

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»
И
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

10-13 октября 2022 г.

Екатеринбург • 2022

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»
и
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

10-13 октября 2022 г.

г. Екатеринбург
2022 год

УДК 544.2:544.3:546.05

Редакционная коллегия:

*М.В. Кузнецов, А.Н. Еняшин, Е.В. Поляков,
Т.А. Денисова, Е.А. Богданова, В.Л. Кожевников*

Рецензенты:

*член-корреспондент РАН, профессор В.Г. Бамбуров,
д.х.н. О.В. Бушкова, д.х.н. В.Н. Красильников*

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022» И XIV СИМПОЗИУМ «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». - материалы XII-й Всероссийской конференции/Екатеринбург. - ИХТТ УрО РАН. Издательство «ДжиЛайм» ООО - 2022. – 452 с.

Сборник трудов содержит представительную выборку результатов отечественных исследований последних лет в области химии твёрдого тела, синтеза и физикохимии функциональных материалов. Тематический круг рассмотренных вопросов включает химические проблемы материалов для получения и преобразования энергии, синтез неорганических функциональных материалов, методы моделирования свойств функциональных материалов. В сборнике отражены итоги традиционного XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» по направлениям: синтез и аттестация перспективных веществ и материалов; фазовые равновесия; приборы и техника термодинамических исследований. Приведённые материалы адресованы учёным – специалистам в области химии и наук о материалах, инженерам, аспирантам и студентам университетов химического профиля, инженерно-техническим работникам химико-металлургического, энергетического и ядерно-химического профиля.

*

Конференции по химии твёрдого тела ведут своё начало с декабря 1973 года - даты проведения конференции молодых учёных и специалистов СССР «Физика и химия твёрдого тела» в г.Свердловске (ныне г.Екатеринбурге). Настоящая конференция является 12-й по этому направлению и приурочена к 90-летию со дня основания Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук.

ISBN 978-5-905545-32-0

© ИХТТ УрО РАН
© М.В. Кузнецов

Программный комитет:

Альмяшева О.В., д.х.н. СПбГЭТУ "ЛЭТИ" (Санкт-Петербург)
Бамбуров В.Г., чл.-корр. РАН, ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Бушкова О.В., д.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Васильева И.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)
Гельфонд Н.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)
Денисова Т.А., д.х.н. ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Дерябина А.В., к.и.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Еняшин А.Н., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Леонидов И.А., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Марков В.Ф., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)
Ремпель А.А., академик, ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)
Титова С.Г., д.х.н., ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)
Черепанов В.А., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)

Состав организационного комитета:

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", д.х.н.
Бамбуров В.Г., ИХТТ УрО РАН, чл.-корр. РАН
Болдырев В.В., ИХКГ СО РАН, академик
Бушкова О.В., ИХТТ УрО РАН, д.х.н.
Гавричев К.С., ИОНХ РАН, д.х.н.
Гнеденков С.В., ИХ ДВО РАН, чл.-корр. РАН
Гудилин Е.А., МГУ, чл.-корр. РАН
Гусаров В.В., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, чл.-корр. РАН
Дыбцев Д.Н., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Зайков Ю.П., ИВТЭ УрО РАН, д.х.н.
Зверева И.А., СПбГУ, д.х.н.
Морозова Н.Б., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Наумов Н.Г., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Немудрый А.П., ИХТТМ СО РАН, чл.-корр. РАН
Окотруб А.В., ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.
Ремпель А.А., ИМЕТ УрО РАН, академик
Русанов А.И., СПбГУ, академик
Станкус С.В., ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.
Столярова В.Л., СПбГУ, чл.-корр. РАН
Тойка А.М., СПбГУ, д.х.н.
Успенская И.А., МГУ, д.х.н.
Федин В.П., ИНХ СО РАН, чл.-корр. РАН
Хайкина Е.Г., БИП СО РАН, д.х.н.
Шевченко В.Я., ИХС РАН, академик
Шубин Ю.В., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Ярославцев А.Б., ИОНХ РАН, академик

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

С.А. Кириллова^{1,2}, Е.Б. Шуваева³, В.И. Альмяшев^{2,3},
В.Л. Столярова²

¹*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф,
Санкт-Петербург, 197022, Россия*

²*ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия*

³*ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72,
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540, Россия*

Одним из способов достижения высоких температур (3000 К и более) является индукционный нагрев. Применение высокочастотных генераторов позволяет работать не только с металлами, но и с другими классами материалов, имеющих низкую электропроводность, в частности, с силикатными системами [1–3]. Использование метода индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ), как одного из видов индукционного нагрева, позволяет реализовать широкий спектр решений по нагреву, плавлению и охлаждению расплавов различной природы с заданной скоростью, в инертной, восстановительной и окислительной атмосфере. При этом достигаемая температура ограничена только возможностями либо используемого тигельного материала, либо, если процедура проводится непосредственно в условиях холодного тигля, не превышением критического теплового потока в секцию водоохлаждаемого тигля при отводе тепла от расплава.

Отдельным классом установок позволяющих достигать высоких температур, получать компактные образцы материала, в количестве, достаточном для дальнейшего физико-химического анализа, а также визуально фиксировать изменения в пробах образца при нагревании до высоких температур являются установки визуального политермического анализа (ВПА) [4]. ВПА также возможно реализовать на любых установках, в которых можно получить визуальный доступ к образцу (части образца) и обеспечить синхронное измерение его температуры.

Целью данной работы являлось получение стеклокерамических образцов на основе системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (серия ТАС) и образцов, где вместо диоксида титана добавлены оксиды магния, кальция, бария и цинка (AS-Mg, AS-Ca, AS-Ba, AS-Zn).

Образцы были получены на установке «Расплав-3» комплекса экспериментальных установок «Расплав» на основе технологии ИПХТ

[5] и проведено их дальнейшее исследование методом ВПА на высокотемпературном микроскопе.

Эксперименты на установке «Расплав-3». В рамках данной работы использован косвенный индукционный нагрев молибденовым нагревателем молибденового тигля, заполненного шихтовым материалом, в инертной среде (высокоочищенный аргон) и закалка тигля с полученным расплавом в воду.

ВПА на высокотемпературном микроскопе. Для серии ТАС выполнен ВПА образцов 10–15, а также образцов AS-Mg, AS-Ca, AS-Ba, AS-Zn. Высокотемпературный микроскоп конструкции Н.А. Торопова, разработанный в ИХС АН СССР в 60-х годах XX века, позволяет проводить ВПА оксидных систем вплоть до температуры 2300 °С [4]. Порошкообразный оксидный образец размещается на конце петлеобразного держателя-нагревателя. Калибровка высокотемпературного микроскопа осуществляется по эталонным образцам – оксидам с известной температурой плавления. Скорость на рабочем участке оптимизируется с точки зрения вязкости исследуемых расплавов (обычно используется скорость 5 °С/с).

Процесс плавления образца фиксируется с помощью цифровой видеокамеры с последующим покадровым анализом съемки. За температуру солидуса принимается температура начала спекания порошка при нагревании, что свидетельствует о появлении в системе жидкой фазы (жидкофазное спекание). За температуру ликвидуса принимается температура полного растекания образца по поверхности держателя с появлением прозрачных капель. Кроме сведений о характеристических температурах данный метод потенциально позволяет также получить информацию о поверхностном натяжении в исследуемых тугоплавких оксидных системах.

Небольшие массы используемых навесок (менее 1 мг), а также небольшая масса и хорошая теплопроводность держателя-нагревателя позволяет производить быструю закалку образцов путем отключения мощности. После закалки можно проводить рентгенофазовое и микроструктурное исследование образца, а также анализ элементного состава всего образца и составляющих его фаз.

Погрешность измерения температуры для ВПА в высокотемпературном микроскопе, как было показано в ряде работ [4,5], обычно не превышает ± 30 °С. Систематическая погрешность метода связана с возможным завышением измеряемых значений температуры по причине нестатичности метода, и с возможным занижением температуры из-за сложности визуальной фиксации начала

плавления образца (недостаточное для визуального наблюдения процесса спекания количество жидкой фазы) и его полного расплавления (потенциально возможное присутствие некоторого количества твердой фазы при полном растекании образца по держателю и визуально фиксируемой прозрачности капли).

В данной работе использовали иридиевую проволоку диаметром 0.25 мм, измерения проводились в окислительной атмосфере – на воздухе.

Продемонстрирована возможность достижения высоких температур при работе с силикатными системами косвенным индукционным нагревом молибденовым нагревателем молибденового тигля на установке «Расплав-3», что позволяет говорить о том, что данный метод может быть использован для получения стеклокерамических материалов при минимуме взаимодействия с материалом тигля. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа осуществлена характеристика полученных на установке «Расплав-3» стеклокерамических материалов на основе системы $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и материалов, где вместо диоксида титана добавлены оксиды магния, кальция, бария и цинка. Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры солидуса и ликвидуса синтезированных композиций, позволяющие уточнить и расширить диапазон имеющихся данных о фазовых равновесиях в системе $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, поведении материалов на основе системы $\text{MeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-05013 Арм_а).

1. Петров Ю.Б., Ратников Д.Г. Холодные тигли. М.: Metallurgia. 1972. 112 с.
2. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат. 1983. 104 с.
3. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка корюма и варка стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. 201 с.
4. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
5. Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Грановский В.С. и др. // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 2. С. 110–116.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»
и
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

ISBN 978-5-905545-32-0

Подписано к печати 22.09.22 г.
Формат 70×100 1/16 Усл.печ.л. 36,73

Отпечатано в Издательстве «ДжиЛайм» ООО