытий.** Покрытия составов I–III были получены добавлением отвердителя полиэфирамина Т-403 в предварительно полученную композицию при масс. соотношении полимерное связующее : отвердитель – 100 : 40 и нанесены с использованием кисти на обезжиренную поверхность пластин из стеклотекстолита ( $350 \times 150 \times 2$  мм) и стали (08ПС,  $150 \times 70 \times 1$  мм) с двух сторон, включая боковые грани. Время отверждения композиций составило 72 ч при комнатной температуре. Для получения композиций, представленных в табл. 1, необходимые компоненты в толуоле загружали в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0,5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0,15–0,2 л) для получения однородной суспензии. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали. Массовая доля нелетучих компонентов (согласно ГОСТ 31939-2012) для трех композиций составила  $60 \pm 0,1\%$ .

**Синтез комплекса ТЕА.** Комплекс состава  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCOCO}_2)_2$  (рис. 1) был получен согласно методике [19] добавлением раствора ТЕА в метаноле к суспензии циннамата кобальта  $(\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  в метаноле при постоянном перемешивании

**Таблица 1.** Составы композиций, мас. %, для получения покрытий I–III

Компоненты	Состав		
	I	II	III
Циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000	55	55	50.00
Эпоксидный каучук Экан-3	5	5	4.55
Слюда-мусковит	35	30	31.82
TiO <sub>2</sub>	5	5	4.55
Комплекс Co(II)	–	5	9.09

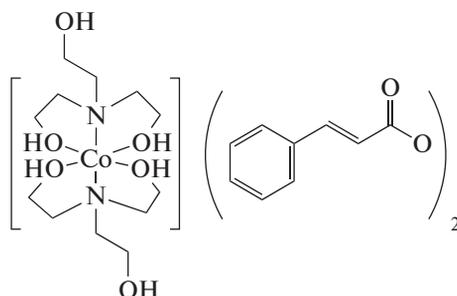
и нагревании. Реакцию проводили в течение 3 ч при кипячении и постоянном перемешивании. После завершения реакции метанол был упарен при пониженном давлении. Продукт реакции был выделен в виде порошка с выходом 94%.  $T_{пл}$  146°C.

#### *Исследование устойчивости покрытий к атмосферной коррозии*

Испытания стойкости покрытий, нанесенных на стальные пластины (по три пластины на состав), к атмосферной коррозии проводились в головном (г. Ханой) и приморском (г. Нячанг) отделениях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Пластины в г. Ханой были установлены на открытой бетонной площадке под углом 45° к горизонту, а в г. Нячанг – на открытой травяной, открытой бетонной площадке или на бетонной площадке под навесом под углом 45° к горизонту. Период экспозиции образцов составил 5.5–6 мес. (с 20.03.2020 по 13.09.2020 г. в г. Ханой и с 30.03.2020 по 09.09.2020 г. в г. Нячанг). Атмосферные параметры, г. Нячанг: средняя температура воздуха – 28.2–29.5°C, средняя относительная влажность – 71.3–76.3%. Атмосферные параметры, г. Ханой: средняя температура воздуха – 27.8–30.1°C, средняя относительная влажность – 79.0–89.6%.

#### *Исследования биологического обрастания на поверхности покрытий*

Испытание образцов покрытий, нанесенных на стеклотекстолит, проводилось в Приморском отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропический центр, г. Нячанг, СР Вьетнам). Образцы покрытий погружали в море (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море) на глубину 1.0–1.5 м согласно ГОСТ РВ 9.412-2001 в специальных кассетах на морском испытательном стенде. Осмотр покрытий проводился после каждого месяца



**Рис. 1.** Структура комплекса  $[Co(TEA)_2](C_6H_5CH=CHCO_2)_2$  [19].

экспозиции, состояние обрастания оценивалось по ГОСТ РВ 9.412-2001 в баллах. Период экспозиции образцов составил 6 мес. (с 19.03.2020 по 09.09.2020 г.). Параметры морской воды: соленость – 33.0–34.8‰; температура – 26.2–31.0°C; растворенный кислород – 7.21–8.99 мг/л; рН – 8.04–8.49.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования были выбраны три состава покрытий I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком. В качестве наполнителей во всех трех составах были использованы диоксид титана и слюда-мусковит. Разработанный нами состав показал хорошие физико-механические свойства, такие как адгезия к металлу, твердость, прочность при ударе и изгибе. Результаты ускоренных электрохимических испытаний указали на его высокую антикоррозионную защиту [21]. Покрытия I–III, представленные в табл. 1, отличался только дополнительным введением комплекса  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}_2)_2$  в качестве биоцида в составы II и III. Следует ожидать, что данный комплекс, обладающий ярко-выраженной противомикробной активностью, будет действовать не только как биоцид, но и как ингибитор коррозии.

Для изучения устойчивости к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата были выбраны два состава покрытий: I (без биоцида) и II (с 5 мас. % биоцида). Как можно заметить из рис. 2, введение в состав биоцида приводит к изменению его цвета: со светло-бежевого на коричневый. Период экспозиции образцов на испытательных стендах составил более 5 мес. Испытания в г. Нячанг (СР Вьетнам) показали, что условия экспозиции (открытая площадка или под навесом) не оказывают существенного влияния на полученные результаты. На рис. 3 представлен внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 5 мес. на открытом испытательном стенде в г. Нячанг. Как можно заметить, контрольный образец (без покрытия) полностью подвергся коррозии за очень короткий срок (спустя 1 сут) после установки на испытательный стенд. В случае образцов покрытий I и II процесс

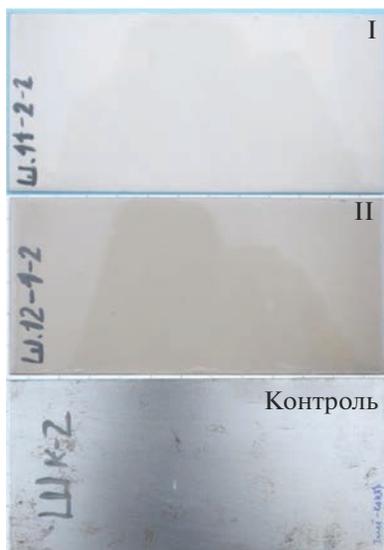
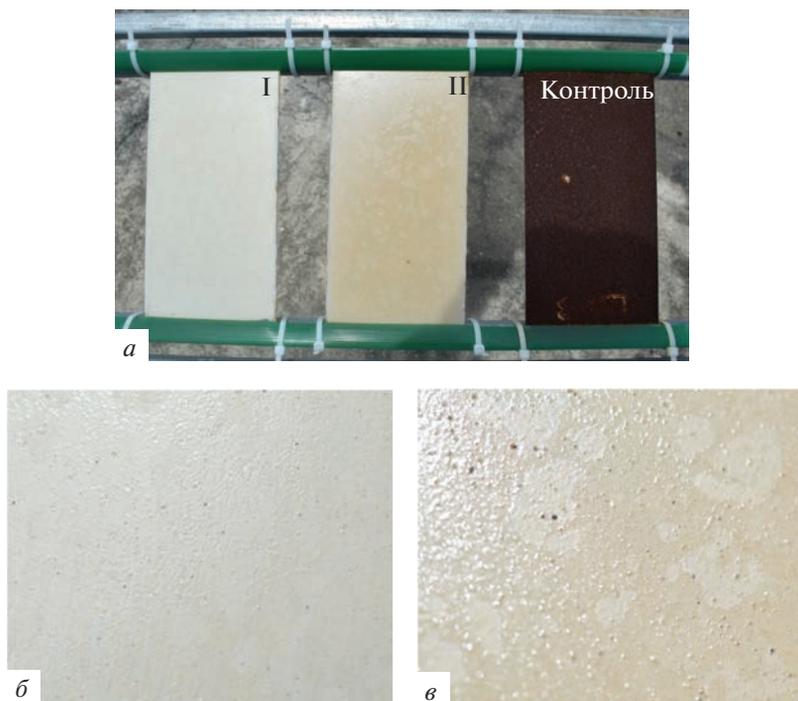


Рис. 2. Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца до испытаний.



**Рис. 3.** Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 5 мес. на открытом испытательном стенде в г. Нячанг (а); поверхность покрытий I (б) и II (в).

коррозии развивался очень медленно. После 5 мес. экспозиции процесс коррозии был зафиксирован по краю пластин (краевой эффект), на поверхности пластин обоих составов наблюдалось образование точечной коррозии (рис. 3б, 3в). Следует отметить, что в случае состава II наблюдалось существенное изменение цвета покрытия (обесцвечивание), что, вероятно, можно связать с выщелачиванием биоцида в результате атмосферных воздействий. Это привело к тому, что точечная коррозия на поверхности покрытия II развивалась более активно по сравнению с составом I, который не содержал биоцида (рис. 3в). Экспозиция покрытий I и II на испытательных стендах г. Ханой (СР Вьетнам) привела к аналогичным результатам – контрольный образец полностью подвергся коррозии с площадью повреждения >99%, на образцах покрытий I и II коррозия была зафиксирована на боковых гранях (краевой эффект) (рис. 4). На основной поверхности покрытий I и II также было зафиксировано образование малозаметных небольших точечных зон начала коррозии.

Для изучения противообрастающих свойств были выбраны три состава покрытий: без биоцида (I) и с добавлением биоцида  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCNCO}_2)_2$  (5 мас. %, состав II и 9 мас. %, состав III). В качестве контрольного образца была использована непокрытая пластина из стеклотекстолита. Испытания покрытий проводились на морском испытательном стенде (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море). Период экспозиции образцов покрытий I–III и контрольного образца в Южно-Китайском море составил более 170 сут (рис. 5, 6). После 12 и 17 сут экспозиции на поверхности всех исследуемых образцов было зафиксировано образование биопленки, однако процесс макрообрастания отсутствовал (5 баллов согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Спустя 49 сут



Рис. 4. Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 6 мес. на открытом испытательном стенде в г. Ханой.

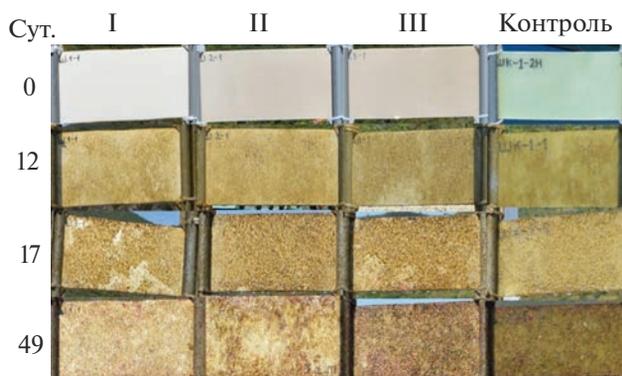


Рис. 5. Внешний вид пластин после экспозиции в Южно-Китайском море в течение 12, 17 и 49 сут.

было зафиксировано начало макрообрастания, площадь обрастания составила около 0.5% (4 балла согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Далее с увеличением периода экспозиции степень обрастания покрытий существенно возрастала. На 124 сут площадь макрообрастания контрольной пластины и исследуемых составов I–III заметно возросла и составила более 50% (рис. 6, 1 балл согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Таким образом,

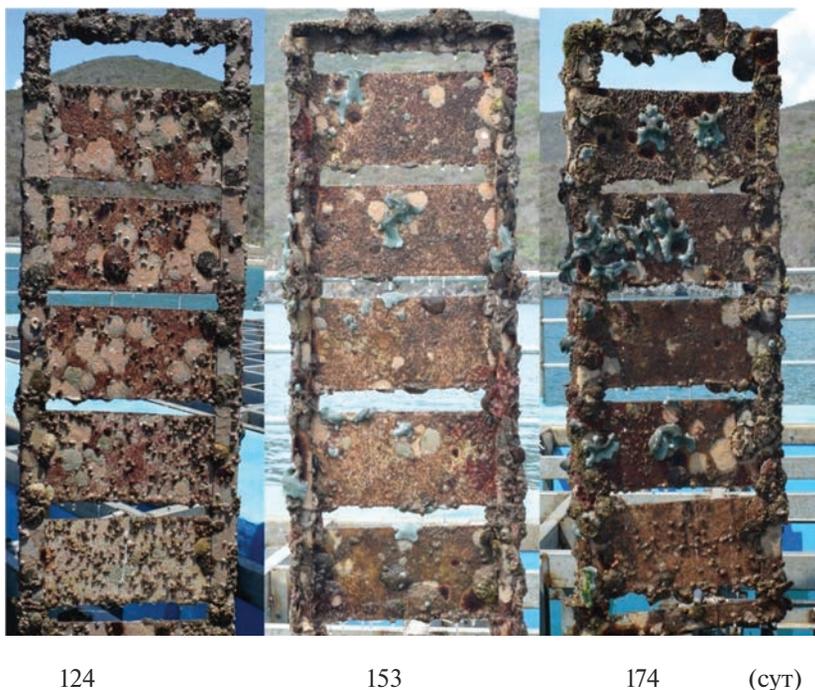


Рис. 6. Внешний вид покрытий I–III после экспозиции в Южно-Китайском море в течение 124, 153 и 174 сут.

все исследуемые покрытия I–III вне зависимости от их состава (наличия или отсутствия биоцида) подверглись существенному биологическому обрастанию после 4 мес. экспозиции в Южно-Китайском море.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуемые составы покрытий на основе модифицированной циклоалифатической эпоксидной матрицы устойчивы к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата. Начало развития коррозии было зафиксировано только после 5 мес. экспозиции образцов на открытых испытательных стендах в г. Нячанг и г. Ханой (СР Вьетнам) в виде точечных участков без следов отслаивания и образования трещин. Однако дополнительное введение синтезированного комплекса  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCO}_2)_2$  в качестве ингибитора коррозии в состав покрытия II не привело к возрастанию его антикоррозионных свойств, как изначально ожидалось. Исследования противообрастающих свойств показали, что все покрытия вне зависимости от добавления  $\text{Co}(\text{II})$ -содержащего биоцида и его концентрации подверглись существенному макрообрастанию после 4 мес. экспозиции в Южно-Китайском море. Полученные результаты указывают на то, что в дальнейшем для улучшения антикоррозионной стойкости, вероятно, следует наносить двухслойное покрытие, в котором первый слой – антикоррозионный праймер, а для усиления противообрастающих свойств – использовать комплекс экологически безопасных биоцидов различной природы, но при низкой суммарной концентрации и увеличить гладкость поверхности, чтобы снизить степень прикрепления организмов-обрастателей к поверхности покрытия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290090-1).

Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lejars M., Marguillan A., Bressy C.* Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 4347–4390.
2. *Selim M.S., Shenashen M.A., El-Safy S.A., Sakai M., Higazy S.A., Selim M.M., Isago H., Elmarakbi A.* Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 87. P. 1–32.
3. *Grozea C.M., Walker G.C.* Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling // *Soft Matter.* 2009. V. 5. P. 4088–4100.
4. *Lindholdt A., Dam-Johansen K., Olsen S.M., Yebra, D.M., Kiil, S.* Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: A review. // *J. Coat. Technol. Res.* 2015. V. 12. P. 415–444.
5. *Hu P., Xie Q., Ma C., Zhang G.* Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling // *Langmuir.* 2020. V. 36. P. 2170–2183.
6. *Liu C., Ma C., Xie Q., Zhang G.* Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 15855–15861.
7. *Ильина М.А., Машляковский Л.Н., Дринберг А.С., Хомко Е.В., Гарабаджиу А.В.* Кремнийсодержащие эпоксидные композиционные материалы и их применение в технологии судовых покрытий // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 4. С. 491–503.
8. *Дринберг А.С., Козлов Г.В., Машляковский Л.Н., Хомко Е.В., Тарасова И.Н., Карнов В.А.* Разработка современных противобрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // *Известия СПбГТИ(ТУ).* 2018. № 46(72). С. 76–80.
9. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
10. *Уколов А.И., Попова Т.Н., Кулиш А.В.* Влияние смачивания на обрастание поверхности защитного слоя // В сборнике: *Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования. Материалы II Национальной научно-практической конференции, посвященной 20-летию кафедры экологии моря ФГБОУ ВО “КГМТУ”.* 2019. С. 649–654.
11. *Choi H., Song Y.K., Kim K.Y., Park J.M.* Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets // *Surface & Coatings Technology.* 2012. V. 206. P. 2354–2362.
12. *Okeniyi J.O., Popoola A.P.I., Loto C.A.* Corrosion-inhibition and compressive-strength performance of *Phyllanthus muellerianus* and triethanolamine on steel-reinforced concrete immersed in saline/marine simulating-environment // *Energy Procedia.* 2017. V. 119. P. 972–979.
13. *Okeniyi J.O., Ambrose I.J., Okpala S.O., Omoniyi O.M., Oladele I.O., Loto C.A., Popoola A.P.I.* Probability density fittings of corrosion test-data: Implications on C6H15NO3 effectiveness on concrete steel-rebar corrosion // *Sadhana.* 2014. V. 39. P. 731–764.
14. *Okeniyi J.O., Popoola A.P.I., Loto C.A., Omotosho O.A., Okpala S.O., Ambrose I.J.* Effect of NaNO<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> synergistic admixtures on steel-rebar corrosion in concrete immersed in aggressive environments // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. Article ID 540395. P. 1–11.
15. *Okeniyi J.O., Ambrose I.J., Oladele I.O., Loto C.A., Popoola P.A.I.* Electrochemical performance of sodium dichromate partial replacement models by triethanolamine admixtures on steel-rebar corrosion in concretes // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 10758–10771.
16. *Choi H., Kim K.Y., Park J.M.* Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. P. 1316–1324.
17. *Raj R., Morozov Y., Calado L.M., Taryba M.G., Kahraman R., Shakoор R.A., Montemor M.F.* Calcium carbonate particles loaded with triethanolamine and polyethylenimine for enhanced corrosion protection of epoxy coated steel // *Corrosion Science.* 2020. V. 167. Article ID 108548.
18. *Воронков М.Г., Барышюк В.П.* Атраны – новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // *Вест. Росс. акад. наук.* 2010. Т. 80. № 11. С. 985–992.

19. *Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Vlasov D.Y., Kochina T.A.* Synthesis and characterization of triethanolamine complexes with cobalt(II) and zinc(II) cinnamates // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 639–641.
20. *Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю., Кондратенко Ю.А., Ефимова Л.Н., Цветкова И.Н., Кочина Т.А.* Исследование процесса биообращения экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях Белого моря // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 2. С. 209–228.
21. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголков В.Л., Кочина Т.А., Шилова О. А.* Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *ЖПХ.* (принята в печать).

---

---

## БАЗАЛЬТОВОЕ СУПЕРТОНКОЕ ВОЛОКНО КАК ОСНОВА МАТРИЦЫ ОГНЕСТОЙКОГО ЗАПОЛНЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ШВОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

© 2023 г. В. А. Прусаков<sup>1</sup>, М. В. Гравит<sup>2</sup>, Я. Б. Симоненко<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

<sup>2</sup>Компания “НПК ПРОМИЗОЛ”, ул. Баркляя, д.6, с.3, оф. 7.05, Москва, 121087 Россия

\*e-mail: yannasimnna98@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

В статье исследуется огнестойкость конструкции с противопожарным барьером на основе супертонкого базальтового волокна для огнестойкой заделки швов и примыканий в составе железобетонных конструкций в условиях знакопеременной деформации. В европейских нормативных документах такие противопожарные барьеры специально разрабатываются для применения в деформационных швах и работают при сжатии, растяжении и сдвиге шва. В России изделия и материалы, выполняющие функцию противопожарного барьера, не испытываются в условиях знакопеременной нагрузки. В статье приведена методика испытаний на огнестойкость для деформационного шва в железобетонной конструкции. Получены результаты по параметрам целостности (Е) и теплоизолирующей способности (I) для железобетонных плит с последующим в сторону увеличения ширины зазора между плитами и сдвига их относительно друг друга на +25% составляет не менее 245 мин.

**Ключевые слова:** пожарная безопасность, огнестойкость, строительные конструкции, деформационный шов, базальтовое супертонкое волокно

**DOI:** 10.31857/S0132665122600522, **EDN:** CGNYAH

### ВВЕДЕНИЕ

При решении задач по противопожарной защите конструкций в зданиях и сооружениях, следует особое внимание уделять повышению огнестойкости конструкций, и в частности защите деформационных швов [1–15]. В конструкциях деформационный шов предназначен для снижения (или исключения) нагрузок на элементы конструкций в местах возможных деформаций, возникающих при колебании температуры воздуха стенам зданий, сооружений, воздуха в тоннеле или массиве пород, окружающих его; сейсмических или тектонических явлениях; продольных и поперечных деформациях обделки под внешней нагрузкой; деформаций при неравномерной нагрузке или осадке грунта и других воздействий (для монолитных бетонных и железобетонных тоннельных обделок, в общем случае, значимы, например, также деформации от ползучести и усадки бетона и т.д.) В конструкциях зданий и сооружений для выполнения защиты деформационных швов при пожаре используют специальные виды огнестойкой заделки, созданные непосредственно для эксплуатации в деформационных швах (рис. 1).



Рис. 1. Огнестойкая заделка (противопожарный барьер) в железобетонном перекрытии.

Такие конструкции (изделия) с применением огнестойкой заделки сохраняют все характеристики, как при сжатии шва, так и при его растяжении при осуществлении своих основных функций. Огнестойкие заполнители устанавливаются для компенсации возможных изменений ширины шва от первоначальной ширины в горизонтальные и вертикальные деформационные швы монолитных и сборных железобетонных конструкций зданий и сооружений различного назначения [16, 17]. В СП 13.13130.2009 “Атомные станции. Требования пожарной безопасности” определяется, что противопожарным барьером являются строительные конструкции и конструкции заполнений проемов, клапаны и заслонки, трубопроводные и кабельные проходки, кабельные и вентиляционные короба, средства конструктивной огнезащиты и тонкослойные огнезащитные покрытия, обеспечивающие нераспространение пожара и его локализацию в течение расчетного времени.

Как правило, противопожарные барьеры для деформационных швов представляют собой комплекс материалов и мероприятий, которые препятствуют проникновению открытого огня, лучистой энергии и продуктов горения через деформационные швы, и включают в себя: клеевой состав для фиксации заделки к смежным строительным конструкциям, включает в себя клеевые составы и монтажные наборы (перфорированные ленты и крепеж); материалы для огнезащиты стыков самих заделок; технологию монтажа; проведение механических испытаний, подтверждающих возможность сохранения свойств заделки в процессе эксплуатации, в том числе при последующем проведении огневых испытаний (после проведения механических).

В настоящее время применяются различные огнезащитные решения по защите сооружений повышенной ответственности, в частности деформационный огнезащитный шнур, который применяется для огнестойкой заделки швов (рис. 2) и примыканий в составе строительных конструкций, которые работают в условиях знакопеременной деформации. Основной задачей при их разработке являлось обеспечение нераспространения огня даже при раскрытии деформационного шва на 50% от проектной ширины. Среди ведущих производителей систем огнезащиты деформационных швов следует упомянуть компании “Veda-France”, “Hilti”, ООО “Огнеза”, “Promat”, ООО “ПРОМИЗОЛ”, “Нуллифайер” [18].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Огнестойкие заполнители компании ООО “ПРОМИЗОЛ” (Россия) обеспечивают нераспространение огня даже при раскрытии шва на 50%. В частности, противопожарный барьер “ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240” типа “шнур” предназначен для защи-



**Рис. 2.** Внешний вид экспериментальной установки (слева) и устройство подвижного привода смещения плит перекрытия.

ты деформационного шва шириной от 20 до 100 мм с рекомендуемым диаметром изделия от 28 до 140 мм и обеспечивает предел огнестойкости EI 150–240. Для достижения заявленных деформационных и огнестойких характеристик производится предварительное сжатие изделия, которое зависит от предполагаемой ширины защищаемого деформационного шва.

Основу огнестойкой заделки типа “шнур” составляет высококачественное базальтовое супертонкое волокно. Базальтовые супертонкие волокна (БСТВ) – слой штапельных волокон диаметром 1–3 микрона перепутанных и скрепленных между собой в виде холста базальтовой ваты высокого качества. Содержание твердых неволокнистых включений размером свыше 0.25 мм не превышает 10% от общей доли заполнителя (рис. 2). К преимуществам БСТВ относятся хорошие теплоизоляционные свойства, высокие звукоизоляционные характеристики и стойкость к вибрации, негорючесть материала (НГ), высокая термостойкость и долговечность эксплуатации. В табл. 1 представлены характеристики БСТВ в сравнении с другими видами минеральной ваты.

Испытания на предел огнестойкости (EI – целостность и теплоизолирующая способность) проводились по ГОСТ 30247.1 “Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Несущие и ограждающие конструкции” как огнестойкость ограждающей конструкции, в которой был предусмотрен на всю длину печи шов проектной ширины, и в который, согласно регламенту по производству работ, предварительно вмонтировано изделие “ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240”. Опытные образцы устанавливались на экспериментальную установку и подвергались одностороннему тепловому воздействию по стандартному (целлюлозному) температурному режиму согласно ГОСТ 30247.0-94 “Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования”

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Испытания показали, что пределы огнестойкости (EI) в зависимости от ширины противопожарного барьера “ПРОМИЗОЛ-Шов-П150/240” типа “подушка” при ширине деформационного шва 150 мм с рекомендуемым размером противопожарного барьера 220 мм составляет от 150 до 240 мин, при ширине шва 400 мм и размере изделия 570 мм – от 150 до 240 мин.

Испытания опытных образцов на огнестойкость проводились при увеличении значения ширины шва и его сдвига на 25%. Температура в огневой камере печи измеря-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики БСТВ [19]

Наименование параметров	Шлаковата	Стекловата	Минеральная вата	Тонкое БТВ	БСТВ
Предельная температура применения, °С	До 250	От –60 до +450	До 300–600 (1)	От –190 до +700	От –190 до +1000
Средний диаметр волокна, мкм	От 4 до 12	От 4 до 12	От 4 до 12	От 5 до 15	От 1 до 3
Сорбционное увлажнение за 24 ч (не более), %	1.9	1.7	0.095	0.035	0.02
Необходимость использования связующего	Да	Да	Да	Да	Нет
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.46–0.48	0.038–0.046	0.077–0.12	0.038–0.046	0.035–0.046
Наличие связующего, %	От 2.5 до 10	От 2.5 до 10	От 2.5 до 10	От 2.5 до 10	–
Теплоемкость, Дж/кг К (3)	1000	1050	1050	500-800	800-1000
Вибростойкость	Нет	Нет	Нет	Нет	Да
Сжимаемость, % (4)	Нет данных	Нет данных	40	40	15
Упругость, % (5)	Нет данных	Нет данных	75	75	95
Температура спекания, °С (6)	250–300	450–500	600	700–1000	1100–1500
Длина волокон, мм	16	15–50	16	20–50	50–70
Коэффициент звукопоглощения	От 0.75 до 0.82	От 0.8 до 0.92	От 0.75 до 0.95	От 0.8 до 0.95	От 0.95 до 0.99
Химическая устойчивость (потеря веса), % в воде	7.8	6.2	4.5	1.6	1.6
Химическая устойчивость (потеря веса), % в щелочной среде	7	6	6.4	2.75	2.75
Химическая устойчивость (потеря веса), % в кислотной среде	68.7	38.9	24	2.2	2.2

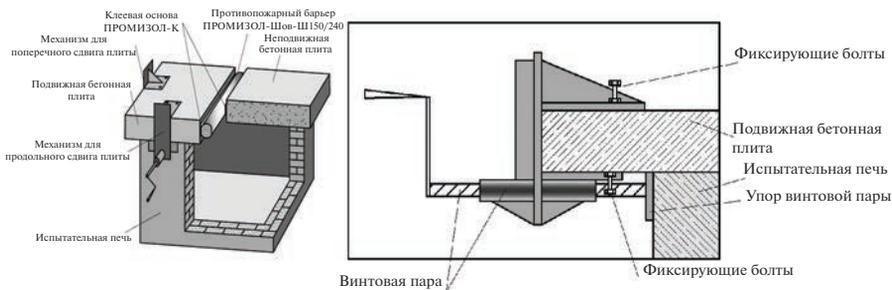
лась печными термомпарами, которые были распределены равномерно в шести местах по длине образца, а на необогреваемой поверхности на опытных образцах температура измерялась термомпарами типа ТХА, установленными в количестве 3 штук (рис. 2).

Согласно ГОСТ 30247.0-94 “Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость” в процессе испытания и калибровки в печах должен быть создан стандартный температурный режим, характеризуемый следующей зависимостью:

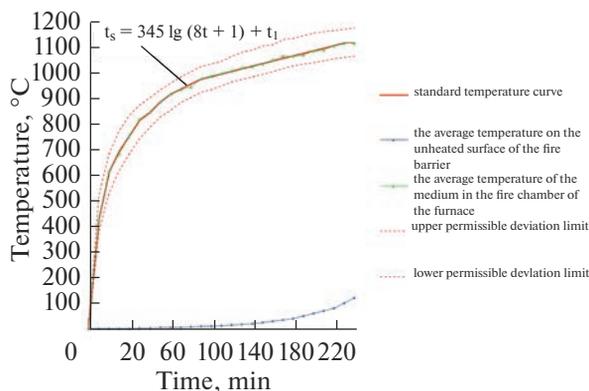
$$T - T_0 = 345 \lg(8t + 1) + 20, \quad (1)$$

где  $T$  – температура в печи, соответствующая времени  $t$ , °С;  $T_0$  – температура в печи до начала теплового воздействия (принимают равной температуре окружающей среды), °С;  $t$  – время, исчисляемое от начала испытания, мин.

Порядок проведения испытаний: 1 день – установка ж/б плит на печь и монтаж образцов противопожарных барьеров ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240 типа “Шнур” (ТУ 23.99.19-005-16223937-2017) в шов шириной 50 мм образованный двумя железобетонными плитами перекрытия. 2 день – сдвиг плит по направлению расширения шва и продольного направления относительно друг друга (рис. 3) на 25% от заданной ширины 50 мм. 3 день – огневые испытания в процессе, которого конструкция деформационного шва, в составе ж/б плиты и образцы противопожарных барьеров ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240 типа “Шнур”, подвергались одностороннему тепловому воздействию по стандартному температурному режиму согласно ГОСТ 30247.0.



**Рис. 3.** Экспериментальная установка для проведения этих испытаний и моделирования деформационных перемещений горизонтального деформационного шнура. Устройство привода смещения плит перекрытия (справа).



**Рис. 4.** Графики изменения температуры в огневой камере печи и на необогреваемой стороне железобетонной плиты.

Испытания опытных образцов на огнестойкость проводились при увеличении значения ширины шва и его сдвига на 25%. Величина смещений определялась в соответствии с техническим заданием заказчика. Внешний вид приведен ниже.

Кривые изменения температур опытных образцов противопожарных барьеров ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240 типа “Шнур”, представлены на рис. 4.

На момент окончания огневого воздействия (245 мин) средняя температура по термометрам № 1–3, установленным на необогреваемой поверхности противопожарного барьера составила 134°C, т.е. не превысила нормативного значения 152°C (140 + 12 = 152°C), согласно п.8.1.2 ГОСТ 30247.1-94.

На испытания были представлены 4 образца ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240-80 типа “Шнур” длиной 1 м каждый, в который входит перфорированная оцинкованная монтажная лента типа СТ 20\*07 шириной 20 мм и толщиной 0.7 мм, огнезащитный клеевой состав “ПРОМИЗОЛ-К”.

Испытания огнестойкого заполнения деформационного шва ПРОМИЗОЛ-Шов-Ш150/240 типа “Шнур” производится в составе горизонтального деформационного шва строительной конструкции, состоящей из двух ж/б плит, уложенных на печь па-

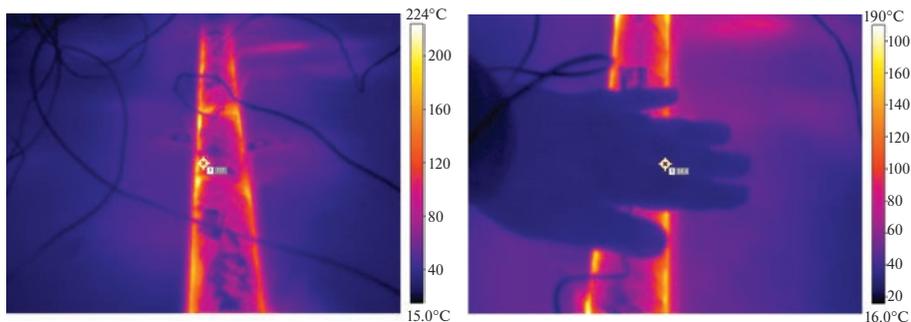


Рис. 5. Термограммы испытания противопожарного барьера типа “шнур”.



Рис. 6. Базальтовое волокно огнестойкой заделки типа “шнур” после испытаний.

раллельно на расстоянии 50 мм друг от друга. Схема устройства данного горизонтального шва для огневых испытаний представлена на рис. 3.

После завершения испытания на необогреваемой поверхности средняя температура составила  $140^{\circ}\text{C}$ , что соответствует п. 3.14 СП 468.1325800.2019 “Бетонные и железобетонные конструкции. Правила обеспечения огнестойкости и огнесохранности”. Параметр “теплоизолирующая способность” (I) определяется как предел огнестойкости по потере теплоизолирующей способности, а именно “предельное состояние несущей и (или) ограждающей строительной конструкции при пожаре вследствие повышения температуры на необогреваемой поверхности конструкции в среднем более чем на  $140^{\circ}\text{C}$ , или в любой другой точке этой поверхности более чем на  $180^{\circ}\text{C}$  в срав-

нении с температурой конструкции до испытания, или более 220°C независимо от температуры конструкции до испытания”. Термограммы испытания отражены на рис. 5. На необогреваемой поверхности опытных образцов перекрытия в точке, где осуществлялся контроль температура в сравнении с температурой до испытания более чем на 20°C, не повышалась. Проникновения продуктов горения или пламени на необогреваемую поверхность не зафиксировано.

После проведения испытания, на следующий день, шнур развернули, сняли обмотку. Как видно на рис. 6, потемневшая сторона размещалась по направлению обогреваемой поверхности. Примерно половина материала осталась без видимых изменений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены испытания противопожарной заделки деформационного шва в условиях огневого воздействия при стандартном температурном режиме. Показана эффективность применения огнестойкой заделки на основе супертонкого базальтового волокна, которая заключается в высокой теплоизолирующей способности. Впервые деформационные огнестойкие шнуры в России испытывались при знакопеременной нагрузке. Предел огнестойкости по ГОСТ 30247.1-94 противопожарного барьера “ПРО-МИЗОЛ-Шов-Ш150/240” типа “Шнур” ТУ 23.99.19-005-16223937-2017 диаметром 80 мм в составе заполнения деформационного шва с начальной шириной 50 мм, с последующим смещением железобетонных плит в сторону увеличения ширины зазора между плитами и сдвига их относительно друг друга на +25%, составил не менее 245 мин, что соответствует квалификации EI 240 по ГОСТ 30247.0-94. За время испытаний видимых изменений ни со шнуром огнестойкой заделки, ни с плитами перекрытия не произошло [20].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prusakov V., Gravit M., Simonenko Ya., Minnullina A. and Artyukhina A., Fire retardant for expansion and linear joints in buildings and tunnels, MATEC Web of Conferences. 2018. V. 239. P. 05010.
2. Habimana J., Showbary R., Bienefeld J. In-situ fire test for the design of passive protection for the lafontaine tunnel // North American Tunneling Conference, NAT 2018. 2018. V. 1. P. 251–258.
3. Zhao P., Yuan Z., Yu N. Effect of Extraction Vent Length on Critical Exhaust Volumetric Flow Rate in Long-distance Subway Tunnel Fires with Two-point Extraction Ventilation // 2019 9th International Conference on Fire Science and Fire Protection Engineering, ICFSFPE 2019. 2019.
4. Cheng X., Shi Z., Nguyen K., Zhang L., Zhou Y., Zhang G., Wang J., Shi L. Solar chimney in tunnel considering energy-saving and fire safety // Energy. 2020. 210.
5. Shah D., Shah J. Comparative study of fire-resistant design of steel structures as per IS800:2007, AS4100:1998, AISC360:2010 and EN1993-1-2. Lecture Notes in Civil Engineering. 2019. V. 11. P. 289–301.
6. Yao Y., Cheng X., Zhang S., Zhu K., Zhang H., Shi L. Maximum smoke temperature beneath the ceiling in an enclosed channel with different fire locations // Applied Thermal Engineering. 2017. V. 111. P. 30–38.
7. Gunnarshaug A., Metallinou M.M., Log T. Study of industrial grade thermal insulation at elevated temperatures // Materials. 2020. V. 13(20). 4613. P. 1–16.
8. Nekora O., Slovynsky V., Pozdieiev S. The research of bearing capacity of reinforced concrete beam with use combined experimental-computational method // MATEC Web of Conferences. 2017. 116.
9. Sakkas K.M., Vagiokas N., Panyas M., Panyas D. Passive fire protection for road tunnel structures. Tunnels and Underground Cities: Engineering and Innovation meet Archaeology, Architecture and Art- Proceedings of the WTC 2019 ITA-AITES World Tunnel Congress. 2019. P. 3005–3009.
10. Tomar M., Khurana S., Singh R. Behaviour of tunnel lining material in road tunnel fire // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 346(1).
11. Tomar M.S., Khurana S. A numerical study on the influence of different tunnel lining insulation materials in a road tunnel fire // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 28. P. 665–671.
12. Omar F., Osman S.A., Mutalib A. Nano-silica as the go material on heat resistant tunnel lining // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 342(1).
13. Wang F., Wang M., Huo J. The effects of the passive fire protection layer on the behavior of concrete tunnel linings: A field fire testing study // Tunnelling and Underground Space Technology. 2017. V. 69. P. 162–170.

14. *Maevski I., Chen N., Li Y., Klein R.* Can the fixed fire-fighting system protect tunnel final lining in case of a major fire event. 17th International Symposium on Aerodynamics, Ventilation and Fire in Tunnels 2017, ISAVFT 2017. 2017. P. 263–274.
15. *Chen W.-P.N.* Recent passive fire protection strategies for US highway tunnels. North American Tunneling Conference, NAT 2018. 2018. V. 1. P. 267–278.
16. *Zhang L., Wu X., Liu M., Liu W., Ashuri B.* Discovering worst fire scenarios in subway stations: A simulation approach // *Automation in Construction*. 2019. V. 99. P. 183–196.
17. *Zhang Y., Zhou C., Xie H., Zhang Y.* Structure Optimization and Flame Barrier Performance Evaluation of Barrier Explosion-Proof Materials Based on FLACS // *Chemistry Select*. 2020. V. 5(16). P. 4947–4960.
18. *Prusakov V.A., Gravit M.V., Timofeev N.S., Simonenko Ya.B., Gutorov K.V., Shevchenko A.M.K.S.* Fire retardant coating for expansion and linear joints in buildings. *Pozharovzryvobezопасnost // Fire and Explosion Safety*. 2018. V. 27. № 2–3. P. 45–56 (in Russian).
19. Официальный сайт Batis company. Режим доступа: <http://batis.ru/>
20. Моделирование деформационного шва в ПК ELCUT. Режим доступа: [https://elcut.ru/advanced/building\\_joint\\_firestop\\_r.htm](https://elcut.ru/advanced/building_joint_firestop_r.htm)

---

---

## ДЕКОМПОЗИЦИЯ ГИББСИТА ИЗ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В НИЗКОИНТЕНСИВНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЯХ

© 2023 г. Д. В. Зарембо<sup>1</sup>, А. А. Колесников<sup>1</sup>, В. И. Зарембо<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: zarembo@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

Приводятся результаты лабораторных исследований практического приложения безреагентного метода тензоимпульсной регуляции в промышленном способе получения гиббсита из алюминатных растворов по методу Байера. При декомпозиции в регулятивных режимах размер и однородность кристаллов возрастает, наблюдается увеличение скоростей растворения затравки и кристаллизации гиббсита. Даны количественные характеристики степени превращений и определены параметры кристаллов гиббсита, полученного традиционным способом и в разных режимах регуляции. Описываются результаты рентгенофазового исследования и гранулометрического анализа изображений, полученных на растровом электронном микроскопе.

**Ключевые слова:** кристаллизация, гиббсит, кинетика, тензоимпульсная регуляция, гранулометрия, дисперсионный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132665122600492, **EDN:** CGHCBA

### ВВЕДЕНИЕ

Управление энергоемкими физико-химическими процессами с целью получения продуктов и материалов с заданными свойствами и гомогенным распределением свойств по объему и минимизации энергозатрат всегда было и остается актуальной задачей любого технологического процесса, тем более где протекают многостадийные термически активируемые процессы, сопровождающиеся массовым сбросом или поглощением энергии. Оксиды и гидроксиды алюминия широко используются в производстве глинозема и алюминия. В современных исследованиях уделяется большое внимание разработке новых методов получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия, что позволяет расширять существующие и открывать новые области применения данных материалов [1–5].

Описываемая в работе регуляция осуществляется подачей в систему внешней регуляционной последовательности слабых (низкоинтенсивных) импульсов акустического давления с тактовой частотой ( $f$ ) от сотен до тысяч килогерц, на фоне которой неравновесные процессы обретают пространственно-временную упорядоченность [6]. Уже более двух десятилетий нами исследуются и обобщаются проявления такого воздействия на конденсированные среды, претерпевающие фазовые и химические превращения. Здесь и кинетическая и фазово-переходная память реакционных сред, и высокая скорость неравновесных физических и химических процессов, и однородность свойств их продуктов (кристаллизация из расплавов и растворов, твердение мине-

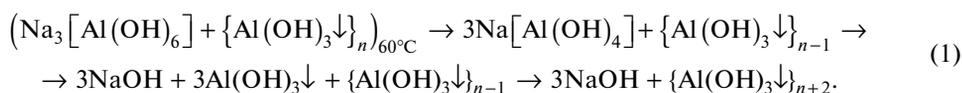
ральных вяжущих и композитов на их основе, получение гальванических покрытий и др. [7]). На основании этих наблюдений и в рамках теории “переходного комплекса” построена теоретическая основа используемого метода фоновой акустической регуляции [8]. В отличие от методов сонохимии, где применяют мощный директивный ультразвук [9], предлагаемый способ является низкоэнергетическим воздействием на процессы, что мы подчеркнули в его названии – тензоимпульсная регуляция (ТИР).

Поскольку процессы декомпозиции гиббсита из водных алюминатных растворов давно известны и хорошо регламентированы технологами [10], мы не будем останавливаться на представлении и анализе тех или иных вещественных моделей отдельных стадий этого совокупно сложного фазового превращения. Материал этой статьи направлен на продвижение в прикладную область именно метода безреагентного низкоэнергетического вмешательства в физические и химические превращения в конденсированных системах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для отработки и сравнения спонтанной и регулятивной процедур получения кристаллического гиббсита был использован классический процесс К.И. Байера по стандартной методике. В реактор для кристаллизации объемом 300 мл цилиндрической формы из нержавеющей стали с маточным раствором, состоящим из 120 мл дистиллированной воды и 80 мл концентрированного алюминатного раствора, пересыщенного натриевой щелочью против стехиометрического по  $\text{NaAlO}_2$  на 60% (в пересчете на компоненты  $\text{Na}_2\text{O}$ : 283.0 г/л,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 291.0 г/л), загружалась затравка гиббсита массой 21.5 г в виде поликристаллических конгломератов. Форма, размер конгломератов и их составляющих кристаллов представлены на фотограммах (рис. 1), полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Средний размер конгломератов ( $D$ ) равен 46 мкм. Средний размер отдельных кристаллов ( $d$ ) составляет 6.2 мкм. Кристаллы имеют кубическую, гексагональную и квазисферическую форму, встречаются друзы.

Реактор с пропеллерной мешалкой помещался в водяной термостат, где при температуре  $(60.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  за время 7 ч происходила частичная декомпозиция раствора (изменение состава) с формированием кристаллического осадка гидроксида алюминия. По одной из наиболее правдоподобных версий этого превращения затравка гиббсита играет здесь жертвенную роль, растворяясь в избытке щелочи, тем самым пересыщая реакционную систему комплексами  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , что в итоге приводит к распаду раствора с выпадением осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ :



Как видно из химических уравнений вещественного баланса, образующийся в результате распада алюминатного раствора гидроксид алюминия находится в контакте с горячим щелочным раствором, и пока алюминиевый продукт не обрел достаточной кристаллической стойкости, едкий натр оказывает свое тормозящее действие на кинетику выхода целевого продукта. На некоторых производствах глинозема применяют метод “мягкого” подкисления раствора, барботируя в него  $\text{CO}_2\uparrow$  [10], что повышает выход целевого продукта. Но введение лишнего реагента усложняет технологию и сказывается на чистоте осадка.

Технологическая схема режима ТИР практически не искажает штатные условия проведения декомпозиции алюминатного раствора, поэтому мы использовали идентичное оборудование во всех экспериментах с тем различием, что сигнал ТИР от генератора импульсов тока подавался на реактор с раствором алюмината посредством акустического волновода [8].

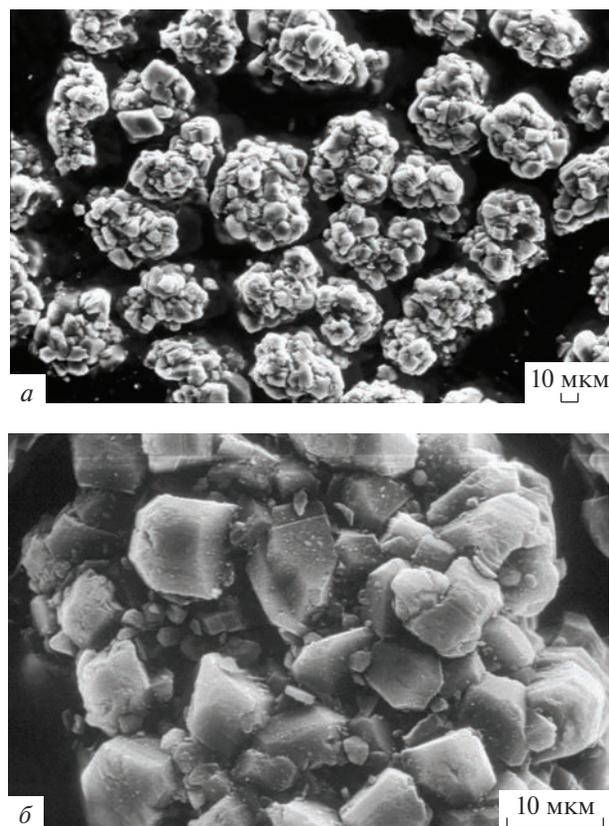


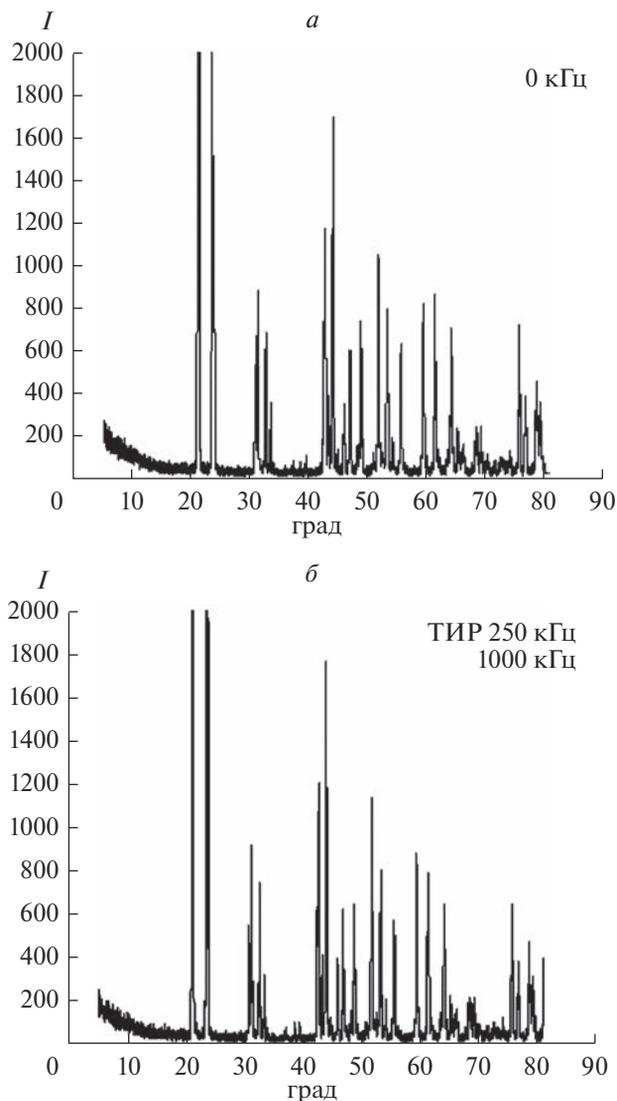
Рис. 1. Затравка гиббсита: на фотограммах полностью конгломерированная структура.

Через 7 ч реактор извлекался из термостата, охлаждался до комнатной температуры (~1 ч). Раствор с твердым продуктом подвергался ультратонкому вакуумному фильтрованию, после чего промытый фильтр с осадком помещался в сушильный шкаф, где доводился при температуре 120°C до постоянного веса и далее взвешивался на электронных весах с метрологической достоверностью 0.01 г. Спонтанный и регулятивные режимы исследований повторялись три раза.

Качественный анализ состава твердого продукта декомпозиции алюминатного раствора сочетал рентгеноспектральный анализ атомов с помощью микроанализатора энергодисперсионного типа Link 860 (комп. Link, Англия) и рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием дифрактометра “Geigerflex” – D/max-RC (корп. Rigaku, Япония).

Элементное исследование состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа (РМА), который основан на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. Чувствительность метода на используемом приборе составляет ~0.1 мас. %. Таким способом в осадке были идентифицированы атомы Al и O.

Рентгенофазовый анализ основан на регистрации дифракционных спектров отражения от фазовых структур в составе образца и идентификации их по соответствующему каталогу. Аморфная составляющая не регистрируется. Отражения с большой



**Рис. 2.** Рентгенограммы продуктов декомпозиции гиббсита: *а* – штатный режим синтеза, *б* – ГИР 250 и 1000 кГц.

шириной пиков могут соответствовать различным изоструктурным фазам с близкими параметрами решетки. Метрологическая достоверность РФА ~ 5 мас. % при наличии данных РМА. РФА порошков не требует особой пробоподготовки. Результаты анализа образцов кристаллов, полученных в штатном (спонтанном) режиме и в условиях ГИР при 250 и 1000 кГц, представлены на рис. 2.

Программное сопоставление рентгенограмм совместно с данными РМА не выявило различий в положении и амплитудах рефлексов – свидетельство об идентичности продуктов кристаллизации, а характерный вид спектров однозначно указывает на структуру гиббсита. Единственная особенность всех рентгенограмм – небольшая

**Таблица 1.** Сравнительные количественные результаты экспериментов по синтезу гиббсита

Частота ТИР $f$ , кГц	Масса затравки $m_0$ , г	Масса осадка $\langle m_s \rangle_f$ , г	$\langle \xi \rangle_f$	Надежность $\alpha$	Погрешность $\Delta \xi$	Доверительный интервал $(\xi_{\min}, \xi_{\max})_f$	Эффективность ТИР $\langle \eta \rangle_f / \langle \eta \rangle_0$ , %
0	21.5	37.4	1.74	0.95	0.13	$(1.6, 1.9)_0$	—
250		41.4	1.92		0.15	$(1.8, 2.1)_{250}$	25
1000		38.3	1.78		0.15	$(1.6, 1.9)_{1000}$	5.5

группа одинаковых пиков в сегменте 35–40 угл. град., некой примеси, количественно не превышающей 1%, однозначно идентифицировать которую не удалось. Возможно, это натриевые примеси (в [10] отмечается, что природный и синтетический гиббсит всегда содержат 0.2–0.3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , и что промывание разбавленной или даже концентрированной соляной кислотой не приводит к снижению содержания натрия). В любом случае эта примесь имеет вещественную природу и не имеет отношения к ТИР.

Для определения кинетических характеристик процесса кристаллизации определяли совокупную массу продукта, выделившегося за 7 ч, поскольку кристаллическая затравка частично подвергалась механохимической деструкции и растворению, и отделить продукт распада компонентов маточного раствора от затравки не представлялось возможным. К тому же, как мы убедились по результатам РФА, составы, как затравки, так и нового осадка неразличимы. Наиболее простым и логичным представлялось оценивать эффективность используемой технологии синтеза гиббсита во всех режимах (ТИР на тактовой частоте  $f$ ) как отношение конечной усредненной по результатам испытаний массы осадка  $\langle m_s \rangle_f$  к массе затравки  $m_0$ :

$$\langle \xi \rangle_f = \frac{\langle m_s \rangle_f}{m_0} = 1 + \frac{\langle \Delta m_s \rangle_f}{m_0} = 1 + \langle \eta \rangle_f, \quad (2)$$

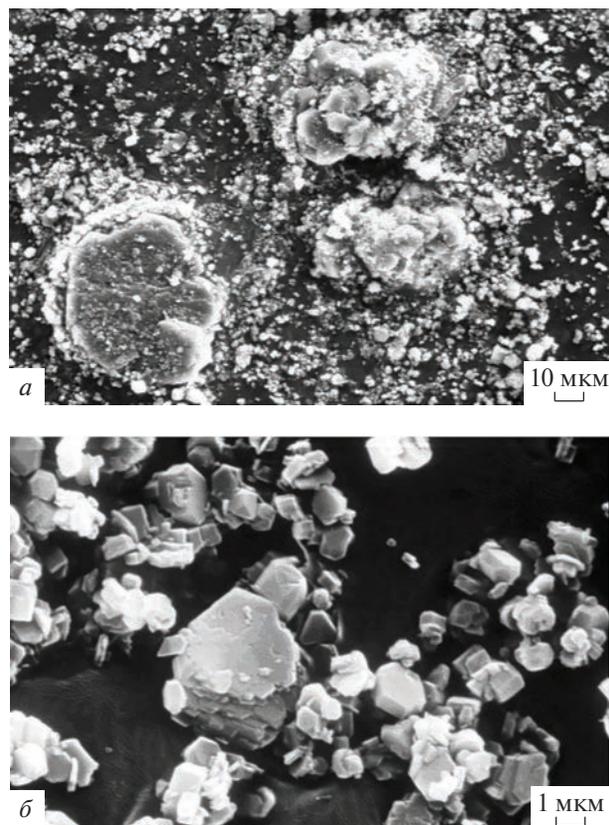
где  $\langle \Delta m_s \rangle$  – “привес” массы гиббсита, а  $\langle \eta \rangle_f$  – технологический параметр эффективности использования затравки на частоте регуляции  $f$ .

Малая выборка опытных данных требует, задавшись надежностью  $\alpha$ , воспользоваться эмпирическим стандартом  $\Delta \xi$  распределения погрешностей Стьюдента. Сравнение экспериментальных данных, представленных в табл. 1, свидетельствуют о не одинаковом, но воспроизводимом превышении выхода гиббсита во всех экспериментах по регуляции синтеза  $\langle \xi \rangle_f$  против спонтанного.

Необходимо отметить пересечение всех доверительных интервалов и даже практическое поглощение такового  $(1.61, 1.87)_0$  более широким  $(1.63, 1.93)_{1000}$ . Это свидетельствует о технологически значимом эффекте высокой производительности ТИР в области частот регуляции 200–500 кГц, который с целью оптимизации следует эмпирически “проходить” не так грубо, варьируя частоту  $f$  с шагом  $\sim 50$  кГц.

В рассматриваемой технологии синтеза гиббсита на затравке процессы кристаллизации и растворения не разделимы. Эти процессы протекают с различной химической кинетикой и кинематикой массопереноса, поэтому нельзя ожидать для них общего максимума эффективности ТИР. Так что придется искать компромисс в “тонкой настройке” параметров регуляции.

Характер детализации состава порошков (габитуса) существенно зависит от режимов и способов диспергирования. Наиболее корректным для определения размеров частиц и статистических характеристик порошков представляется подход с использованием компьютерного программного анализа, при котором аналитическое “диспергирование” агрегатов (конгломератов) осуществляется с помощью специальных компьютерных математических оболочек (*ad hoc*) обработки изображений, полученных



**Рис. 3.** Фотограммы порошка гиббсита, полученного в штатном режиме синтеза, при 600-кратном (а) и 6000-кратном (б) увеличении.

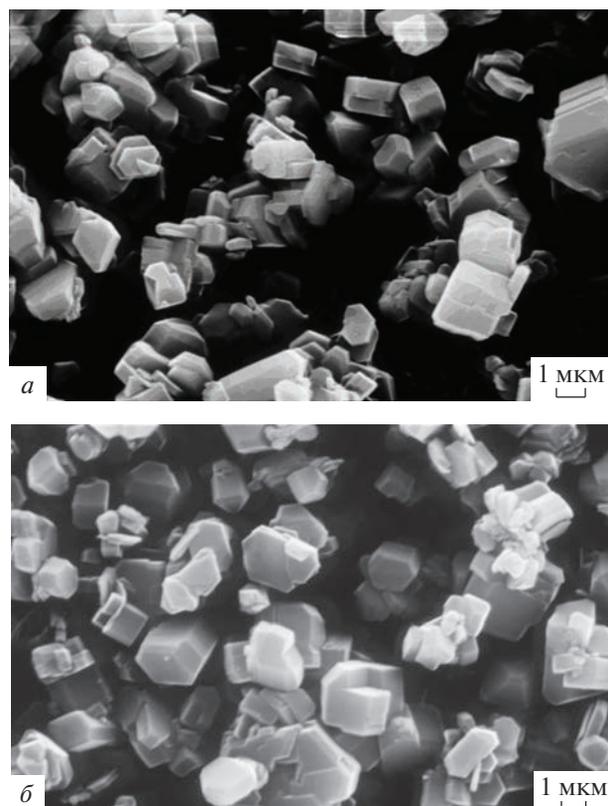
при оцифровке РЭМ-снимков, на которых хорошо различимы отдельные частицы и агрегаты.

Инструментально для целей визуального и дисперсионного анализа порошковой фракции продуктов синтеза гиббсита использовался растровый электронный микроскоп. Результаты визуального сравнения РЭМ-фотограмм препаратов порошков гиббсита, синтезированного в различных режимах (спонтанном и ТИР), приведены на рис. 3–5.

Из рис. 3 видно, что для гиббсита, полученного в штатном режиме, характерна явная неоднородность частиц по размерам и форме. Наряду с дисперсной фракцией присутствуют друзы и конгломераты со средним размером 57 мкм, а средний размер отдельных кристаллов составляет 1.1 мкм. Это свидетельствует о стохастичной поверхностной нуклеации в процессе синтеза гиббсита.

ТИР-синтез даже при визуальной оценке фотограмм показывает свободный от тонкодисперсной крошки однородный продукт (рис. 4).

Средний размер кристаллов при частоте ТИР 250 кГц составляет 1.5 мкм, а при 1000 кГц – 2.3 мкм. Дисперсная фракция кристаллов, полученных в режиме ТИР 1000 кГц, не содержит конгломератов и выраженных крупных включений. Это свидетельствует о подавлении формирования спорадически возникающих на кристаллических дефектах зародышей гиббсита.



**Рис. 4.** Фотограммы кристаллов гиббсита, полученного при частоте ТИР 250 (а) и 1000 кГц (б), при 6000-кратном увеличении.

Полученные результаты позволили провести статистическую обработку геометрических параметров частиц порошков гиббсита, сформированного в различных режимах синтеза. Суть пробоподготовки для компьютерной гранулометрии образцов была таковой: малая порция порошка наносилась на полированную антистатическую подложку, которая подвергалась низкочастотному вибрационному воздействию. В результате порошок распределялся на подложке монослоем, который в дальнейшем контактно переносился на липкое лаковое покрытие стандартного столика РЭМ. Закрепленный таким способом препарат покрывался на установке катодного напыления JFC-1100 (комп. JEOL, Япония) тонким проводящим золотым слоем (~10 нм) для предотвращения электризации порошка и улучшения контраста изображения препарата.

После обработки результатов прямых метрологических измерений с помощью РЭМ были сформированы три группы массивов данных  $N_n$  представляющих случайные выборки замеров поперечников кристаллов, отфильтрованных после спонтанного ( $N_1$ ) и регулятивных ( $N_2$  – ТИР 250 кГц и  $N_3$  – ТИР 1000 кГц) режимов синтеза. Далее была проведена стандартная статистическая обработка этих массивов с вычислением дискретных функций плотности вероятности  $p_n [d_i \leq x < d_{i+1}]$  принадлежности среднего поперечника кристалла полусегменту  $[d_i \leq x < d_{i+1}]$ , где  $x$  – текущая линейная координата на оси поперечников  $d$ , а  $d_{i+1} = d_i + \Delta d$  – дискретные значения разме-

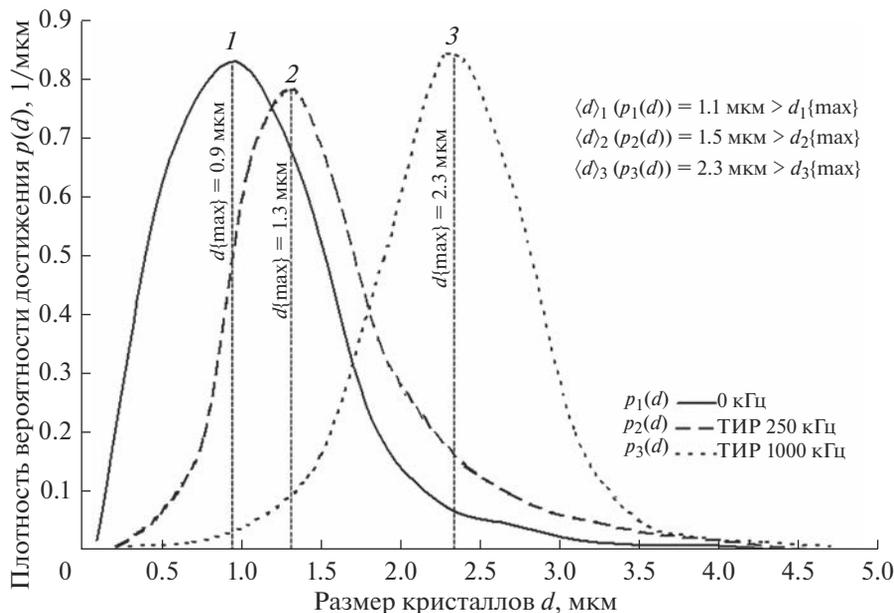


Рис. 5. Плотности распределения  $p(d)$  кристаллов гиббсита в порошке по размерам  $d$  для спонтанного (1) и регулятивных (2 – ТИР 250 и 3 – ТИР 1000 кГц) режимов синтеза.

ров кристаллов на концах сегмента дискретизации  $\Delta d = 0.1$  мкм, а подстрочный индекс  $0 \leq i < N_n - 1$ ,  $N_i[d_i]$  – подсчитанное число кристаллов размера  $[d_i]$ :

$$p_n[d_i \leq x < d_{i+1}] = \frac{N_i[d_i]}{N_n \Delta d} \equiv \frac{N_i[d_i \leq x < d_{i+1}]}{N_n \Delta d}. \quad (3)$$

По результатам расчетов по (3) построены параболически аппроксимированные гистограммы (рис. 5) для всех трех статистических массивов с вычислением средних размеров  $\langle d \rangle_n$  частиц для каждого массива как математического ожидания  $x$  по формуле (4):

$$\langle d \rangle_n = \sum_i x p_n[d_i \leq x < d_{i+1}]. \quad (4)$$

Для оценки характера симметрии функций плотностей вероятности (3) подсчитаны наиболее вероятные значения размеров  $d_n\{\text{max}\}$  частиц порошков гиббсита, что соответствует координатам максимумов графиков (рис. 5):

$$\left\{ \frac{d}{dx} \left[ p_n(x=d) \approx \lim_{\delta x \rightarrow \infty} \left( \frac{\delta N}{N_n \delta x} \right) \right] = 0 \right\} \rightarrow d_n\{\text{max}\}.$$

Сводные данные расчетов по формулам (4) и (5) также приводятся на рис. 5.

Для всех режимов характерны кривые с малым вероятным средним размером частиц и сравнительно широким основанием с подозрением на мультимодальность в области крупных кристаллов. Заметна существенная асимметрия “основания” кривой распределения: большой разброс сравнительно редко встречающихся кристаллов более 2 мкм. Анализ гистограмм количественно подтверждают сделанные нами ранее оценки визуального анализа.

Вторая кривая распределения мало отличается от первой по среднему и экстремальному параметрам, и в правой части основания они весьма похожи по форме, но для второй кривой характерен более узкий максимум, и мелкой фракции, которой так богат спонтанно синтезированный гиббсит, здесь значительно меньше.

Гиббсит, полученный при ТИР 1000 кГц, показывает почти симметричную относительно медианы ( $\langle d \rangle_3 = d_3\{\max\} = 2.3$  мкм) форму функции  $p_3(d)$ , что более чем вдвое превышает таковые для штатного режима. А область максимума для первой кривой (~1 мкм) почти 30-кратно превосходит плотность вероятности третьей. То есть, в режиме ТИР 1000 кГц мы синтезируем однородную крупнозернистую фракцию, легко отделяемую от маточного раствора фильтрованием, что перспективно для получения композиционных материалов на основе бемита, диаспора и разновидностей оксида алюминия [4, 5]. Вывод, сделанный нами ранее о компромиссном варианте поиска частотного оптимума эффективности ТИР синтеза гиббсита, подкрепляется результатами визуального и статистического анализа.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессах растворения и кристаллизации происходят флуктуации управляющих параметров, меняется число и вид межмолекулярных связей, то есть имеются все необходимые условия для образования стохастических вихревых диссипативных структур автогенераторного типа [6] и возможности их регуляции внешними слабыми синхронными сигналами [11, 12]. Согласованное поведение вихревых диссипативных структур возникает как отклик на шумовые периодические входные сигналы. При этом подавляются некоторые колебательно-вращательные моды, сокращаются пути фазовых траекторий в пространстве, а это уменьшение числа степеней свободы в динамике системы и, в конечном счете, увеличение скорости процесса. Приведенные результаты подтверждают, что действие слабых акустических полей на процесс декомпозиции гиббсита из алюминатных растворов приводит к существенному изменению кинетики процесса. Эффективность синхронизации зависит от частоты внешнего шумового сигнала и имеет экстремальный характер.

В существующих на сегодняшний день технологиях производства оксида алюминия по методу Байера кристаллизация гиббсита длится 50–120 ч, поскольку технологические линии имеют разное аппаратное оформление и способы перемешивания. То, что кристаллизаторы огромны, не вызывает сомнения. Наша практика показала, что ТИР технология не боится эффекта масштабирования. Однако сложность исследованного совокупного процесса требует эмпирической корректировки по месту конкретного производства.

Технология ТИР практически неэнергозатратна, но ее применение в производстве гиббсита позволит существенно снизить энергоресурсы, тем самым уменьшить экологическую опасность химического предприятия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование тензоимпульсной регуляции кристаллизации гиббсита из алюминатных водных растворов с добавлением кристаллической затравки продукта показало при двух 4-кратно различающихся частотах воспроизводимый эффект увеличения скорости процесса синтеза целевого компонента. В низкоинтенсивном акустическом поле частотой 1000 кГц степень превращения гиббсита увеличивается на 25%. Гранулометрия частиц порошков гиббсита выявила существенное параметрическое улучшение качества кристаллов по однородности, форме и размерам, полученных в акустических полях. Инструментальный анализ элементного и структурного спектров

полученного осадка показал идентичность атомного состава и структурных параметров гиббсита, полученного в штатном и ТИР режимах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danilevich V.V., Isupova L.A., Danilova I.G.* Characteristics optimization of activated alumina desiccants based on product of a centrifugal thermal activation of gibbsite // *Russian J. Applied Chemistry*. 2016. V. 89. № 3. P. 343–353.
2. *Sweegers C., Coninck H.C., Meekes H.* Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solution / and etc. // *J. Crystal Growth*. 2001. V. 233. № 3. P. 567–582.
3. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Семенов Е.А., Лучков И.В.* Термодинамические свойства и роль воды в дисперсных оксидах в процессе превращения прекурсора-бемит на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах // *Журн. физической химии*. 2015. Т. 89. № 4. С. 605–610.
4. *Panasjuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A., Ararova A.A., Belan V.N., Danchevskaya M.N.* A new method for producing nanosized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. № 10. P. 534–539.
5. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.* Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита // *Журн. неорг. хим.* 2020. Т. 65. № 10. С. 1325–1330.
6. *Дыкман М.И., Макклиток П.В.Е., Маннелла Р., Стоке Н.* Стохастический резонанс при линейном и нелинейном отклике бистабильной системы на периодическое поле // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 52. № 3. С. 780–782.
7. *Зарембо В.И., Зарембо Д.В.* Проявления стохастического резонанса в литейно-металлургических технологиях // *Литейщик России*. 2018. № 10. С. 22–25.
8. *Зарембо В.И., Колесников А.А.* Фоновое резонансно-акустическое управление гетерофазными процессами // *ТОХТ*. 2006. Т. 40. № 5. С. 520–532.
9. *Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.* Использование ультразвуковой обработки для получения сорбента на основе соединений цинка и гиббсита // *Журн. прикладной химии*. 2015. Т. 88. № 6. С. 912–918.
10. *Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф.* Активный оксид алюминия // *СПб.: Изд-во ООО “Менделеев”*, 2014. 76 с.
11. *Коверда В.П., Скоков В.Н.* Взаимодействующие фазовые переходы под действием периодического возмущения // *Доклады академии наук*. 2014. Т. 457. № 1. С. 32–36.
12. *Скоков В.Н., Виноградов А.В., Решетников А.В., Коверда В.П.* Стохастический резонанс в кризисном режиме кипения при периодическом тепловыделении // *Теплофизика высоких температур*. 2016. Т. 54. № 3. С. 366–370.

---

---

## РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. А. С. Брыков<sup>1</sup>, С. В. Мякин<sup>1, \*</sup>, М. М. Сычев<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский проспект, д. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

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

\*e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 15.09.2022 г.

Изучено влияние электронно-лучевой и термической обработки (ТО) кремнеземсодержащих заполнителей минеральных добавок на интенсивность протекания щелочно-силикатных реакций с их участием, представляющих опасность для бетонных конструкций. Установлено, что нагрев до температуры 900°C и электронно-лучевой обработки песка, не содержащего включений, реакционноспособных по отношению к щелочным компонентам, приводят к значительному увеличению реакционной способности цементно-песчаных растворов смесей, возрастающей с увеличением поглощенной дозы, и соответствующему повышению содержания кислотных гидроксильных групп на поверхности песка. В случае песка, содержащего реакционноспособные включения халцедона, электронно-лучевая обработка приводит к росту реакционной способности, а термическая – к ее снижению. Обработка минеральных добавок микрокремнезема и метакаолина, способных к ингибированию щелочно-силикатных реакций, приводит к усилению их ингибирующего действия. Полученные результаты перспективны для моделирования процессов расширения бетонов в результате щелочно-силикатных реакций и повышения их стойкости к разрушению в щелочных средах.

**Ключевые слова:** портландцемент, щелочно-силикатные реакции, пуццолановые добавки, халцедон, метакаолин, электронно-лучевая обработка, термическая обработка, поверхность, функциональные группы

DOI: 10.31857/S0132665121100279, EDN: CETVGJ

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в мелких и крупных заполнителях цементных растворов и бетонов могут содержаться минеральные включения (например, халцедон или вулканическое стекло), образующие со щелочными соединениями поровой жидкости расширяющийся щелоче-силикатный гидрогель. Следствием подобных деструктивных реакций являются объемные деформации бетонных конструкций, приводящие к появлению трещин и в конечном итоге – к разрушению [1]. Поэтому содержание реакционноспособных включений в заполнителях не должно превышать значений, указанных в [2].

Применение в составе бетонов кремнеземсодержащих и алюмосиликатных минеральных добавок – метакаолина, микрокремнезема, золы-унос и других – позволяет

повысить устойчивость портландцементных растворов и бетонов к некоторым видам коррозии, в том числе к воздействию щелочей, и тем самым повысить долговечность [3]. Исследованию причин, лежащих в основе способности минеральных добавок подавлять деструктивные щелоче-силикатные реакции (ЩСР), посвящено большое количество публикаций, в частности [4–7]. Эффективность действия минеральных добавок в значительной степени зависит от их фазово-минералогического состава, структуры и дисперсности. Некоторые из этих веществ (например, метакаолин) являются целевыми продуктами. В связи с этим актуальной является задача оптимизации технологических параметров промышленного производства указанных добавок с целью обеспечения их максимальной эффективности в составе цементных композиций. Кроме того, в состав бетонов вводят ряд добавок, представляющих собой отходы промышленных производств, эффективность применения которых определяется сочетанием достигаемого технического эффекта с экономической целесообразностью и решением экологических задач.

В связи с тем, что активность заполнителей по отношению к щелочным соединениям и способность минеральных добавок подавлять деструктивное действие щелочей определяются составом и структурой заполнителей и добавок, практический и научный интерес может представлять вопрос о влиянии термических и физико-химических воздействий на последующее поведение этих материалов в составе растворов и бетонов. В частности, данное исследование может иметь отношение к ответу на вопрос, существуют ли дополнительные возможности повышения эффективности минеральных добавок, производимых промышленностью в качестве целевых или побочных продуктов.

Цель работы заключается в исследовании влияния электронно-лучевой и термической обработки на активность кремнеземсодержащих заполнителей и минеральных добавок по отношению к щелоче-силикатным реакциям в портландцементных растворах в условиях ускоренных испытаний по методу растворных балочек (ГОСТ 8269.0). Известные примеры успешного использования электронно-лучевой обработки в целях совершенствования свойств и характеристик материалов различной природы, например, [8, 9], могут служить обоснованием для попытки применить этот метод к рассматриваемым в данной статье объектам.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие материалы:

1. Портландцемент СЕМ 1 42.5 R (Warta); фазовый состав по данным петрографического анализа, мас. %: алит 52–53, белит 17–18, промежуточная фаза 20–22, гипс 4–5, карбонат кальция (3–10 мкм) 4–5, CaO (Ca(OH)<sub>2</sub>) 1–2;

2. Заполнители – строительные пески, один из которых не содержит высокорреакционноспособных включений SiO<sub>2</sub> (песок 1), а второй содержит халцедон, реакционноспособный по отношению к щелочам (песок 2). Промытые и высушенные при 105°C пески рассеяли на стандартном наборе сит и полученные фракции смешали в следующих пропорциях, мас. %: 1.25–2.5 мм 27.5; 0.63–1.25 мм 27.5; 0.315–0.63 мм 27.5; 0.16–0.315 мм 17.5.

По данным фазово-минералогического анализа, после фракционной подготовки песок 1 на 60–65% представлен зернами кварца; ~30–35% приходится на зерна кварц-полевошпатовой породы, состоящей из сильно измененных полевых шпатов, кварца, биотита и роговой обманки; ~5% приходится на долю отдельных зерен плагиоклаза. Песок 2 представлен кварцем (~50%), кварц-полевошпатовой породой (~25%), минералами группы карбонатов (~11%), халцедоном (~7%), рудными минералами (~7%).

Минеральные добавки:

бразильский метакаолин (торговая марка Centrlit NC, MC Баухеми); основная фаза метакаолина представлена изотропными агрегатами размерами до 35–50 мкм. Примесные компоненты: кварц, полевые шпаты, аморфный SiO<sub>2</sub>, железистые фазы;

микрокремнезем уплотненный МКУ-85 (Новокузнецкий завод ферросплавов); содержание SiO<sub>2</sub> – 94.6 мас. %; удельная поверхность – 15 м<sup>2</sup>/г. Представлен агрегатами аморфного SiO<sub>2</sub> размерами от 20 до 250 мкм, преимущественно 25–80 мкм;

пластифицирующая добавка – гиперпластификатор Melflux 2651 F.

Образцы заполнителей и минеральных добавок подвергали электронно-лучевой обработке (ЭЛО) с применением плазменных разрядов с использованием резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В при энергии электронов 900 кэВ, токе 1 мА и значениях поглощенной дозы 100, 300, 600 кГр. Образцы обрабатывали в слое толщиной ~1 мм в плотно закрытых полиэтиленовых пакетах, перемещаемых под потоком электронов на совершающем возвратно-поступательные движения столе. Поглощенную дозу задавали в соответствии с предварительной калибровкой по числу перемещений стола с заданной скоростью и контролировали методом пленочной дозиметрии, основанным на зависимости прозрачности определенных веществ от поглощенной дозы, с использованием стандартизованных детекторов из материала ЦДП-Ф2 (сополимер с феназиновым красителем по ТУ 2379-006-1327/76-00).

Содержание функциональных групп на поверхности исследуемых материалов определяли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [10–12]. В ходе эксперимента с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) измеряли значения оптической плотности исходного водного раствора индикатора заданной концентрации ( $D_0$ ), аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор ( $D_1$ ), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора ( $D_2$ ).

Содержание групп с соответствующим значением  $pK_a$  рассчитывали по формуле

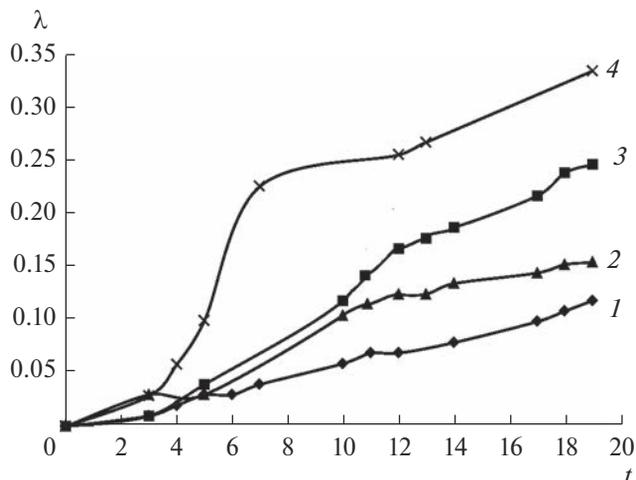
$$q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| C_{\text{ind}} V_{\text{ind}} / D_0,$$

где  $C_{\text{ind}}$  – концентрация индикатора в растворе,  $V_{\text{ind}}$  – объем раствора индикатора, взятый для анализа,  $m_1$  и  $m_2$  – массы соответствующих навесок; знак “+” соответствует разнонаправленному, а “–” – однонаправленному изменению  $D_1$  и  $D_2$  относительно  $D_0$ .

Далее были приготовлены цементно-песчаные растворные смеси с применением песков 1 и 2 в необлученном состоянии (контрольные образцы) и после электронно-лучевой обработки при различных дозах облучения. Соотношение песка и цемента в смесях соответствовало 2.25 : 1 (по массе), значение водо-твердого отношения (В/Т) – 0.125.

Аналогичным образом были приготовлены цементно-песчаные растворные смеси с добавками микрокремнезема и метакаолина (в исходном состоянии и после электронно-лучевой обработки), замещающими 10 мас. % цемента. В качестве заполнителя в растворных смесях с минеральными добавками использовали реакционноспособный песок 2 с халцедоном. Поскольку введение добавок приводило к снижению подвижности растворной смеси, в смесь вместе с водой затворения вводили гиперпластификатор Melflux 2651F в количестве 0.1–0.15% от массы цемента.

Приготовленные растворные смеси были заложены в формы-балочки 20 × 20 × 100 мм. После хранения 1 сут в условиях 100%-ой влажности при 20°C образцы извлекли из форм, выдержали 1 сут в воде при 80°C, после чего произвели измерение длины образцов, предварительно охладив их в закрытой емкости до 20°C. Далее образцы хранили в



**Рис. 1.** Изменение относительного расширения  $\lambda$  (%) с течением времени  $t$  (сут) для цементно-песчаных растворов смесей на основе песка  $I$  в необработанном состоянии ( $I$ ) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 ( $2$ ), 300 ( $3$ ) и 600 кГр ( $4$ ).

1 М растворе NaOH при 80°C, ежедневно производя измерения удлинения образцов на протяжении 20 сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

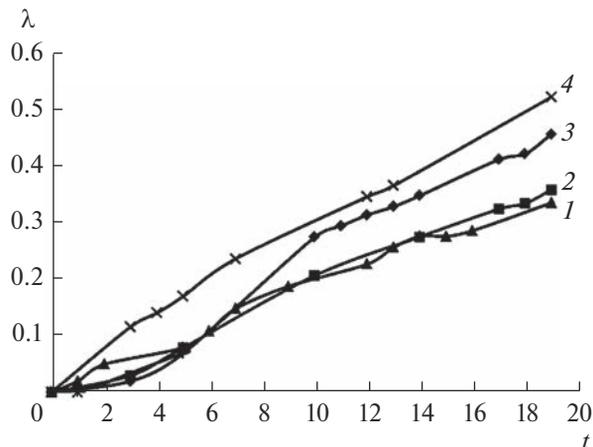
На рис. 1 показаны кривые расширения цементно-песчаных растворов на основе песка  $I$  (без облучения и облученного электронами при различных дозировках).

Полученные данные показывают, что расширение образца на необлученном песке к возрасту 14 сут не превышает критического значения (0.1%), что, в соответствии с [2], позволяет относить этот песок к нереакционноспособному виду заполнителей. Электронно-лучевая обработка песка привела к существенному увеличению расширения для соответствующих цементно-песчаных растворов, возрастающему с увеличением дозы облучения. После облучения при наиболее высокой дозе 600 кГр песок обеспечивает такое расширение раствора, которое уже на ранних этапах испытаний в несколько раз превосходит расширение контрольного образца. Таким образом, облучение песка, изначально являющегося неактивным по отношению к действию щелочей, приводит к тому, что он становится реакционноспособным.

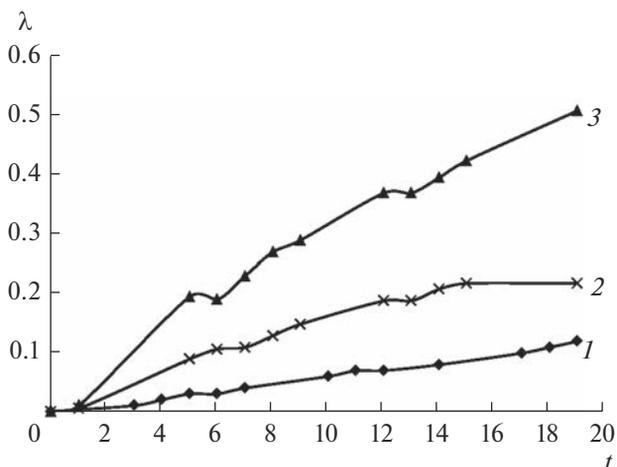
На рис. 2 представлены результаты аналогичных испытаний цементно-песчаных растворов на песке  $2$ , содержащем реакционноспособные включения халцедона.

Использование данного песка даже без ЭЛО вызывает значительное расширение цементно-песчаных образцов в щелочной среде, через 14 сут хранения в 1 М растворе NaOH составившее порядка 0.3%, в то время как электронно-лучевая обработка песка  $2$  усиливает данный эффект (до порядка 0.55%), особенно при высоких значениях дозы.

Полученные результаты были сопоставлены с эффектом, достигаемым при использовании традиционного подхода к активации аналогичных материалов, основанного на высокотемпературной обработке, вызывающей полиморфные превращения кремнезема. Термическую обработку (ТО) исследуемых образцов песка осуществляли в тиглях в муфельной печи при 900°C в течение 2 ч с последующим быстрым (при комнатной температуре в течение 30 мин после извлечения тиглей из печи) или медлен-



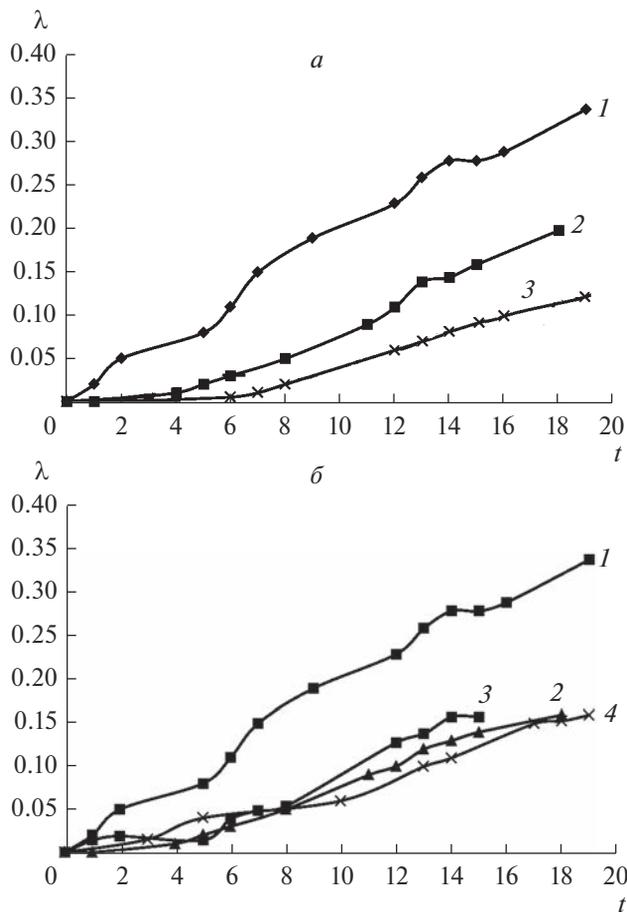
**Рис. 2.** Изменение относительного расширения  $\lambda$  (%) с течением времени  $t$  (сут) для цементно-песчаных растворов смесей на основе песка 2 в необработанном состоянии (1) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 (2), 300 (3) и 600 кГр (4).



**Рис. 3.** Изменение относительного расширения  $\lambda$  (%) с течением времени  $t$  (сут) для цементно-песчаных растворов смесей на основе песка 1 в необработанном состоянии (1) и подвергнутого нагреву до 900°C с последующим быстрым (2) и медленным (3) охлаждением.

ным (в течение суток в печи после ее выключения) охлаждением. Полученные результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что термообработка песка 1 приводит к появлению определенной реакционной способности данного материала, первоначально неактивного в отношении ЩСР, особенно в случае медленного охлаждения.

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что термическая или электронно-лучевая обработка неактивных в отношении ЩСР песков позволяет получать растворные смеси или заполнители для портландцемента, характеризующиеся зависимостью реакционной способности от условий обработки (нагревания/охлаждения,



**Рис. 4.** Изменение относительного расширения  $\lambda$  (%) с течением времени  $t$  (сут) для цементно-песчаных растворных смесей на основе песка 2, содержащего метакаолин (*a*) и микрокремнезем (*б*), в необработанном состоянии (*1*) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 (*2*), 300 (*3*) и 600 кГр (*4*).

облучения). Такие материалы могут применяться в составе цементных композиций для моделирования процессов расширения, вызываемых ЩСР. Кроме того, стойкость заполнителей в составе цементов к ЩСР может варьировать в результате определенных физико-химических воздействий в процессе эксплуатации.

Как видно из рис. 4*a*, ЭЛО метакаолина повышает его способность к подавлению щелочного расширения растворных смесей, содержащих песок 2. Это обусловлено тем, что метакаолин, представляющий собой продукт термического разложения и аморфизации каолина, подвергается дальнейшему разупорядочению первоначальной структуры под действием ЭЛО при поглощенной дозе до 100 кГр. Однако еще большее увеличение дозы, как следует из того же рисунка, не представляется целесообразным.

Аналогичная обработка была применена в отношении микрокремнезема, также используемого в качестве пуццолановой добавки, сравнимой с метакаолином в отношении подавления расширения цементных смесей в результате ЩСР. Как видно из рис. 4*б*, ЭЛО в некоторой степени усиливает ингибирующее действие данной добавки при дозах до 100 кГр, однако дальнейшее повышение поглощенной дозы является неэффектив-

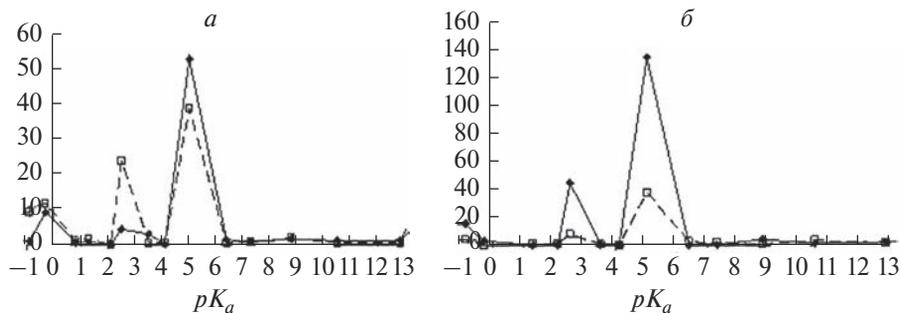


Рис. 5. Распределение центров адсорбции на поверхности песка *1* (а) и метакаолина (б) до (—) и после (---) ЭЛО при поглощенной дозе 300 кГр.

ным, по-видимому вследствие того, что микрокремнезем изначально имеет сильно разупорядоченную, аморфную структуру.

Наблюдаемые различия в изменении свойств исследуемых материалов под воздействием ускоренных электронов подтверждаются результатами исследования их поверхности, приведенными на рис. 5.

ЭЛО песка *1* приводит к увеличению содержания на его поверхности центров Бренстеда с  $pK_a$  около 2.5, соответствующих реакционноспособным гидроксильным группам (по-видимому за счет разрыва силоксановых связей и хемосорбции воды), что коррелирует с наблюдаемым ростом активности в отношении ЩСР. Напротив, поверхность метакаолина в исходном состоянии обогащена бренстедовскими центрами с  $pK_a$  2–5, в то время как ЭЛО приводит к резкому снижению их содержания (вероятно за счет удаления слабо связанных с поверхностью гидроксильных групп и дегидратации поверхности), соответствующему снижению активности в ЩСР и подавлению расширения цементных смесей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая и электронно-лучевая обработка кремнеземсодержащих заполнителей и минеральных добавок оказывает влияние на их химическую активность в щелочно-силикатных реакциях в цементно-песчаных растворных смесях и бетонах.

Подобно термической обработке при оптимальных параметрах, электронно-лучевая обработка строительного песка, не содержащего реакционноспособных по отношению к щелочной среде компонентов, превращает их в активные заполнители, реакционная способность которых возрастает с увеличением поглощенной дозы.

Для материалов, содержащих реакционноспособные компоненты (например, метакаолин), электронно-лучевая обработка способна усиливать их ингибирующее действие в отношении ЩСР.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены структурными превращениями в материалах, в особенности вызываемыми воздействием ускоренных электронов изменениями функционального состава поверхности, в частности повышением содержания активных центров на поверхности первоначально неактивных компонентов либо снижением поверхностной активности компонентов, первоначально содержащих реакционноспособные группы.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГЗ ИХС РАН, государственный регистрационный номер 1021050501062-1-1.4.3, номер проекта 0081-2022-0001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. Киев: Оранта, 2004. 301 с.
2. ГОСТ 8269.0. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний.
3. Брыков А.С. Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 31–37.
4. Swamy R.N. The alkali silica reaction in concrete // Blackie and Son Ltd. 1992. 336 p.
5. Duchesne J., Berube M.-A. The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at reaction mechanisms: Part 1. Concrete expansion and portlandite depletion // Cem. Concr. Res. 1994. V. 24. № 1. P. 73–82.
6. Chappex T., Scrivener K. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction // Cem. Concr. Res. 2012. V. 42. № 8. P. 1049–1054.
7. Thomas M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review // Cem. Concr. Res. 2011. V. 41. № 12. P. 1224–1231.
8. Puhova I.V., Rubtsov K.V., Kurzina I.A., Kazakov A.V., Medovnik A.V. Modification of polymer materials by electron beam treatment // Key Engineering Materials. 2016. V. 670. P. 118–125.
9. Abou Elmaaty T., Okubayashi S., Elsisi H., Abouelenin S. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review // J. Polym. Res. 2022. V. 29. P. 117.
10. Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Surface functional transformations in BaTiO<sub>3</sub>–CaSnO<sub>3</sub> ceramics in the course of milling // Ceramics International. 2013. V. 39. P. 6821–6826.
11. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
12. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017. 284 с.