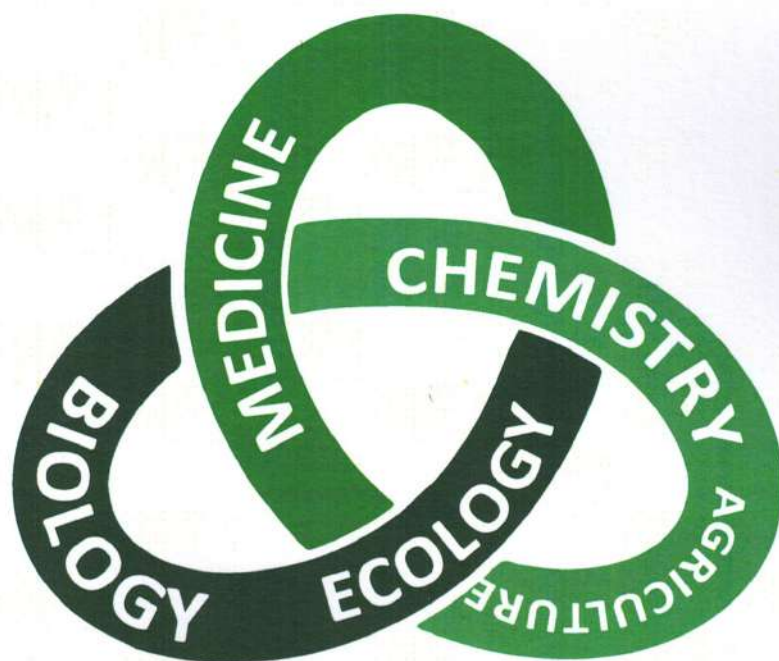


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА»

Посвящается 100-летию со дня рождения
академика М.Г. Воронкова



II INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ISCHEM 2021

Сборник тезисов докладов

г. Санкт-Петербург
6 - 8 декабря 2021 г.

УДК 54

ББК 24

X46

Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2021. – 190 с.

ISBN 978-5-00105-672-0

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

© Коллектив авторов, 2021

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2021

2. Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E., Sakka Y. Dense Zircon ($ZrSiO_4$) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 1793-1799.
3. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Y. Phase and microstructural evolutions of the $CeO_2-ZrO_2-SiO_2$ system synthesized by the sol-gel process // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 8046-8050.
4. Аввакумов Е.Г., Чижевская С.В., Стоянов Е.С., Поветкина М.В., Чекмарев А.М., Шафиров В.Л., Винокурова О.Б. Влияние природы компонентов в механически активированной шихте оксидов циркония кремния на твердофазный синтез циркона // *Журн. Прикл. Химии.* 1999. Т. 72. № 9. С. 1420-1424.

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$

Ворожцов В.А.^{1,2}, Кириллова С.А.^{2,3}, Шилов А.Л.², Лопатин С.И.^{1,2}, Столярова В.Л.^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

Информация о физико-химических свойствах системы $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ представляет значительный интерес для развития современного материаловедения, поскольку рассматриваемая система является важнейшей составляющей многокомпонентных стеклокерамических материалов, обладающих перспективными оптическими, люминесцентными свойствами и каталитической активностью [1]. Отсутствие достоверных данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах системы $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ затрудняет корректное планирование и проведение синтеза и эксплуатацию указанных материалов. Актуальной задачей является и изучение модельных подходов для расчёта и описания получаемых экспериментально физико-химических свойств, что позволит определить оптимальные составы в исследуемой системе для разработки перспективных материалов, а также выполнять прогнозирование особенностей их синтеза и применения.

В настоящей работе выполнен расчёт температуры ликвидуса в системе $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ с использованием оригинальной методики [2] по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Расчёт фазовых равновесий в системе $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ также включал попытку оценки области стеклообразования методом, предложенным ранее Школьниковым [3]. Полученные данные являются основой для рекомендации концентрационных и температурных интервалов для последующего экспериментального изучения областей стеклообразования и поверхности ликвидуса в данной системе.

Избыточные энергии Гиббса и активности компонентов в системе $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ рассчитаны полуэмпирическими методами Колера, Туа, Редлиха-Кистера и Вильсона [4] по соответствующим данным о равновесиях в бинарных системах при температуре 2373 К. Концентрационные зависимости термодинамических свойств в бинарных системах, необходимые для расчёта, определены экспериментально методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Рассчитанные величины в системе $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ были сопоставлены с экспериментальными данными, оптимизированными в рамках обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов [5]. Полученные величины термодинамических свойств свидетельствовали о положительных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе. Проведённое сопоставление позволило показать преимущества полуэмпирического метода Вильсона для расчёта термодинамических свойств стеклообразующих систем в концентрационных диапазонах, удалённых от соответствующих бинарных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00056.

1. Jang D.K., Kim Y.M., Jung Y.R., Lee J.H., Ha B.H. A study of the properties of $TiO_2/SiO_2/ZrO_2$ thin films deposited by RF magnetron sputtering // *J. Korean Ophthalmic Opt. Soc.* 2019. Т. 24. № 3. С. 287-294.
2. Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах // *Журн. тех. физ.* 2021. Т. 91. № 6. С. 902-912.
3. Школьников Е.В. К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов // *Физ. хим. стекла.* 1985. Т. 11. № 4. С. 501-503.

4. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига». 2003. 334 с.
5. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526–1532.

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$

**Ворожцов В.А.^{1,2}, Шемчук Д.В.², Альмяшев В.И.^{2,3,4}, Шилов А.Л.²,
Лопатин С.И.^{1,2}, Столярова В.Л.^{1,2}**

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

⁴Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Сосновый Бор, Россия

Стекла и стеклокристаллические материалы на основе системы $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ обладают набором перспективных физико-химических характеристик, таких как низкие коэффициенты расширения, высокие показатели преломления и люминесцентные свойства [1]. Для разработки методов синтеза и эксплуатации указанных материалов необходимо получение информации о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$, а также выбор модельных подходов для корректного описания получаемых экспериментально физико-химических свойств и прогнозирования важных для практического применения параметров.

В настоящей работе выполнен расчёт температуры ликвидуса в системе $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ с использованием оригинальной методики [2] по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Полученные результаты являются основой для выявления концентрационных и температурных интервалов для дальнейшего экспериментального изучения поверхности ликвидуса в данной системе. Расчёт фазовых равновесий в системе $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ также включал попытку оценки области стеклообразования методом, предложенным ранее Школьниковым [3]. Найденные величины были сопоставлены с экспериментальными данными по синтезу стёкол в исследуемой системе в молибденовых тиглях при температуре 2273 К в атмосфере аргона.

Избыточные энергии Гиббса и активности компонентов в системе $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ рассчитаны полуэмпирическими методами Колера, Туа, Редлиха-Кистера и Вильсона [4] по данным в бинарных системах при температуре 2373 К. Термодинамические свойства бинарных систем, необходимые для расчёта, были определены ранее экспериментально методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Рассчитанные величины в системе $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и оптимизированными также в рамках обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов [5]. Проведённое сопоставление позволило показать преимущества полуэмпирического метода Вильсона для расчёта термодинамических свойств стёкол и расплавов системы $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ в концентрационных диапазонах, удалённых от соответствующих бинарных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА в рамках научного проекта № 20-53-05013.

- Schultz P.C., Dumbaugh W.H. Silica-rich glasses in the $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ system // J. Non Cryst. Solids. 1980. T. 38. №. 1. С. 33-37.
- Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах // Журн. тех. физ. 2021. Т. 91. № 6. С. 902–912.
- Школьников Е.В. К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов // Физ. хим. стекла. 1985. Т. 11. № 4. С. 501-503.
- Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига». 2003. 334 с.
- Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526–1532.