

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

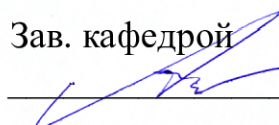
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Политехнический институт

Кафедра «Машиностроение и материаловедение»

Утверждено на заседании кафедры
«Машиностроение и материаловедение»
«30» января 2023 г., протокол № 6

Зав. кафедрой

 А.В. Анцев

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**по проведению практических (семинарских) занятий
по дисциплине (модулю)**

«Современные и перспективные материалы»

**основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры**

по направлению подготовки

22.04.02 *Металлургия*

с направленностью (профилем)

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов


Форма(ы) обучения: *очная*

Идентификационный номер образовательной программы: 220402-01-22

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний**Разработчик:**

Новикова Елена Юрьевна, доцент, к.т.н.
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized letters, positioned to the right of a horizontal line.

Содержание

	Стр.
Практическое занятие № 1. Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков	4
Практическое занятие № 2. Синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит	13
Практическое занятие № 3. Синтез и диагностика кристаллов для конвертирования лазерного излучения в излучение УФ диапазона	25
Практическое занятие № 4. Решение прикладных задач в сфере создания новых материалов и технологий их обработки	35

Практическое занятие № 1

Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков

1. Цель занятия

Познакомить студентов с практическими подходами к синтезу и исследованию тонкопленочных материалов на примере мультиферроиков.

2. Введение

В последние годы все большую популярность приобретают материалы со свойствами мультиферроиков. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект, МЭЭ) такие материалы находят широкое применение не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в новом, бурно развивающемся направлении – *спиновой электронике* (спинтронике). Основной проблемой спинтроники является преобразование представленной в форме намагниченности информации в электрическое напряжение. Сейчас такая задача решается с использованием гигантского магнетосопротивления (изменения электрического сопротивления материала в магнитном поле, ГМС), однако магнитоэлектрики (подкласс мультиферроиков) являются альтернативой и в скором будущем составят хорошую конкуренцию ГМС-устройствам. Это и определяет потребность в изучении таких материалов и их использование в нанотехнологиях.

Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. МЭЭ определяется совокупность свойств, связывающих поляризацию и внешнее магнитное поле (или намагниченность и электрическое поле). Магнитоэлектрические материалы можно разделить на гомогенные и композитные. Для количественной оценки МЭЭ гомогенных мультиферроиков введен тензор линейного магнитоэлектрического эффекта α_{ij} , определяемый из выражения для плотности свободной энергии кристалла. К этой группе относятся такие материалы, как LiCoPO_4 , TbPO_4 , BiFeO_3 , и их можно охарактеризовать низкими значениями МЭЭ ($\alpha \sim 30\text{--}40 \text{ пКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{Э}^{-1}$) и зачастую необходимостью охлаждения до низких температур, что неудобно при их использовании. МЭЭ композитных мультиферроиков определяется отношением $\alpha_E = dE/dH$. Композиты обладают высокими значениями МЭЭ (например, для $\text{BaTiO}_3 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ $\alpha_E \sim 720 \text{ пКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{Э}^{-1}$) и возможностью отдельной «настройки» пьезоэлектрических и магнитострикционных характеристик.

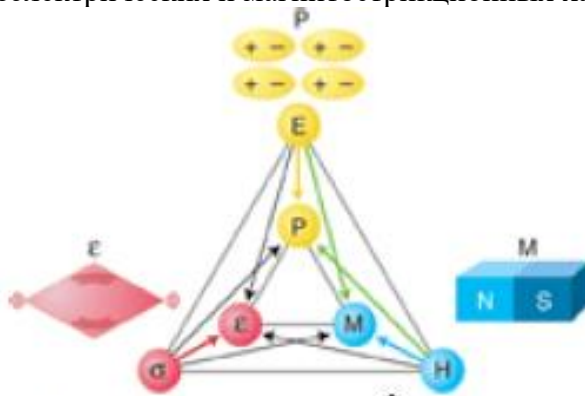


Рис. 1. Схематичное изображение МЭЭ

Среди однофазных мультиферроиков наиболее известен BiFeO_3 . Он представляет интерес как в фундаментально научном, так и в прикладном аспектах – с одной стороны, благодаря своей простой химической и кристаллической структуре, он может использоваться

в качестве идеальной модели, с другой стороны BiFeO_3 представляет интерес с практической точки зрения (создание магнитоэлектрических материалов). Это связано с рекордно высокими температурами электрического (ТКюри = 1083°K) и магнитного (ТНееля = 643°K) упорядочения. BiFeO_3 принадлежит к группе $R\bar{3}c$ (ромбоэдрически-искаженная структура перовскита), разрешающей линейный магнитоэлектрический эффект, спонтанную намагниченность и тороидный момент, и является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком G-типа (каждый атом окружен шестью атомами с противоположной ориентацией спина, рис. 2 (слева)). Более точный анализ показал, что в целом в BiFeO_3 существует сложная пространственно-модулированная спиновая структура с большим периодом 620Å, несоразмерным периоду решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локальную антиферромагнитную ориентацию G-типа, поворачиваются вдоль распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. Если записать полное выражение для плотности свободной энергии в виде: $f = fL + f_{exch} + f_{an}$ (где f_{exch} – обменная энергия, f_{an} – энергия анизотропии), то можно показать теоретически, что наличие инварианта Лифшица fL является причиной существования такой пространственно-модулированной спиновой структуры. При этом ее присутствие усредняет (по объему) до нуля все значения тензора МЭЭ, намагниченности и тороидного момента.[1]:

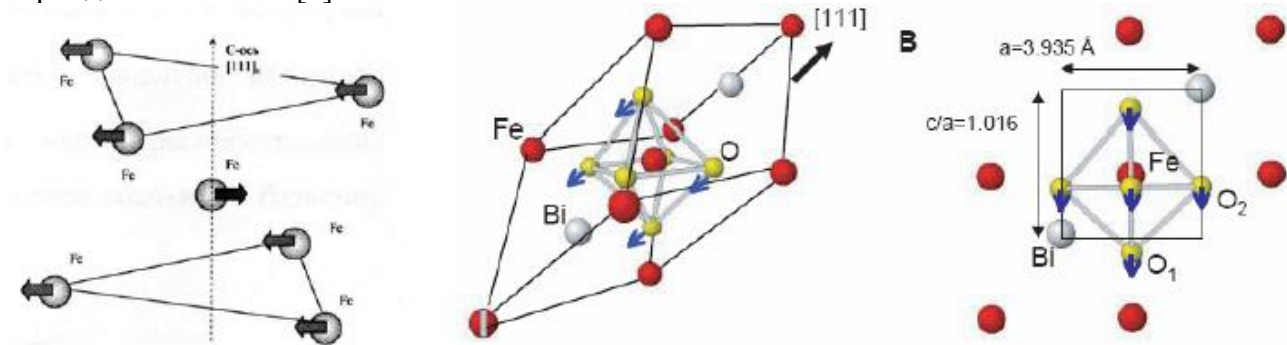


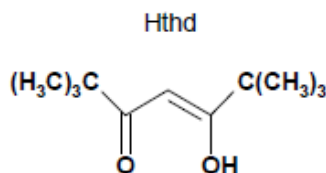
Рис. 2. G-тип антиферромагнитного упорядочения

Для проявления этих эффектов требуется разрушить такую структуру: одним из способов является приложение сильного магнитного поля (оно «добавляет» слагаемое в выражение для константы анизотропии). Кристаллическая структура BiFeO_3 изображена на рис. 2 (справа) (искажения сильно преувеличены – реальные углы, образованные ребрами при вершинах, составляют порядка 89.45°).

3. Постановка задачи

Феррит висмута BiFeO_3 достаточно хорошо изучен и описан в литературе. Поэтому в последнее время все больший интерес представляют легирования BiFeO_3 различными металлами. В литературе описаны такие соединения как $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [2], $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [3], $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ [4], $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$), при этом указывается изменение магнитоэлектрических характеристик материала: увеличение или уменьшение спонтанной поляризации (P_s) и намагниченности (H). Но до настоящих пор не было ни одного сообщения о частичном замещении иона железа в структуре BiFeO_3 трехвалентным кобальтом. Так же стоит упомянуть, что перовскит состава BiCoO_3 не известен. Предположительно, такое замещение может усилить P_s , аналогично $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, для которого установлены рекордные значения $P_s \sim 140 \mu\text{Кл/см}^2$, уже нашедшие применение в электронике, и дестабилизировать антиферромагнитное упорядочение G-типа, таким образом, увеличивая МЭЭ. В данной работе исследуется принципиальная возможность легирования BiFeO_3 кобальтом (III), и подбираются наилучшие условия образования и стабилизации фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в тонкопленочном состоянии. В работе для получения тонких пленок нами применялся метод MOCVD (Metal-organic vapor deposition),

где в качестве прекурсоров использовались синтезированные ранее металлоорганические соединения – дипивалоилметанаты празеодима $\text{Pr}(\text{thd})_3$, лютеция $\text{Lu}(\text{thd})_3$, стронция $\text{Sr}(\text{thd})_2$, марганца $\text{Mn}(\text{thd})_3$, железа $\text{Fe}(\text{thd})_3$, кобальта $\text{Co}(\text{thd})_2$ и трифинилвисмут $\text{Bi}(\text{ph})_3$.



Порошок прекурсоров, попадая в испаритель, переходит в газовую фазу и вместе с газом-носителем аргоном через горячие линии попадает в реактор, где осаждается на подложке в виде оксидов (Рис. 3).

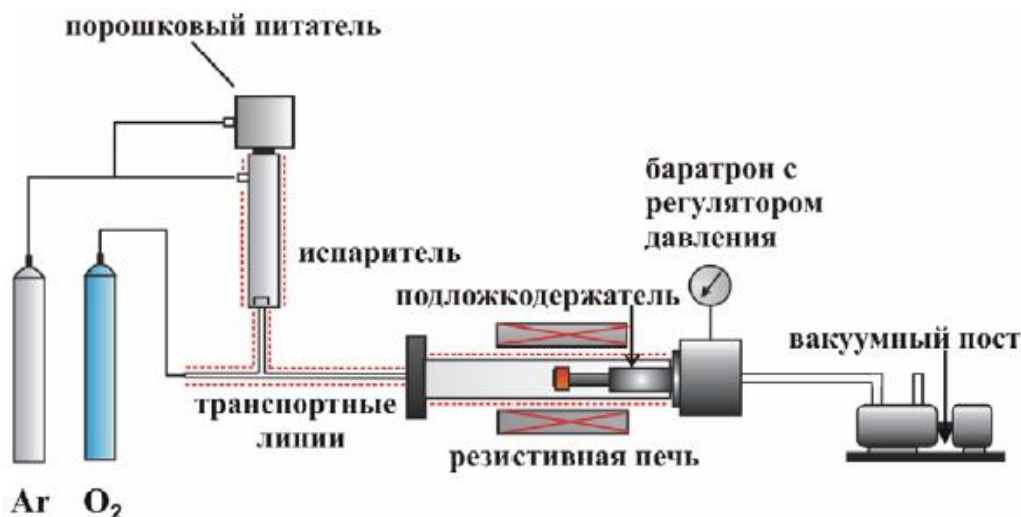


Рис. 3. Устройство для напыления методом MOCVD

Второй тонкопленочный материал, который мы также получаем методом MOCVD – композитный мультиферроик $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$. Предполагается, что $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ растет на подложке в виде полидоменной композитной структуры, где $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ кристаллизуется в виде включений орторомбически искаженного перовскита с температурой перехода в ферромагнитное состояние вблизи комнатной (при $x = 0.3$). LuMnO_3 – слоистая гексагональная фаза, которая обладает сегнетоэлектрическими свойствами вследствие нецентросимметричности ее пространственной группы $\text{P6}_3\text{cm}$ (ТКюри ~ 900°K). Из-за сильного различия ионных радиусов лютеция и празеодима (стронция) заметного допирования LuMnO_3 празеодимом и стронцием не происходит, также как и обратного допирования перовскита лютецием. Катион Lu^{3+} в структуру манганитного перовскита при нормальном давлении не входит. Таким образом в системе Pr-Sr-Lu-Mn-O должно наблюдаться расслаивание на гексагональную и перовскитную фазу. Для эпитаксиального роста гексагональной фазы в качестве подложки удобна подложка $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, поэтому в пленочном композите на этой подложке предполагается образование эпитаксиальной матрицы гексагональной фазы с неориентированными включениями перовскита.

На рис. 4 изображена предполагаемая структура такого композитного мультиферроика – схематически это можно представить в виде гексагонов, содержащих вкрапления перовскитной фазы. Сочетание ферромагнетика $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с большой магнитострикцией и сегнетоэлектрика LuMnO_3 в тонкопленочном композите может привести к появлению сравнительно высокого МЭЭ.

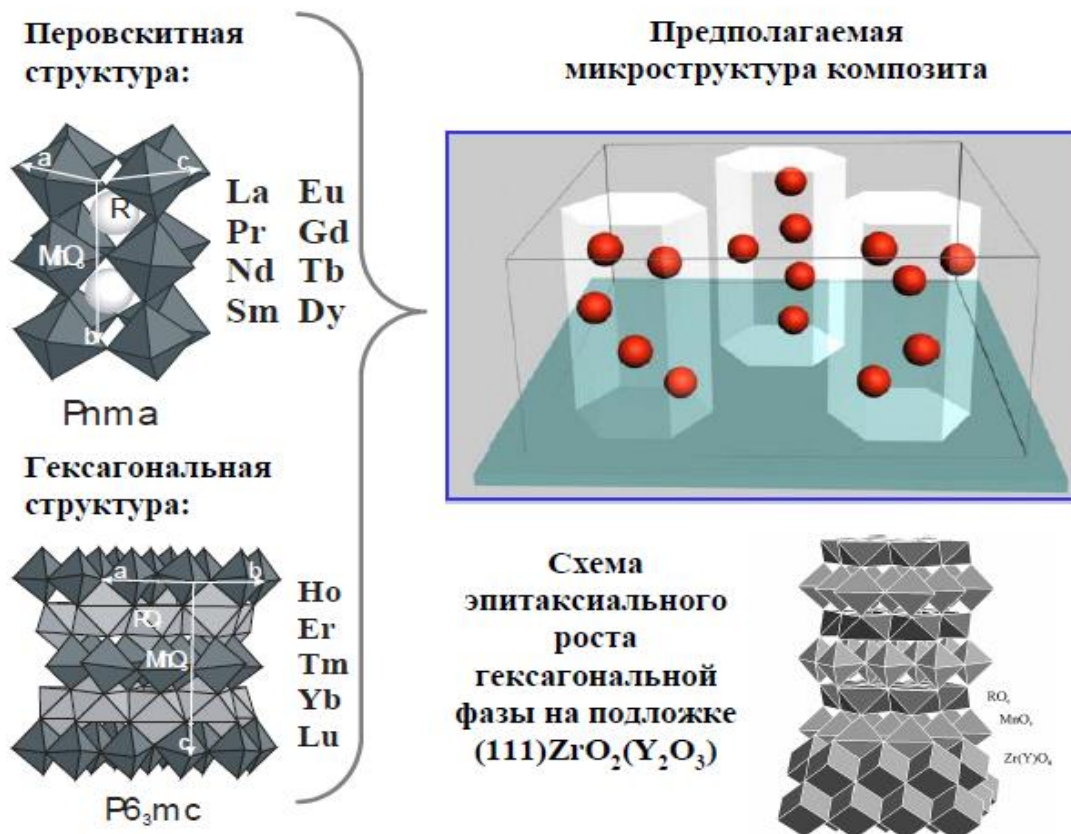


Рис. 4. Предполагаемая микроструктура композита

4. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез прекурсоров

Для использования в методе MOCVD прекурсоры должны удовлетворять следующим требованиям: приемлемое давление пара (не менее 0.01 торр), воспроизводимость и стабильность скорости испарения из конденсированной фазы, устойчивость паров в процессе транспорта к подложке; в то же время эти пары должны легко подвергаться деструкции в зоне осаждения с образованием оксидов металлов, устойчивость к деградации (самопроизвольная деструкция, окисление, гидролиз, карбонизация, дегидратация и т.д.) в процессе синтеза, очистки и хранения, доступность химического синтеза и невысокая стоимость. Наиболее часто используемые вещества – β -дикетонаты металлов. При обычных условиях большинство β -дикетонатов представляет собой смесь дикетонной и енольной форм. Благодаря кето-енольной таутомерии β -дикетонаты способны образовывать комплексные соединения с металлами. Дипивалоилметан, содержащий объемные трет-бутильные радикалы, по данным УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии полностью енолизирован. Такое енольное строение дипивалоилметана способствует быстрому образованию комплексных соединений с металлами. Дипивалоилметанаты практически являются единственными β -дикетонатами РЗЭ, используемыми в практике MOCVD и не содержащими фтора [5]. Высокое значение pK^a Hthd указывает на то, что комплексообразование с Hthd должно протекать в щелочной среде. Так были синтезированы дипивалоилметанаты Pr, Sr, Lu, Mn, Fe, Co. Состав выделенных соединений доказан методами комплексонометрического титрования и ИК-спектроскопии.

Осаждение пленок $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ - $LuMnO_3$

На основе предыдущего опыта напыления тонких пленок манганитов условия осаждения для композита были выбраны следующими: температура подложки – 800°C,

температура испарения прекурсоров - 250°C, общее давление в реакторе – 8 мбар, давление кислорода – 2 мбар, время осаждения – 30 мин. Напыление производилось на монокристаллическую подложку $ZrO_2(Y_2O_3)$ с ориентацией (111). Основной трудностью было достижение стехиометрии в составе гексагональной и перовскитной фаз. Элементный анализ первой пленки (пленка А) и пленки с коррекцией состава смеси прекурсоров (пленка Б) представлен в табл. 1. Как видно, пленка А имеет избыточное содержание лутеция и стронция (относительно празеодима). Такое расхождение достаточно типично для первичных экспериментов, выполняемых методом MOCVD: процесс осаждения из паровой фазы в принципе инконгруэнтен, и степень инконгруэнтности зависит от многих параметров (различия в давлениях пара и термической устойчивости прекурсоров, газодинамической и термической обстановке в реакторе для осаждения, окислительной способности реакционного газа). Однако, нет сомнений в том, что, варьируя состав исходной смеси тех же прекурсоров путем последовательных итераций можно получить пленку желаемого количественного состава, состав пленки Б можно рассматривать как шаг такой итерационной процедуры.

	Элемент	Атомный %			Фаза	Состав композита, % моль	
		А	Б			А	Б
Подложка	Y	3.77	2.97	→	Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃	30%	60%
	Zr	29.30	19.71		Pr _{0.52} Sr _{0.48} MnO ₃		
Композит	Mn	27.14	37.99		LuMnO ₃	59%	38%
	Lu	24.63	15.95		LuMnO ₃		
	Pr	4.76	16.42		Lu ₂ O ₃	11%	2%
	Sr	4.33	6.94		Lu ₂ O ₃		
Обогащение	К _{обогащ.} *	0.62	1.07				

Табл. 1. Элементный и относительный фазовый состав пленок А и Б

Результаты рентгенофазового анализа показаны на рис. 5. Гексагональная фаза легко идентифицируется по отражениям (004) и (008), говорящим также о том, что эта фаза выросла с ориентацией оси *c* перпендикулярно поверхности подложки. Судя по величине параметра *c*, практически совпадающим с параметром гексагональной фазы LuMnO₃, сильного легирования этой фазы Pr и Sr не происходит. Уширение пиков перовскита указывает на малый размер его включений (расчет по формуле Дебая-Шеррера дает средний размер 5 нм), а его максимум очень хорошо соответствует псевдокубическому параметру Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. Величина параметра гексагональной фазы отвечает литературным данным для LuMnO₃, что подтверждает отсутствие легирования Pr и Sr – параметр ячейки перовскита: $a = 3.86 \text{ \AA}$ (лит. данные: $a = 3.86 \text{ \AA}$), параметр ячейки гексагональной структуры: $c = 11.30 \text{ \AA}$ (лит. данные: $c = 11.36 \text{ \AA}$). Т.е. можно предполагать, что в нашем эксперименте получился микрокомпозит, где гексагональная фаза LuMnO₃ растет именно в той ориентации, которую мы предполагали. Напротив фаза перовскита получается в виде наночастиц произвольной ориентации. Значения параметров фаз подразумевают, что большой взаимной растворимости между LuMnO₃ и Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ не наблюдается. На рис. 6 показана микрофотографии, из которой видно, что осажденные пленки были достаточно равномерным (пленка гладкая), поэтому можно сделать вывод, что пары комплексов прекурсоров в реакторе были хорошо перемешаны.

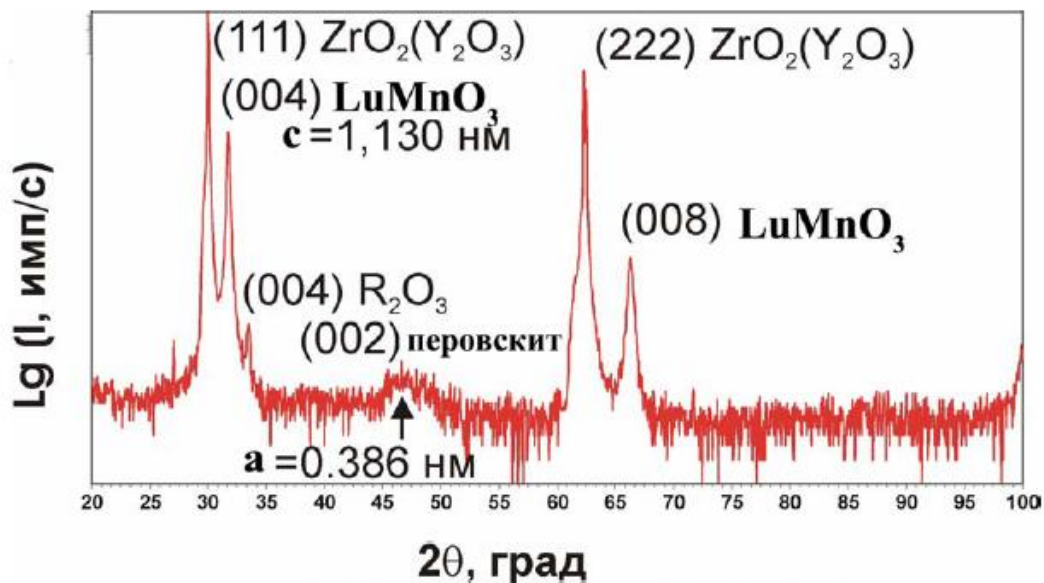


Рис. 5. Результаты рентгеновской дифракции

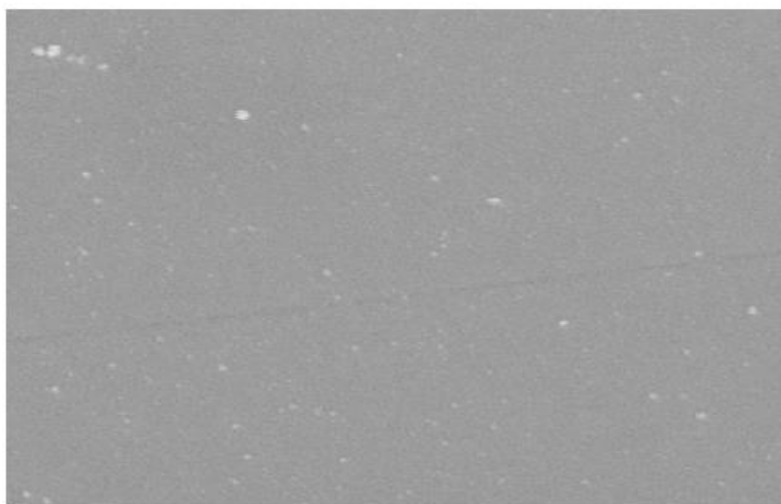


Рис. 6. Фотография поверхности пленки композита

Осаждение пленок $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Известно, что осаждение BiFeO_3 из $\text{Bi}(\text{ph})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$ на подложку SrTiO_3 с ориентацией (001) (далее – STO) в оптимальном режиме происходит при 700°C . Подложка STO(001) была выбрана вследствие структурной когерентности перовскиту BiFeO_3 . Однако в присутствии кобальта (соотношение Fe/Co в пленке 2:1) кристаллизации перовскита в этих условиях не наблюдалось вообще. Снижая температуру осаждения, с помощью метода рентгеновской дифракции было сначала обнаружено наличие только смеси фаз селенита ($\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{24}$) и шпинели (CoFe_2O_4) без заметных количеств перовскитной фазы при температуре выше 500°C . Таким образом добавка кобальта подавляет образование даже нелегированного BiFeO_3 . Варьирование температуры осаждения производилось при неизменных газодинамических условиях: 15 мбар кислорода при общем давлении в реакторе – 20 мбар (время осаждения порядка 50 мин.). Заметное образование перовскитной фазы было найдено только при температуре осаждения 475°C . Элементный состав пленок был близок к стехиометрии $\text{Bi}/(\text{Co}+\text{Fe})$ 1:1. Пики перовскита, имеющие достаточно высокую интенсивность, заметно смещены вправо относительно пиков чистой фазы BiFeO_3 , что следовало бы ожидать при образовании $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, исходя из величин ионных радиусов Fe^{3+} и Co^{3+} . Факт наличия селенита говорил о возможности частичного распада перовскита, поэтому образцы были отожжены в кислороде при 550°C в течение 1 часа. Результаты

рентгеновской дифракции при различных температурах осаждения пленок представлены на рис. 7. Образец А был осажден при температуре реактора 500°C, образец Б – при 470°C. Выше 525°C рентгенограммы пленок показали наличие неориентированных фаз BiFeO_3 , CoFe_2O_4 и селенита. Наличие высокой концентрации магнитных ионов Fe^{3+} в примесной фазе (шпинели) сильно искажает магнитоэлектрические свойства мультиферроика. При дальнейшем понижении температуры ниже 500°C было определено, что пики CoFe_2O_4 подавляются и значительно увеличивается интенсивность фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (пленка Б). На рис. 9 показан пик перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, смещенный относительно пика BiFeO_3 с ориентацией (101). Морфология пленки Б показана на рис. 8. Видна небольшая неоднородность поверхности – предположительно, это примесная фаза селенита. При исследовании на магнитоэлектрические свойства эта фаза практически не мешает, но не с точки зрения практической значимости именно чистой фазы перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Но основной задачей оставалось избавление от шпинели CoFe_2O_4 , что и было достигнуто. В дальнейшем с помощью последовательных итераций мы надеемся получить чистый перовскит.

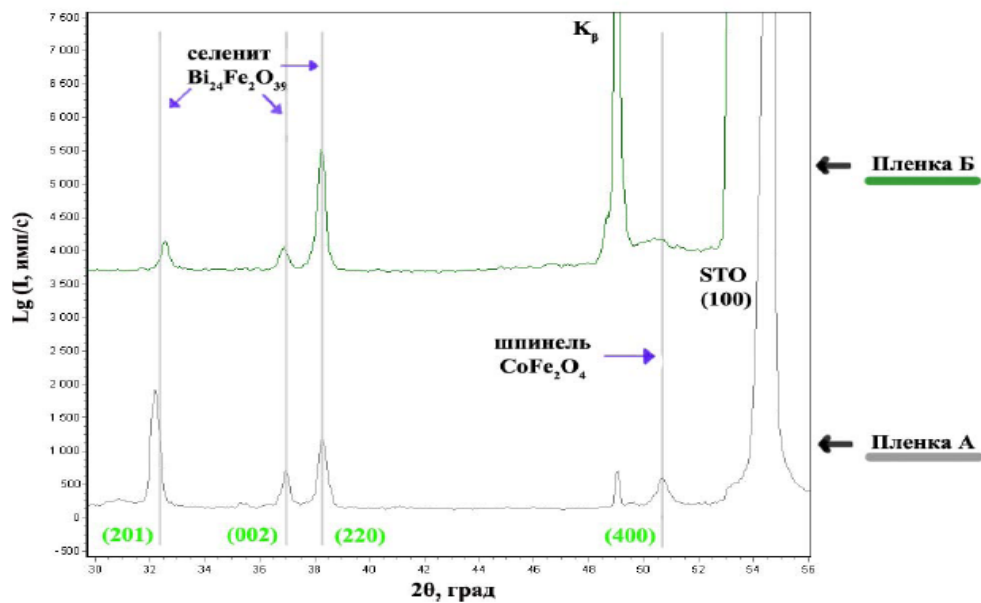


Рис. 7. Рентгенограмма пленок А и Б

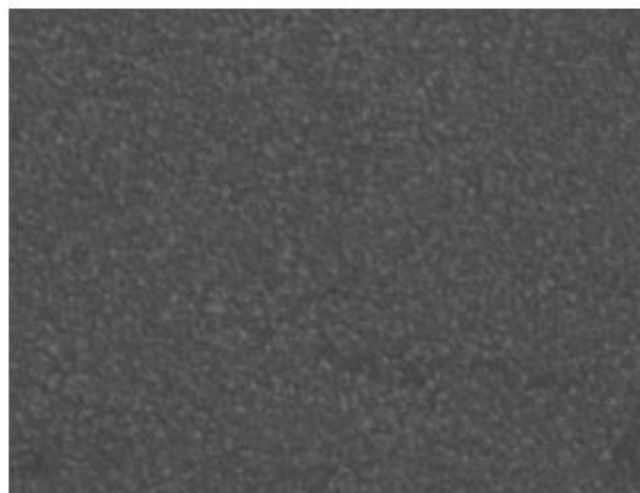
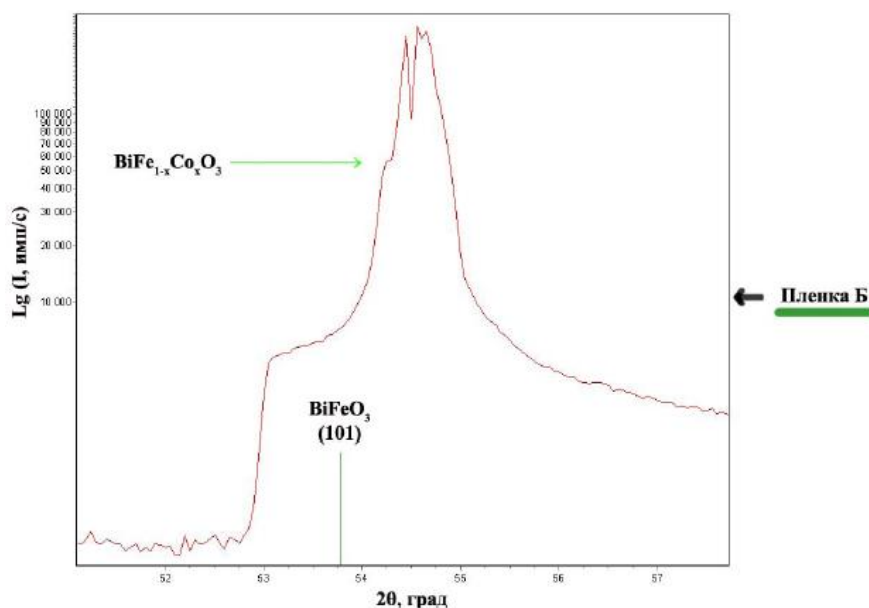


Рис. 8. Морфология пленки Б

Рис.9. Пик перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

5. Выводы по практической работе

- Синтезированы летучие β -дикетонаты металлов (празеодима, стронция, марганца, лютеция, железа, кобальта) и $\text{Bi}(\text{ph})_3$. Состав выделенных соединений доказан методами комплексонометрического титрования и ИК-спектроскопии.

- Методом MOCVD получены тонкие пленки композитного мультиферроика $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LuMnO_3 , состоящие по данным РФА из с-ориентированной гексагональной фазы LuMnO_3 и неориентированных частиц перовскитной фазы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

- Методом MOCVD получены тонкие пленки природного мультиферроика $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Рентгенофазовый анализ показал наличие легирования BiFeO_3 кобальтом (III) и образование перовскитной фазы состава $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

- Были подобраны оптимальные условия осаждения как для композита, так и для $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, что крайне важно для дальнейших исследований и использования полученной информации при внедрении материалов в производство промышленного масштаба.

Библиографический список

1. «Магнитные и магнитооптические свойства материалов с нарушенной пространственной и временной инверсией», диссерт. канд. физ.-мат. наук, Пятаков А.П., М., 2004
2. Deepti Kothari et al (2007) // Study of the effect of Mn doping on the BiFeO_3 system // J. Phys.: Condens. Matter 19 136202.
3. Singh Sushil K // Cr-Doping Effects to Electrical Properties of BiFeO_3 Thin Films Formed by Chemical Solution Deposition // Jpn J Appl Phys Part 2 // v.45, No. 37-41, p.L1087-L1089 (2006).
4. Meiya Li // Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Badoped BiFeO_3 thin films // Appl.Phys. 40 (2007).
5. «Структура и свойства перовскитных и перовскито подобных тонкопленочных материалов, полученных химическим осаждением из пара», диссертация док. хим. наук Горбенко О. Ю., М., 2003
6. Eistentraut K.J., Sievers R. E. Volatile rare earth chelates // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, N 22. P 5254-5256.
7. Amano R., Sato A., Suzuki S. Sublimation behavior of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionato)lanthanoid (III) // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. Vol. 54, N 5. p. 1368-1374.

8. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. В. И. Спицына. М.: Наука, 1982.
9. Бердонос С. С., Лебедев С.Ю. Состав пара дипивалоилметанатов некоторых лантаноидов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22, № 2, с. 217-218.
10. Fundamental investigation on thermal properties of rare-earth β -diketonates / T. Fujinaga, T. Kuwamoto, K. Sugiura, S. Ichiki // Talanta. 1981. Vol. 28, N 5. p. 295-301.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М., Наука, 1982.
12. M. Fiebig, Revival of magnetoelectric effect, J. Phys.D: Appl. Phys., 2005, v.38, p. R1-R30.
13. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, УФН, 2003, **174**, 465-470.
14. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, **38**, R123–R152.
15. V/E/Wood, A.E. Austin, Possible applications for magnetoelectric materials, Int. J. Magn., 1973, v.5, p. 181-194.
16. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, «Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках».
17. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

Практическое занятие № 2

Синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит

1. Цель занятия

Познакомить студентов с современными подходами к синтезу одномерных нанокристаллов с каркасной, туннельной и слоистой кристаллической структурой (ионных сит) на примере оксида марганца (IV) со структурой тодорокита и вискеро́в на основе V_2O_5 , а также исследование их физико-химических свойств.

2. Введение

В настоящее время огромный интерес исследователей всего мира привлекают одномерные (1D) нанообъекты с каркасной, туннельной или слоистой кристаллической структурой, которые в ряде случаев обладают ярко выраженными катион-обменными и адсорбционными свойствами [1-3] и, в силу этого, перспективны как ионно-обменные материалы, суперионные проводники, катодные материалы для аккумуляторов, «молекулярные сита» и катализаторы [4-7]. Среди перечисленных материалов особое внимание заслуживают кристаллы с соотношением длины к ширине более 1000, которые называют вискерами. Такие кристаллы практически лишены дислокаций, благодаря чему они активно применяются в области молекулярной электроники, а также, в качестве армирующих волокон: при включении в состав композитного материала вискеро́в, резко улучшаются его механические характеристики.

На данном практическом занятии объектами исследования являются тодорокит $Mg_xMn_4O_8 \cdot yH_2O$ и вискеры $BaV_8O_{21} \cdot xH_2O$. Тодорокит обладает рекордным среди туннельных оксидов марганца (IV) размером туннелей $\sim 10 \text{ \AA}$, что предопределяет его уникальные характеристики [8]. Вискеры на основе V_2O_5 были синтезированы [9] впервые и не имеют аналогов в мировой литературе. Они являются чрезвычайно интересными объектами с точки зрения их потенциального использования в качестве компонента вторичных источников тока в качестве армирующих волокон не только за счет уникальных механических характеристик, но и за счет своих электрохимических свойств. Целью настоящей работы был гидротермальный синтез оксида марганца (IV) со структурой тодорокита и вискеро́в на основе V_2O_5 , исследование их физико-химических свойств.

3. Экспериментальная часть

3.1. Приготовление объектов исследования

3.1.1. Синтез Mg- и H-форм тодорокита

В качестве исходного вещества для синтеза Mg-тодорокита применялся Na-бирнессит. Для его приготовления использовали следующие реактивы: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (ч. д. а.), NaOH (6 М) (х. ч.), $K_2S_2O_8$ (ч. д. а.), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. д. а.), дистиллированная вода.

В 15 мл 11,5% р-ра $MnCl_2$ по каплям добавляли 30 мл 6М раствора NaOH в течение 15 минут. При этом образовался осадок гидроксида марганца (II). К получившемуся веществу добавляли в рассчитанном количестве сухую смесь $K_2S_2O_8$ (1,89 г) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,344 г) в течение 30 минут. Образовался Na-бирнессит (оксид марганца со слоистой структурой $(2 \times \infty)$, который содержит ионы Na^+ в межслоевом пространстве матрицы).

Na-бирнессит перемешивали с 200 мл 1М раствора $Mg(NO_3)_2$ в течение 12 часов. В результате образовался Mg-бусерит (оксид со слоистой структурой $(3 \times \infty)$, содержащей ионы Mg^{2+} в межслоевых пространствах). Полученный Mg-бусерит подвергали гидротермальной

обработке в герметичной тефлоновой ячейке, заполненной на 75-85% по объему дистиллированной водой. Стальной автоклав с герметичной тефлоновой ячейкой устанавливали в электрическую печь и выдерживали в изотермическом режиме при температуре 160°C в течение 24 часов. По окончании эксперимента автоклав извлекали из печи и в течение 8-12 ч. охлаждали до комнатной температуры. После этого кристаллический осадок Mg-тодорокита многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl⁻. В результате сформировался Mg-тодорокит, обладающий туннельной структурой (3x3).

Н-тодорокит получали выдерживанием Mg-тодорокита в 1,0 М растворе HNO₃ в течение 48 часов при перемешивании суспензии на магнитной мешалке. Для проведения реакций ионного обмена с катионами тяжелых металлов Mg-тодорокит помещали в 0,33 М растворы CsNO₃, Pb(NO₃)₂ или Ba(NO₃)₂ в количестве ~0,1 г. на 30 мл раствора и перемешивали в течение ~20 суток при комнатной температуре. Взаимодействие Н-тодорокита с растворами этих же солей проводили в аналогичных условиях в течение ~10 суток.

3.1.2. Синтез вискероов на основе V₂O₅

В качестве исходного вещества для синтеза вискероов применялся Ва-замещенный ксерогель V₂O₅. Для приготовления прекурсора использовали следующие реактивы: V₂O₅ (ос. ч.), H₂O₂ (15% р-р), Ba(NO₃)₂ (насыщ. р-р) (ч. д. а.), дистиллированная вода.

Ксерогель V₂O₅ получали в результате бурной реакции кристаллического V₂O₅ (0,5 г) с 30 мл 15% раствора H₂O₂. Полученную гелеобразную массу высушивали при температуре ~50°C. Чешуйки ксерогеля перемешивали с насыщенным раствором Ba(NO₃)₂ в течение 48 часов до получения оранжевого осадка Ва-замещенного геля. На следующей стадии этот гель помещали в герметичную тефлоновую ячейку и подвергали гидротермальной обработке при температуре 250°C в течение 48 часов. Экспериментально установлено, что именно в этом режиме нагрева печи получается наибольший выход продукта. В результате, были получены темно-зеленые вытянутые волокна вискероов.

4. Основные результаты и их обсуждение

4.1. Гидротермальный синтез тодорокита

В соответствии с данными РФА (Рис. 1) [10, 11], на первой стадии синтеза Mg-тодорокита был получен Na-бирнессит - оксид марганца со слоистой структурой и ионами Na⁺, каждый из которых координирован молекулой H₂O в межслоевом пространстве; расстояние между слоями в структуре составляло ~ 7,3 Å. После перемешивания Na-бирнессита с 1,0 М раствором Mg(NO₃)₂ за ~12 часов при комнатной температуре происходил практически полный ионный обмен Na⁺/Mg²⁺, в результате чего расстояние между слоями структуры увеличивалось до ~9.9 Å (Рис. 1) из-за образования Mg-бусерита, что хорошо согласуется с литературными данными [8].

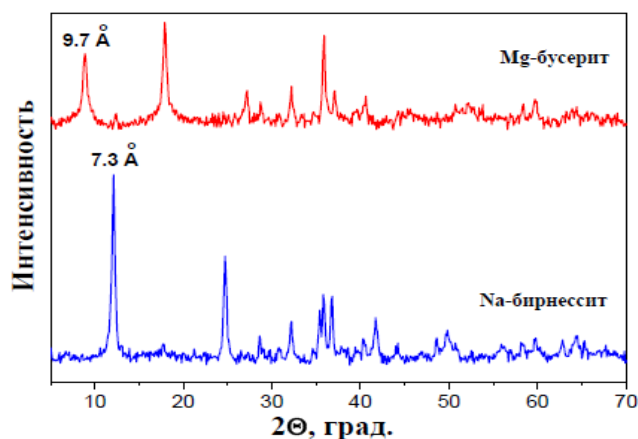


Рис. 1. Рентгенограммы Na-бирнессита и Mg-бусерита.

После проведения гидротермальной обработки Mg-бусерита образовался Mg-тодорокит, рентгенограмма которого представлена на Рис. 2. Индиферирование проводилось с использованием стандартного программного пакета WinXpro (JCPDS PDF-2) и на основании литературных данных [8].

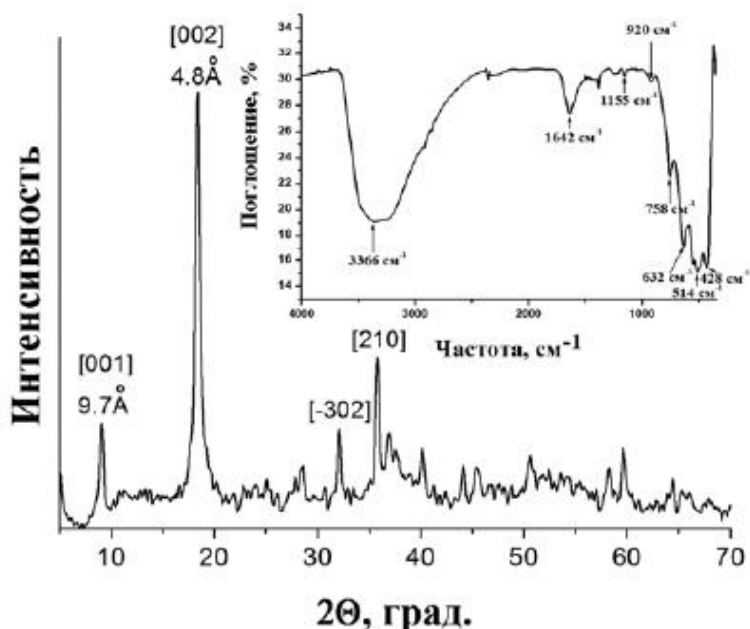


Рис. 2. Рентгенограмма Mg-тодорокита. На вставке показан ИК-спектр образца.

Формирование туннельной структуры тодорокита из слоистой фазы-предшественника (бусерита) в гидротермальных условиях связано с тем, что происходит «циклизация» структуры: в результате таких структурных трансформаций слои бусерита «замыкаются» вокруг ионов темплата в туннели тодорокита [12].

В Mg-тодороките ионы Mg^{2+} , которые располагаются в туннелях, координированы четырьмя молекулами H_2O [8]. Кроме того, сама матрица адсорбирует небольшое количество воды. Методом ИК-спектроскопии (Рис. 2, вставка) было установлено наличие координационных и адсорбированных молекул H_2O в структуре Mg-тодорокита. Синтезированная фаза состоит из чешуйчатых кристаллитов размером около 1 микрона, содержащих ~ 50 нм вкрапления MgO кубооктаэдрической формы (Рис. 3).

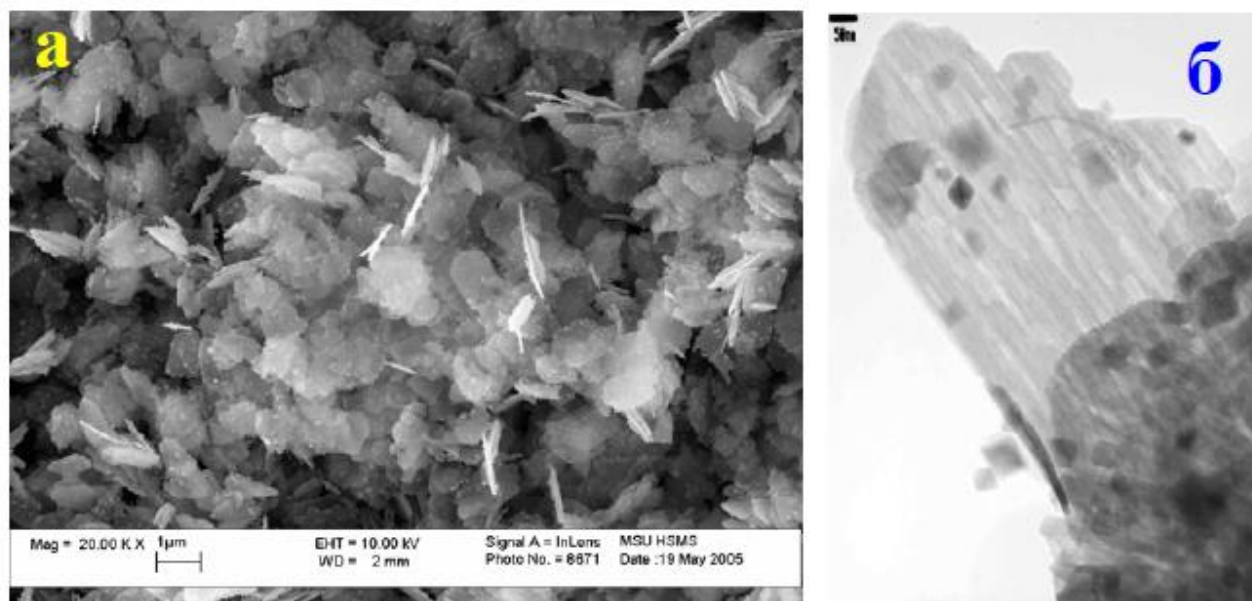


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) Mg-тодорокита.

По данным РСМА и ТГА (Табл.1, 2) состав полученного соединения представлял собой $\text{MgMn}_4\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 2,8$) [10, 11].

При выдерживании Mg-тодорокита в 1,0 М растворе HNO_3 в течение 48 часов при комнатной температуре образовывался Н-тодорокит (Рис. 4), при этом интенсивность пиков на рентгенограмме Н-тодорокита в районе $2\theta \sim 18^\circ$ и $\sim 37^\circ$ понижалась по сравнению с Mg-тодорокитом. Данные РСМА свидетельствовали о практически полном выщелачивании магния.

Туннельная структура Н-тодорокита, полученного проведением топотактической реакции ионного обмена, аналогична структуре Mg-тодорокита, однако в туннелях вместо ионов Mg^{2+} находятся гидратированные ионы H^+ [8, 13]. Морфология тодорокита практически не изменяется после кислотной обработки.

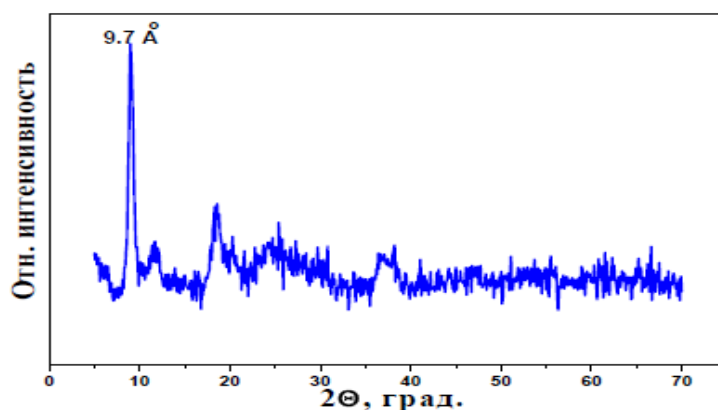
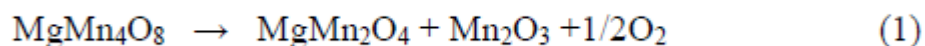


Рис. 4. Рентгенограмма Н-тодорокита.

По данным термического анализа (Табл. 1) [10, 11], при температурах $\sim 249^\circ\text{C}$ и $\sim 332^\circ\text{C}$ наблюдается удаление, соответственно, адсорбированной и координационной воды из синтезированного Mg-тодорокита, при этом безводный Mg-тодорокит сохраняет свою структуру вплоть до температуры $\sim 640^\circ\text{C}$, выше которой наблюдается образование стабильной фазы со структурой шпинели MgMn_2O_4 по схеме:



Температура ДТА пиков, °С		Потеря массы, %		Фазовый состав	
<i>Н-форма</i>	<i>Mg-тодорокит</i>	<i>Н-форма</i>	<i>Mg-тодорокит</i>	<i>Н-форма</i>	<i>Mg-тодорокит</i>
317°С	249°С	~15%	~6%	Н-тодорокит	Mg-тодорокит
560°С	332°С	~23%	~12%	Mn ₂ O ₃	Mg-тодорокит
945°С	640°С	~27%	~20%	Mn ₃ O ₄	MgMn ₂ O ₄

Таблица 1. Термическая стабильность Н-формы тодорокита и исходного Mg-тодорокита.

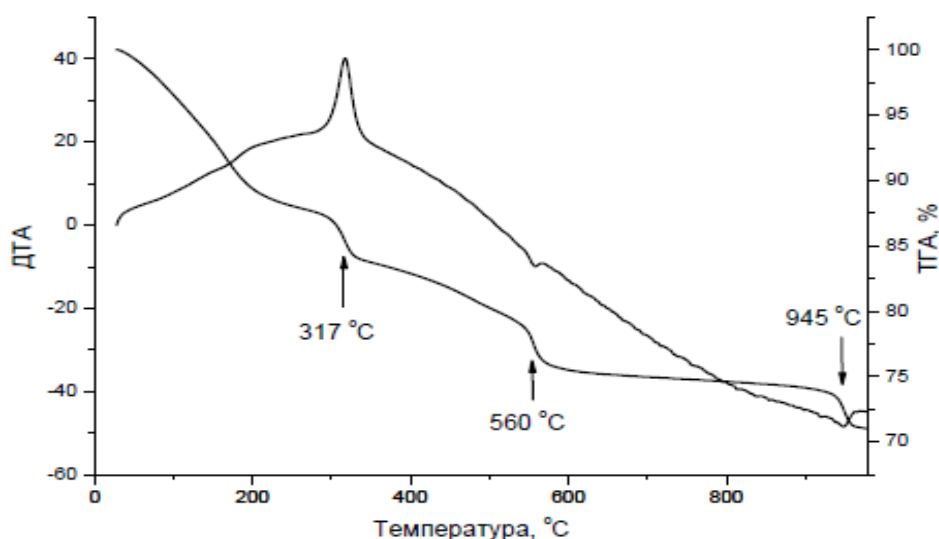
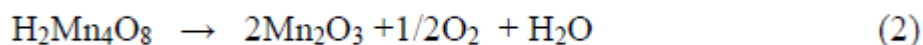


Рис. 5. Кривые ТГА-ДТА Н-тодорокита.

Термическая обработка Н-тодорокита приводит к потере воды при 317°С (Табл. 1, Рис. 5). При этом содержание адсорбированной и координационной воды в Н-тодороките ($\text{«H}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot z\text{H}_2\text{O}\text{»}$; $z \sim 3,4$) несколько больше, чем в Mg-тодороките ($y \sim 2,8$). Данный факт хорошо согласуется с литературными данными [1, 8], т.к. в Mg-тодороките ионы темплата Mg^{2+} координированы только четырьмя молекулами H_2O из-за пространственных затруднений, а, благодаря малым размерам H^+ , туннели Н-тодорокита в большей степени «заполнены» молекулами H_2O . Это является ключевым преимуществом Н-формы тодорокита по сравнению с другими в реакциях ионного обмена. При дальнейшем нагревании происходит разложение безводного Н-тодорокита до биксбиита (Mn_2O_3) при температуре $\sim 560^\circ\text{C}$ по схеме:



и далее до гаусманита (Mn_3O_4) при $\sim 945^\circ\text{C}$. Следует отметить, что фазовые переходы Н-тодорокита при нагревании с двухступенчатой потерей кислорода при температурах $\sim 560^\circ\text{C}$ и $\sim 945^\circ\text{C}$ являются характерными для оксида марганца (IV). Однако для Mg-тодорокита потери кислорода при температуре $\sim 945^\circ\text{C}$ не наблюдается.

Формирование высокодисперсной фазы тодорокита с туннельной структурой позволило провести эксперименты по определению сорбционной активности полученного материала [10, 11]. Размер структурных туннелей $\sim 10 \text{ \AA}$ позволяет размещать в туннелях практически любые неорганические катионы, включая катионы тяжелых металлов и, потенциально, - компоненты радиоактивных отходов.

Установлено, что ключевым фактором для осуществления ионного обмена является наличие гидратированных ионов H^+ в структуре, по-видимому, обладающих повышенной диффузионной подвижностью и легкой деформируемостью гидратной оболочки. Кроме того, возможно влияние капиллярного эффекта, который способствует «засасыванию» ионов в туннели, являющиеся по данным ПЭМ тодорокита достаточно длинными и узкими (Рис. 3). Так, после выдерживания исходного Mg-тодорокита в растворах CsNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

доля замещенных ионов Mg^{2+} пренебрежимо мала и не детектируется РСМА. При взаимодействии Н-тодорокита с растворами солей степень ионного обмена в матрице тодорокита достигает значительных величин (Табл. 2), что подтверждается также изменением значений рН растворов.

Ион	Начальный рН	Конечный рН	Отношение Мп : ион	
Cs^+	5.99	5.45	1	0.114
Pb^{2+}	3.08	2.56	1	0.148
Ba^{2+}	3.91	2.84	1	0.091
Исходный Mg-тодорокит	-	-	1	0.25

Таблица 2. Изменение рН растворов при образовании различных тодорокитов из

Н-формы, а также, данные РСМА образующихся фаз.

Таким образом, в работе получены Mg- и Н-формы тодорокита, исследована их термическая стабильность и процессы ионного обмена. Установлено, что Н-тодорокит может быть использован для сорбции тяжелых катионов, замещающих гидратированные ионы H^+ в туннелях структуры. Это дает основания рассматривать Н-тодорокит как перспективный высокоселективный «многоразовый» фильтр для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов, что являлось бы решением целого ряда экологических проблем в будущем.

4.2. Гидротермальный синтез вискеро́в на основе V_2O_5

На первой стадии синтеза вискеро́в в результате очень бурной и непродолжительной реакции между V_2O_5 и H_2O_2 был получен ксерогель V_2O_5 . Данное соединение имело слоистую структуру, что позволяло размещать в межслойных пространствах ионы темплата необходимого радиуса, для задания будущего размера структурного пространства. В связи с этим, был получен Ва-замещенный гель V_2O_5 , структура которого представляла собой

аналогичные слои с внедренными ионами Ba^{2+} . Проведенные контрольные опыты показали, что именно наличие данного темплата является ключевым фактором образования вискеро́в.

На следующем этапе, Ва-замещенный гель подвергали гидротермальной обработке в автоклаве. Была проведена серия синтезов с различной продолжительностью (10 - 48 часов) обработки прекурсора при различных температурах (200 – 250 °C), результаты которой показали, что наибольший выход вискеро́в получался в наиболее агрессивном режиме 250 °C – 48 часов. Высокая температура благоприятствует наибольшему массопереносу, структурным преобразованиям, т.е. зародышеобразованию в гидротермальной среде, а большая продолжительность – росту кристаллов рекордной длины.

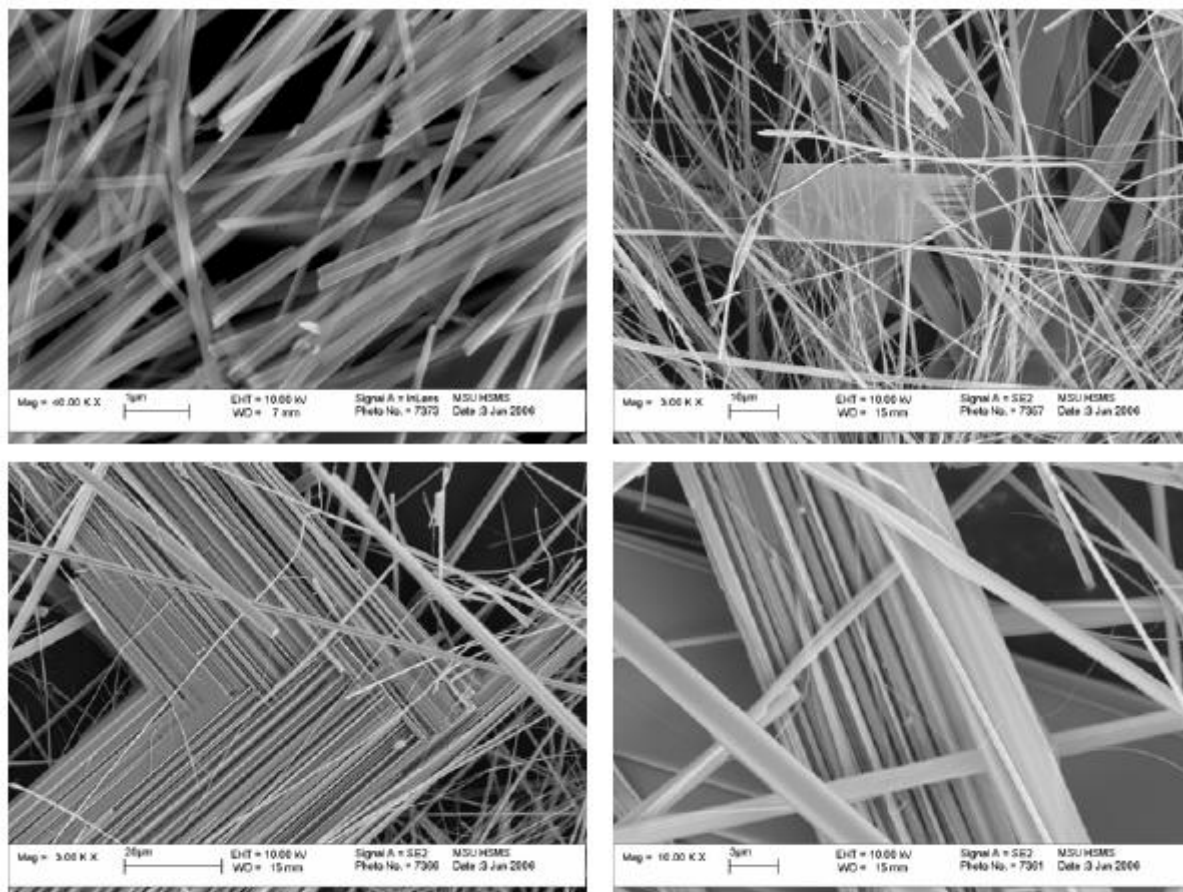


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ вискеро́в на основе V_2O_5 .

Согласно данным СЭМ (Рис. 6) [9] вискеры представляли собой зеленоватые волокна с толщиной ~ 50 – 100 нм и достигали 3 - 4 мм в длину. Отношение длина/ширина полученных вискеро́в достигало 40000 : 1. Такой показатель анизотропии является рекордным и в литературе не встречается. Во многих случаях наблюдалось расщепление толстых вискеро́в на более тонкие, т.е. полученный материал представлял собой пучки сросшихся вискеро́в.

Исследования методом РСМА показали, что отношение атомов Ва : V примерно равно 1:8 – 1:9.

Согласно данным ИК-спектроскопии (Рис. 7), в состав кристаллов входит значительное количество кристаллизационной воды.

Сопоставление данных РФА (Рис. 8) вискеро́в со структурными базами данных PDF-2 и ICSD показало, что данное соединение представляет собой новую фазу.

При обработке РФА расчет в программе «TREOR 90» и уточнение в пакете программ «STOE Win XPOW» показали, что полученные вискеры кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ (параметры ячейки: $a = 9.654(3) \text{ \AA}$, $b = 21.739(8) \text{ \AA}$, $c = 8.634(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.738(23)^\circ$, $V = 1760.1(8) \text{ \AA}^3$, FOM = 12.3). В настоящее время ведется работа по поиску / расчету оптимальной структурной модели в программе

«F.O.X. – Free Objects for Xtral structures» и уточнению структуры данного соединения (пакет программ «PC-GSAS + EXPGUI»). Следует особо отметить, что вискеры на основе системы V_2O_5 получены впервые. Существует много работ, в которых приведены данные о подобных кристаллах на примере различных систем, но V_2O_5 в качестве оксида для получения вискеро́в ранее не использовался.

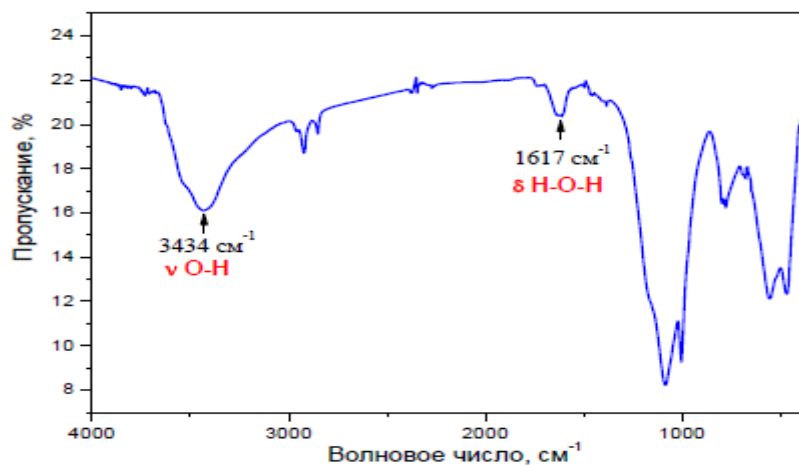


Рис. 7. ИК-спектр вискеро́в на основе V_2O_5 .

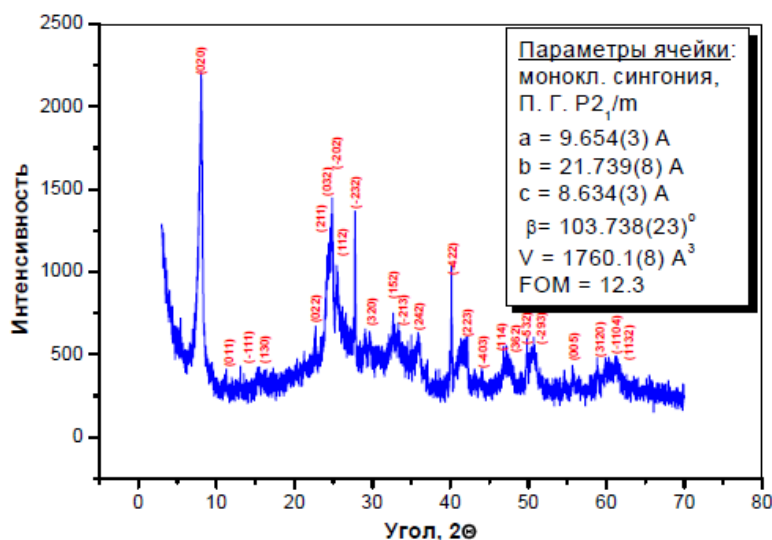


Рис. 8. Рентгенограмма вискеро́в на основе V_2O_5 (отмечены наиболее значимые проиндексированные пики).

С помощью цифрового авометра было оценено удельное сопротивление одного вискера. Для этого была изготовлена подложка с золотым напылением, к которой серебряным клеем был приклеен вискер. Согласно этим измерениям сопротивления и последующему расчету, величина удельного сопротивления составила $\sim 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что, например, существенно ниже, чем, у известных в литературе вискеро́в $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ (в 100 – 1000 раз).

При подробных измерениях электрохимических характеристик [14] было обнаружено, что при сборке ячейки и заливке ее электролитом потенциал рабочего электрода составил около 3.45 В, что характерно для электродов из оксида ванадия. Поляризация постоянным катодным током приводила к смещению потенциала BaV_8O_{21} -электрода в отрицательную сторону, что было обусловлено внедрением лития в структуру вискеро́в с одновременным понижением степени окисления ванадия. Количество электричества в катодном полупикле

соответствовало разрядной емкости. При достижении потенциала рабочего электрода 1.5 В направление поляризующего тока меняли на обратный (анодный). Количество электричества в анодном полуцикле от 1.5 до 4.0 В соответствовало зарядной емкости $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$. При анодной поляризации происходила экстракция лития из структуры $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ с одновременным повышением степени окисления ванадия.

На Рис.9 представлены зарядно-разрядные кривые $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода. Начальная разрядная емкость $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода составила около 175 мАч/г. На втором цикле емкость уменьшилась до 138 мАч/г, что характерно для электродов из оксидов ванадия и обусловлено протеканием необратимых процессов при первоначальной поляризации электрода.

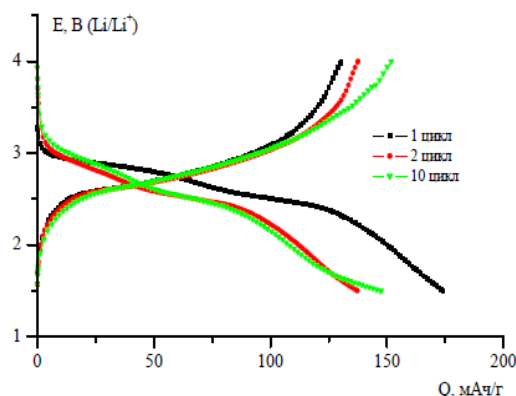


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые электрода из $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$. Плотность тока 20 мА/г.

Электролит 1 М LiClO_4 в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Номера циклов указаны на рисунке.

При дальнейшем циклировании разрядная емкость практически не менялась, что свидетельствовало о стабильности электрода при циклировании. На катодной части зарядно-разрядной кривой хорошо различимы две площадки, соответствующие внедрению лития и понижению степени окисления ванадия. На анодной части зарядно-разрядной кривой регистрируется одна продолжительная площадка, отражающая экстракцию лития из $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ и повышение степени окисления ванадия.

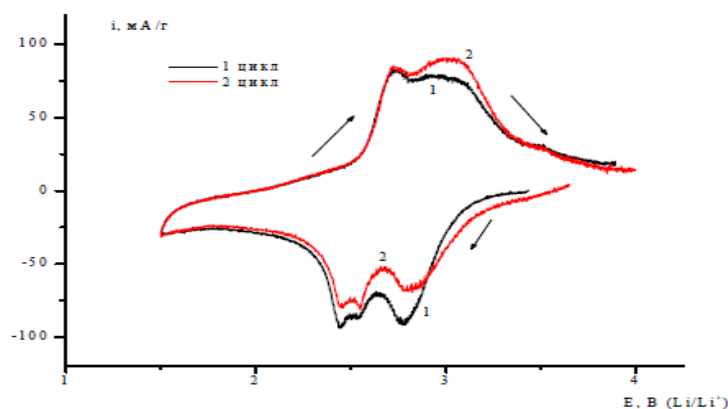
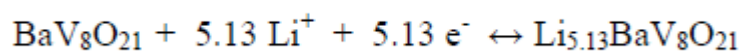


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы электрода из $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$. Скорость развертки потенциала 0.13 мВ/с. Электролит 1 М LiClO_4 в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Номера циклов указаны на рисунке.

На Рис.10 представлены циклические вольтамперограммы $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода. Эти кривые являются, по существу, дифференциальной формой зарядно-разрядных кривых.

Использованная в данной работе скорость развертки потенциала составляла 0.13 мВ/с, что приблизительно соответствовало 5-ти часовому режиму заряда-разряда в гальваностатическом режиме. На катодной части кривой регистрируются два пика при потенциалах 2.77 и 2.44 В. На анодной части кривой регистрируются ответные пики при потенциалах 2.74 и 3.03 В. Пики на ЦВА (так же как площадки на зарядно-разрядных кривых) отражают процесс внедрения и экстракции лития. Разница между потенциалом анодного пика и потенциалом соответствующего ему катодного пика составляет 0.25 В для первого пика и 0.30 В для второго. Такая разница потенциалов типична для интеркаляционных материалов.

Разрядная емкость, рассчитанная из циклической вольтамперограммы составила 165 и 156 мАч/г для первого и второго циклов, соответственно, что хорошо согласуется с результатами гальваностатического циклирования. Теоретическая разрядная емкость $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ в расчете на внедрение одного атома лития в молекулу составляет 30.4 мАч/г (26.8 Ач/881г). Таким образом, разрядная емкость, равная 156 мАч/г, соответствует внедрению в среднем 5.13 атомов лития на молекулу $\text{Li}_{5.13}\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ (т.е. 0.64 атома лития на атом ванадия), при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4.36. Суммарно процесс внедрения – экстракции лития в $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ можно описать уравнением:



На рис.11 представлено изменение разрядной емкости $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода при гальваностатическом циклировании. Разрядная емкость стабильна и со второго по 20 цикл практически не меняется. Неизменность этой характеристики при циклировании чрезвычайно важна для практического использования таких материалов в литиевых аккумуляторах.

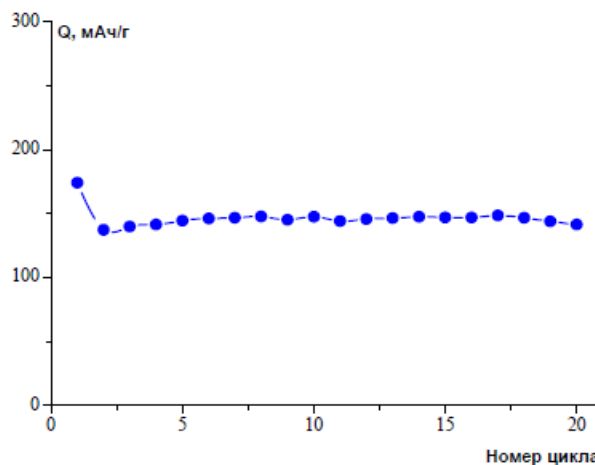


Рис.11. Изменение разрядной емкости электрода из $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода при циклировании. Плотность тока 20 мА/г. Электролит 1 М LiClO_4 смеси ПК-ДМЭ (7:3).

Таким образом, полученные висеры прекрасно подходят по морфологии и электрохимическим свойствам для использования в качестве армирующих волокон при создании гибких электродов нового поколения на основе ксерогеля V_2O_5 .

5. Выводы по практической работе

1. Композит на основе оксида марганца Mg/MnO_2 – Mg-тодорокит с туннельной структурой (3x3) успешно синтезирован гидротермальной обработкой слоистого оксида

марганца - Mg-бусерита ($3x\infty$), содержащего гидратированные ионы магния в межслоевом пространстве. Н-форма тодорокита получена путем ионного обмена в матрице тодорокита.

2. Установлено, что ионы Mg^{2+} , находящиеся в матрице тодорокита, склонны к обмену на H^+ , однако, Mg-тодорокит не вступает в реакции ионного обмена с Cs^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Н-тодорокит, предварительно полученный из Mg-тодорокита, в значительной степени интеркалирует эти катионы. Проведенные исследования дают основания рассматривать Н-форму тодорокита в качестве экологически чистого высокоселективного «многоразового» ионного фильтра для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов.

3. Представлена методика синтеза вискероов на основе оксида ванадия (V). Установлено, что наибольший выход вискероов получается при гидротермальной обработке прекурсора в режиме 250 °С - 48 часов. Показано, что полученные кристаллы обладают рекордной анизотропией (отношение длина : ширина достигает 40000 : 1), хорошей упругостью и отсутствием дислокаций. Благодаря этим особенностям, данные вискероы идеально подходят для использования в качестве армирующих волокон в перспективных многофункциональных материалах на основе ксерогеля V_2O_5 .

4. Полученные вискероы представляют из себя новую фазу. Установлены параметры ячейки данного соединения. В настоящее время ведется работа по поиску структурной модели, в том числе при помощи компьютерного моделирования в расчетных программах.

5. Проведены подробные исследования электрохимических свойств вискероов BaV_8O_{21} .

Установлено, что величина удельной плотности материала составляет $\sim 7,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·м. Исследованы процессы интеркаляции / деинтеркаляции ионов Li^+ в структуру кристаллов. Разрядная емкость такого материала примерно равна 156 мАч/г, что соответствует внедрению 0,64 атома лития на атом ванадия, при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4,36. Величина разрядной емкости стабильна со второго цикла гальваностатического циклирования, что чрезвычайно важно для использования в литиевых аккумуляторах.

Библиографический список

1. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D. // Nature, 1994, V. 368, P. 317 - 321.
2. Shen Y.F., Zenger R.P., DeGuzman R.N., Suib S.L., McCurdy L., Potter D.I., O`Young C.L. // Science, 1993, V. 260, P. 511 - 517.
3. Cao H., Suib S.L. // J. Am. Chem. Soc., 1994, V. 116, P. 5334 - 5343.
4. Tsuji M., Abe M. // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, V. 58, P. 1109 - 1117.
5. Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem., 1997, V. 3, P.1 - 11.
6. Koksbang R., Barker J., Shi H., Saidi M.Y. // Solid State Ionics, 1996, V. 84, P. 1 - 9.
7. Strobel P., Mouget C. // Mater. Res. Bull., 1993, V. 28, P. 93 - 101.
8. Ching S., Krukowska K. S., Suib S. L. // Inorganica Chimia. Acta, 1999, V. 294, P. 123 - 130.
9. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С. Балахонов, Д. Семененко, Е. Померанцева, А. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков «Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискероов на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-x} » Защита металлов.
10. С.В. Балахонов, Ю.В. Коленько, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин, А.Г.Вересов, академик Ю.Д. Третьяков «Морфологические особенности и ионно-обменные свойства Н-формы тодорокита» Доклады Академии Наук (Химия), 2006 (июль), №1, т. 409, ч. 1, стр. 101 – 103.

11. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин «Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием Н-формы тодорокита, синтезированной гидротермальным методом» Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.
12. Liu Z-h., Ooi K. // Chem. Mater., 2003, V. 15, P. 3696- 3709.
13. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem., 1999, V. 9, P. 319 - 326.
14. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С.В. Балахонов, Д.А. Семененко, Е.А. Померанцева, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков «Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеров на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-X} » Защита металлов.

Практическое занятие № 3

Синтез и диагностика кристаллов для конвертирования лазерного излучения в излучение УФ диапазона

1. Цель занятия

Познакомить студентов с практическими подходами к синтезу и диагностике кристаллических галогенпентаборатов с хильгардитной структурой.

2. Введение

После создания источников лазерного излучения были открыты явления взаимодействия лазерного излучения с кристаллическими веществами. В частности, было обнаружено, что при прохождении лазерного луча через некоторые кристаллы (например, кварца) в выходящем потоке наряду с начальным наблюдается поток света с удвоенной частотой. С тех пор это явление (именуемое генерацией второй гармоники – ГВГ) нашло широкое применение в различных областях техники.

В настоящее время с ним связывают возможность решения одной из острых проблем фотоники - создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра. Ввиду крайне невысокого времени жизни оптически активной среды и необходимости интенсивного возбуждения электронов, прямое генерирование лазера рассматриваемого частотного диапазона в кристаллической среде представляется нереализуемой задачей. Основной путь создания твердотельного УФ источника на сегодняшний день связывают с использованием эффекта ГВГ, чтобы с его помощью конвертировать излучение стандартного лазерного источника в УФ излучение. Поэтому поиск кристаллов, пригодных в качестве материалов для таких конверторов, составляет одну из актуальных проблем фундаментального материаловедения.

В качестве ключевого материала для таких конверторов рассматриваются бораты, ввиду очень широкого интервала их спектральной прозрачности и высокой лучевой стойкости, однако большинство из них обладает низкой нелинейно-оптической восприимчивостью.

Недавно было обнаружено, что одним из перспективных в этом отношении соединений является бромборат свинца $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$, обладающий уникальным сочетанием параметров с точки зрения использования его в качестве материала обсуждаемых конверторов. Интенсивности сигнала ГВГ, измеренные на образцах аналогичных соединений кальция, стронция, бария, европия, оказались на порядок ниже по сравнению с наблюдаемыми у свинцовых производных (табл. 1). Полагают, что отмеченная аномалия связана с наличием у свинца неподеленной электронной пары. Тогда существенное воздействие на НЛО свойства должна оказать частичная замена Pb^{2+} каким-либо другим катионом без неподеленной пары.

В соответствии с этим постулатом, на данном практическом занятии будут рассмотрены попытки синтеза, рентгенографической и ГВГ диагностики катионсмешанных галогенборатов состава $\text{Pb}_{2-x}\text{M}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{L}$, где $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}$; $\text{L} = \text{Cl}$.

Таблица 1

Кристаллографические и НЛО параметры соединений с хильгардитной структурой.

Соединение	Пр гр	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$I_{2\omega}/I_{2\omega(\text{SiO}_2)}$
$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11.26	11.13	6.300	4
		11.257(8)	11.138(7)	6.12(9)	
$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.39(7)	11.25(3)	6.29(3)	5
$\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	P4_22_12	11.35	11.35	6.50	-
$\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.50	11.38	6.48	-
$\text{Ba}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	P4_22_12	11.58	11.58	6.69	-
$\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11.364	11.301	6.504	-
$\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.503	11.382	6.484	-
$\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.59	11.68	6.64	32
$\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnmm	11.38	11.31	6.498	7
		11.401(6)	11.323(4)	6.504(6)	
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pmm2	11.32	11.32	6.536	20
		11.414(9)	11.410(3)	6.583(6)	
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.524	11.431	6.5399	80
		11.510(1)	11.419(1)	6.530(4)	

3. Экспериментальная модель

3.1. Синтез однокатионных хильгардитов

3.1.1. Синтез $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$

Описанные в литературе методы синтеза указанного в подзаголовке соединения включают в свой цикл трудоемкие процессы обезвоживания кристаллогидрата трихлорида европия (III) с последующим восстановлением водородом для получения EuCl_2 (чрезвычайно гигроскопического продукта). Мы в основу нашей методики положили другую схему: $4\text{Eu} + \text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{EuOCl} + 15\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ (1)

В качестве исходных веществ использовали $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Eu_2O_3 , металлический Eu. Все реактивы ХЧ.

Перечисленные выше заводские реактивы подвергали предварительной обработке:

- Eu_2O_3 перед проведением основного синтеза прокаливали для его декарбонизации при температуре 1000°C в течение 24 часов.

- B_2O_3 получали непосредственно перед взятием навесок прокаливанием на газовой горелке H_3BO_3 в алундовом тигле. В результате дегидратации кислоты получали расплавленный оксид, который вытягивали металлическим шпателем в виде тонких стеклообразных нитей и перетирали их в алундовой ступке.

• Металлический Eu, хранившийся в керосине, промывали в гептане, высушивали (с помощью фильтровальной бумаги), переносили в камеру, продуваемую аргоном, и измельчали в атмосфере аргона необходимое количество европия.

Необходимый в соответствии со схемой (1) EuOCl готовили следующим образом: трихлорид-кристаллогидрат $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ насыпали в алундовую лодочку, которую размещали далее в горизонтальном кварцевом реакторе, находящемся в электрической высокотемпературной камерной печи ПВК 1, 4-8 (рис. 1). Через реактор продували поток влажного воздуха (через промывалку с H_2O – рис.1), нагревали (за 0,5 часа) реактор до температуры 500°C и выдерживали его при этих условиях в течение 4,5 часов. Затем ток воздуха через нижнюю промывалку (рис. 1) перекрывали и проводили охлаждение в режиме остывающей печи в токе сухого воздуха (поток воздуха переключен на промывалку с H_2SO_4 – рис.1).

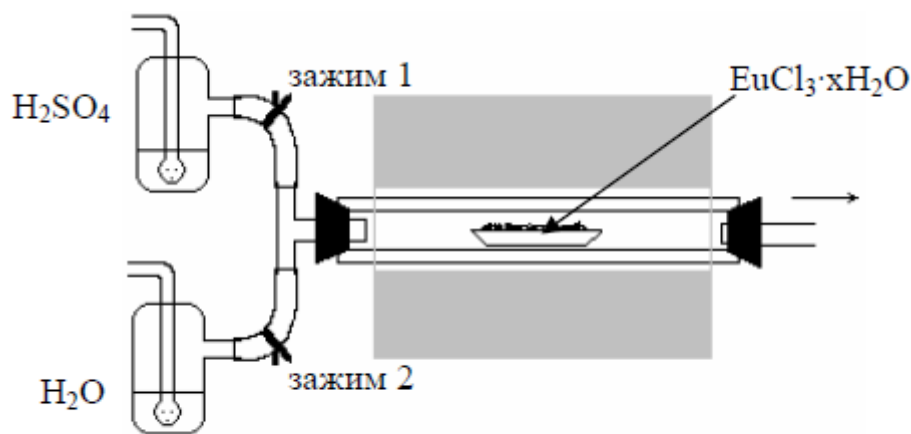


Рис. 1. Схема установки для синтеза EuOCl .

РФА показал, что конечный продукт представлял собой искомую фазу EuOCl .

Подготовленные описанным образом исходные вещества, взятые в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением 1, перемешивали, перетирали в агатовой ступке и переносили в тигель, запаянный в вакуумированную кварцевую ампулу. В связи с тем, что европиевый хильгардит имеет высокую температуру плавления, синтез проводили при 1000°C с последующим медленным охлаждением со скоростью $3,5$ град/ч (табл.2), чтобы избежать стеклообразования, характерного для боратных систем.

Таблица 2

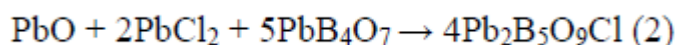
Режим отжига шихты номинального состава $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$

$T^\circ\text{C}$	25-1000	1000	1000-900	900-850	850-800	800-770	770-720	720	720-650	650-600	600-550
вр, ч	10	5	17	17	17	17	17	17	17	17	17

Согласно данным РФА конечного продукта, образец представлял собой практически монофазный $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ (из 26 линий остались непроиндцированными лишь 3 слабые).

3.1.2. Синтез $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$

В основу получения свинцового хильгардита положили иную схему:



При таком варианте все операции по приготовлению шихты могли проводить на воздухе. Учитывая относительно низкую температуру плавления целевого соединения

(<800 °С), температуру твердофазного отжига следовало ограничить ~700 °С. При этих условиях можно пренебречь возможностью изменения шихты за счет улетучивания какого-либо компонента и вести синтез в открытом сосуде на воздухе. Однако отсутствие процесса частичного окисления Pb(II) в Pb(IV) в таком случае целесообразно было подтвердить эмпирически.

В качестве исходных веществ использовали PbCl_2 , H_3BO_3 , PbO (желтая модификация). Все реактивы ХЧ.

Необходимый по схеме (2) прекурсор PbB_4O_7 получали из оксида свинца и борной кислоты: $\text{PbO} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{PbB}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)

Смесь стехиометрических (по уравнению 3) количеств исходных компонентов загружали в алундовый тигель и ожигали в печи «Снол» по ступенчатому режиму (табл. 3). Первая ступень соответствовала температуре плавления B_2O_3 , при которой оксид бора, реагируя с оксидом свинца, формирует твердофазные прекурсоры. Этому предшествует этап дегидратации борной кислоты, сопровождающейся «вспениванием» образца, обуславливающим неоднородное распределение частиц по массе продукта. Поэтому в качестве необходимого шага в режиме обработки шихты предусматривали промежуточное перетирание образца.

Таблица 3

Режим отжига шихты ($\text{PbO} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$)

Т°С	25-455	455	Образец охлажден, перетерт и поставлен вновь на отжиг	25-680	680	680-25
Время, ч	2	59		3.3	58.3	Режим остывающей печи

РФА подтвердил соответствие конечного продукта искомому соединению.

Из полученного описанным способом PbB_4O_7 и охарактеризованных выше PbO и PbCl_2 приготовили две идентичные стехиометрические (по уравнению 2) смеси. Одну из них поместили в открытый алундовый тигель, другую - в тигель, запаянный в кварцевую ампулу. Последнюю вакуумировали (10^{-2} мм рт ст) и отпаяли пламенем кислородной горелки. Режим отжига (табл. 4) подбирали так, чтобы обеспечить твердофазный синтез. Температура первой ступени была выбрана близкой к температуре плавления PbCl_2 (501 °С), при которой скорости твердофазных реакций с участием хлорида максимальны, а улетучивание этого компонента практически отсутствует. Далее температуру поднимали (600 °С) выше точки плавления хлорида и после непродолжительной выдержки, выходили на конечную температуру 700 °С.

Рентгенограммы конечных продуктов отжига в открытом тигле и в тигле в вакуумированной кварцевой ампуле были совершенно идентичны и соответствовали искомой хильгардитной фазе. Отсюда следовал также вывод об отсутствии при использованных температурах процесса окисления свинца и, тем самым, возможности получения фаз с участием свинцового хильгардита в открытых реакторах.

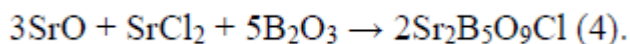
Таблица 4

Режим отжига шихты номинального состава $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$

Т°С	25-450	450	450-600	600-700	700	700-450
время, ч	2	4	2	2	72	24

3.1.3. Синтез $Sr_2B_5O_9Cl$

Синтез указанного соединения осуществляли в соответствии со схемой:



В качестве исходных веществ использовали $SrCO_3$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3 . Все реактивы ХЧ.

- SrO получали прокаливанием при $1100^\circ C$ карбоната стронция в течение 24 часов.
- $SrCl_2$ получали дегидратацией $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ путем прокалывания кристаллогидрата на газовой горелке непосредственно перед взятием навесок.
- B_2O_3 получали аналогично тому, как это проводили при синтезе европиевого хильгардита (1.1).

Из охарактеризованных выше веществ готовили стехиометрическую смесь исходных продуктов согласно уравнению 4 и смесь с (20%) избытком хлорида. Последний добавляли из соображений о возможности испарения этого компонента при планируемых достаточно высоких температурах и легкости отмывки излишка из конечного продукта водой.

Обе навески взяты в сухой камере, перетерты в алундовой ступке, каждая помещена в тигель, запаянный в кварцевую ампулу. Эти ампулы вакуумированы ($p=10^{-2}$ мм рт. ст.) и отпаяны пламенем кислородной горелки. Отжиг обеих смесей проводили в одной печи по режиму, представленному в таблице 5, который предусматривал медленное охлаждение образцов до температуры $700^\circ C$, при которой в стехиометрической смеси должны присутствовать только твердофазные продукты, а в другой шихте наряду с ними - расплав хлорида. Эти условия, на наш взгляд, были достаточными, чтобы избежать процесса стеклообразования.

Таблица 5

Режим отжига смесей номинального состава $Sr_2B_5O_9Cl$ и $(Sr_2B_5O_9Cl + SrCl_2)$

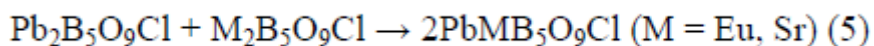
$T^\circ C$	25- 950	950	950- 945	945- 940	940- 935	935- 920	920- 910	910- 900	900- 800	800- 700
время, ч	10	59	12	15	24	40	9	12	24	24

По окончании отжига стехиометрическую смесь перетерли и отобрали пробу на РФА, а другой продукт после перетирания отмывали водой для удаления остатков $SrCl_2$, высушивали, после чего отобрали пробу на РФА. Рентгенограммы обоих описанных образцов оказались идентичными друг другу и соответствующими искомой фазе.

3.2. Синтез смешаннокатионных хильгардитных соединений

3.2.1. Поиск соединений с общим составом $PbMB_5O_9Cl$ ($M = Eu, Sr$)

Хильгардитные соединения, получение которых описано выше, использовали как компоненты смесей для поискового синтеза смешаннокатионных соединений, в соответствии со схемой:



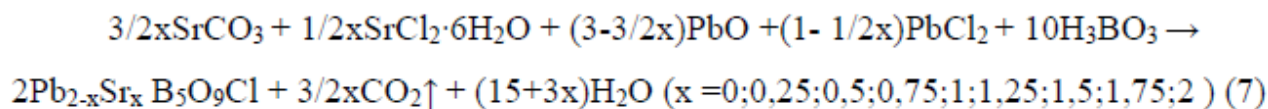
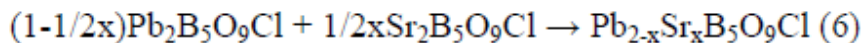
Стехиометрические смеси (согласно уравнению 5) перетирали в агатовой ступке и помещали в алундовые тигли, запаянные в кварцевые ампулы. Отжиг проводили по программе, которая включала два шага: 1) выйти на $700^\circ C$ за 6 часов; 2) держать $700^\circ C$ в течение 60 часов, после чего охлаждение в режиме выключенной печи.

Рентгенограммы обоих конечных продуктов практически полностью проиндцированы в предположении хильгардитной ромбической ячейки, что свидетельствует о том, что нам удалось получить новые хильгардитные фазы с двумя типами катионов. Слабые примесные

линии на двух обсуждаемых рентгенограммах не совпадают между собой, и могут быть соотнесены в одном случае с европиевым, в другом – со стронциевым пентаборатхлоридом.

3.2.2. Поиск соединений с общим составом $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$ ($x=0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$)

Далее в рамках свинец-стронциевой системы попробовали получить смешаннокатионные соединения с шагом 0,25 по приведенным ниже общим схемам 6,7:



Синтезы, отвечающие схеме 6, проводили в условиях, аналогичных п. 2.1.

Реакции, соответствующие общему уравнению 7, в одном случае проводили в открытых алуновых тиглях на воздухе, отжигали в 3 этапа: нагревали до 700°C, выдерживали 700°C 120 часов, затем охлаждали, перетирали и опять отжигали. В другом случае также выдерживали 120 часов при 700°C, а затем закаляли на воздухе.

Идентификация конечных продуктов, проведенная методом РФА, подтвердила их принадлежность к структуре хильгардита и указала на незначительное присутствие примесей боратов металлов.

3.3. Тестирование новых соединений методом ГВГ

Все исходные хильгардитные пентаборатхлориды и полученные нами новые разнокатионные соединения тестировали методом ГВГ (измерения проведены Плачиндой П.А и Стефановичем С.Ю.). Следует подчеркнуть, что при измерении интенсивности сигнала ГВГ на порошке конечный результат будет зависеть еще и от степени дисперсности образца. Поэтому количественное сопоставление параметров ГВГ требует стандартизации всех условий съемки, в том числе и монодисперсности образцов, что вызывает трудности сопоставления информации, полученной из разных источников. В связи с изложенным, мы провели тестирование наших фаз (табл. 6) на стандартизированных в каждой серии образцах, что дает нам основание количественного сравнения интенсивностей сигнала в рядах Pb-PbEu-Eu и Pb-PbSr-Sr хильгардитных соединений.

Из табл. 6 следует, что замена свинца на европий в хильгардитном кристалле «подавила» эффективность ГВГ исходного свинцового соединения, в то время как в стронциевой системе смешаннокатионное соединение обладает приблизительно средней величиной сигнала ГВГ по сравнению с исходными хильгардитными фазами.

Таблица 6

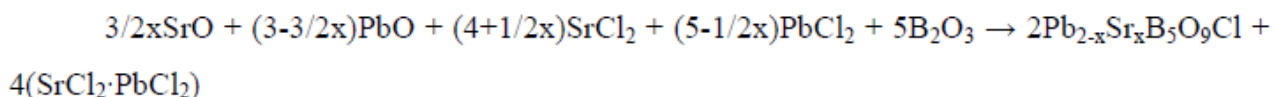
Интенсивность ($I_{2\omega}$) сигнала второй гармоники (в отн. ед. по кварцу $I_{2\omega(SiO_2)}$), генерируемого поликристаллическими образцами $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ ($M=Eu, Sr$)

x	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
$I_{2\omega}/I_{2\omega(SiO_2)}, M=Eu$	27	-	-	-	2,5	-	-	-	2,3
$I_{2\omega}/I_{2\omega(SiO_2)}, M=Sr$	60	55	48	42	32	27	18	12	8

3.4. Попытка получения кристаллов $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$ ($x=0; 1; 2$)

Для получения кристаллов указанных в подзаголовке воспользовались методом «из раствора в расплаве». В качестве флюса применяли избыток эквимольной смеси хлоридов свинца и стронция.

Состав шихты определяли в соответствии со следующей схемой процесса:



Все навески взяты в сухой камере, продуваемой аргоном, перетерты в алундовой ступке и помещены в алундовые тигли, запаянные в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали ($p=10^{-2}$ мм рт. ст.) и отпаяли. Режимы отжига (табл. 7, 8, 9) обеспечивал охлаждение расплава со скоростью $\sim 2 - 3$ град/ч.

Таблица 7

Режим отжига образца номинального состава $\text{PbSrB}_5\text{O}_9\text{Cl} + n(\text{SrCl}_2\cdot\text{PbCl}_2)$.

Т°С	25-1000	1000	1000-950	950-900	900-850	850-800	800-750	750-700
время, ч	14	1.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5

Таблица 8

Режим отжига шихты номинального состава $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} + \text{PbCl}_2$

Т°С	25-900	900	900-825	825-750	750-675	675-600	600-525	525-450
время, ч	10	1.5	16	16	16	16	16	16

Таблица 9

Режим отжига шихты номинального состава $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} + \text{SrCl}_2$

Т°С	25-1100	1100	1100-1060	1060-1027	1027-994	994-961	961-928	928-895
время, ч	10	1.5	16	16	16	16	16	16

Конечные продукты представляли собой серые массы, на поверхности которых сформировалось много прозрачных пластинчатых кристаллов. Из них удалось отобрать кристаллы, пригодные для структурного анализа. Рентгеновскую съемку осуществили на дифрактометре САД-4. Съемка и расшифровка структур проведены Оленевым А.В. Кристаллы, выращенные из раствора в расплаве смеси хлоридов стронция свинца, диагностировали на содержание тяжелых элементов методом EDX анализа. Все они характеризовались очень низким содержанием свинца ($\text{Pb}/\text{Sr}=1/30; 1/40$). Поэтому установить характер распределения разных катионов в решетке хильгардита на основе монокристаллических рентгеновских данных не представлялось возможным.

Полное решение структуры $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$) показало, что эти соединения являются типичными представителями класса хильгардита. Структура их построена из боркислородного каркаса, содержащего сквозные каналы, в которых размещены атомы хлора и металла (рис. 2). Структура содержит две кристаллографически независимые катионные позиции.

Структура синтезированных нами фаз ранее не была описана, поэтому эта информация – пополнение банка структурных данных хильгардитного семейства. Однако она не проливает свет на характер распределения металлов в решетке двухкатионных кристаллов.

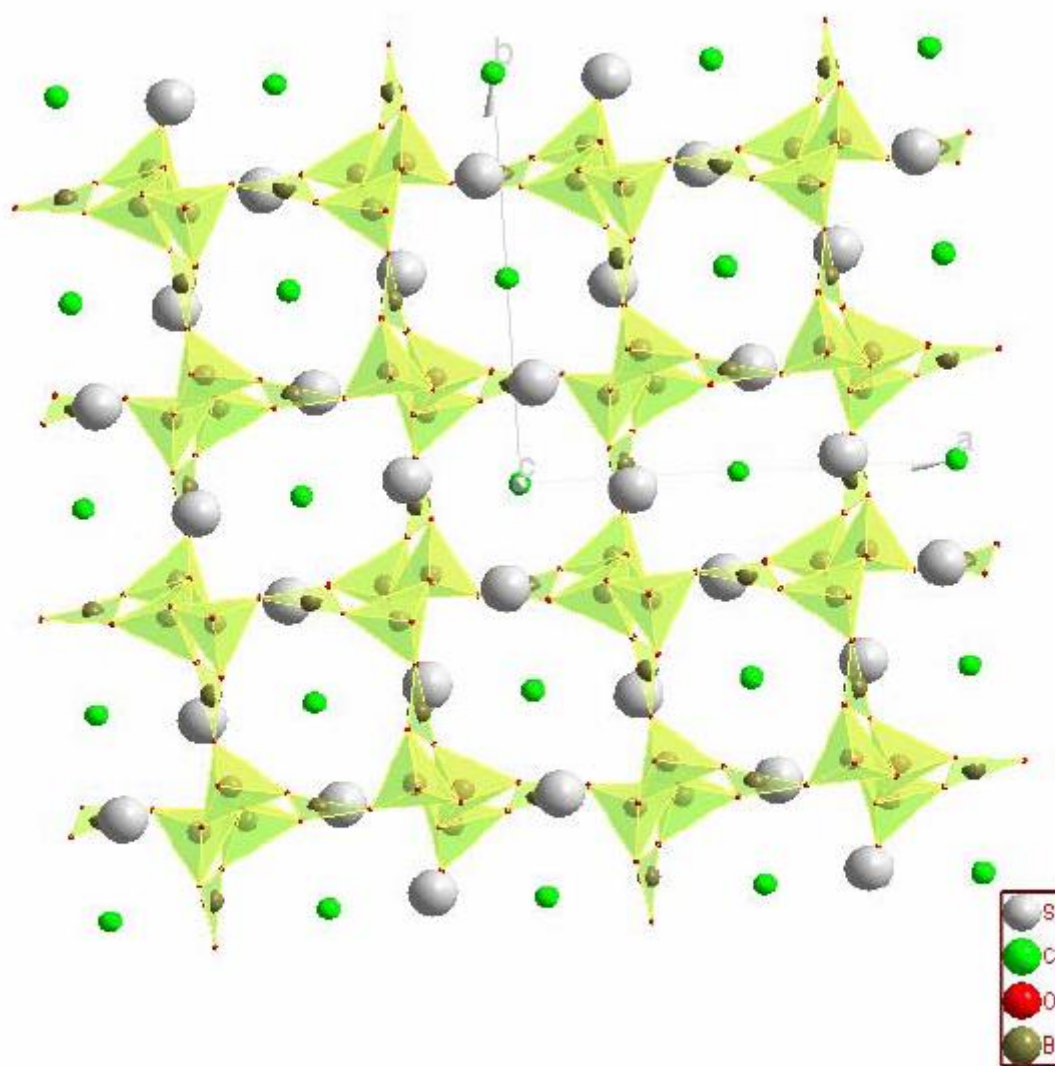


Рис. 2 Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{B}_9\text{O}_9\text{Cl}$

3.5. Рентгеноструктурный анализ смешаннокатионных фаз на поликристаллических образцах

Так как получить кристалл смешаннокатионного соединения не удалось, мы подвергли рентгеноструктурному анализу по Ритвельду поликристаллические образцы $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ($x=1; 1,5; 1,75$). Уточненные при этом параметры элементарной ячейки приведены в табл. 10. Анализ распределения металлов по катионным позициям показал, что для соединений с $x=1,5$ и $1,75$ реализуется их статистическое распределение по двум кристаллографически независимым позициям, в то время как для соединения с $x=1$ наблюдается тенденция к упорядочению: каждая позиция преимущественно заселяется определенным катионом.

Таблица 10

Уточнение параметров элементарной ячейки некоторых поликристаллических образцов.

Соединение	пр. гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	wRp	Rp
$\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11,38386(15)	11,33300(15)	6,51147(8)	6,47	4,57
$\text{Pb}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11,38173(13)	11,32688(13)	6,50288(8)	6,18	4,72
$\text{PbSrB}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11,3513(3)	11,3664(4)	6,5271(1)	10,85	7,78

4. Обсуждение результатов

В ходе выполнения работы нами получены первые смешаннокатионные хильгардитные соединения $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ ($M=Sr$ $x=0,25;0,5;0,75;1;1,25;1,5;1,75$; $M=Eu$ $x=1$). В литературе высказывалась мысль о том, что какой-либо конкретный боратный анион стабилизируется лишь определенным набором катионов, усредненный радиус и сила льюисовских кислот которых попадают в заданный интервал значений. Поскольку каждый из использованных нами катионов попадает в перечень пригодных для стабилизации хильгардитных радикалов, то, очевидно, и усредненные величины упомянутых параметров для каждой пары этих катионов удовлетворяют требованию. С этих позиций полученный нами результат является закономерным.

Однако характер изменения параметров элементарных ячеек в рядах хильгардитных пентаборатхлоридов $Pb-PbEu-Eu$ и $Pb-PbSr-Sr$ не тривиален (рис. 3). Если предположить образование непрерывных твердых растворов между двумя изоструктурными соединениями, то значения параметров элементарных ячеек двухкатионных соединений должны лежать на прямой, соединяющей точки соответствующих величин исходных компонентов (закон Вегарда). Однако из рисунков следует отклонение параметров от указанной зависимости, особенно резкое в европиевой системе. Положительное отклонение может быть связано с упорядочением разнородных катионов в металлических позициях хильгардитной структуры.

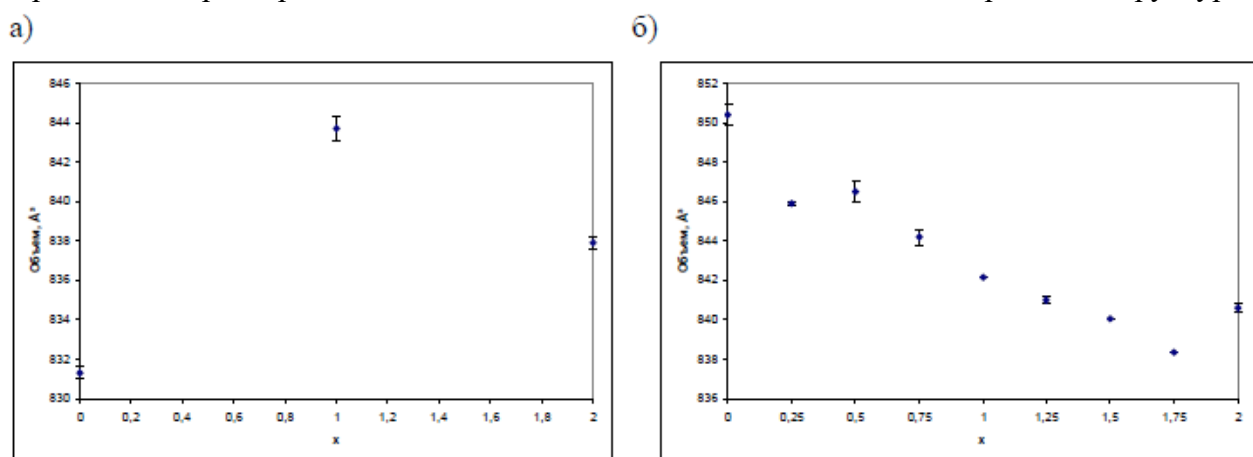


Рис.3. Объемы элементарных ячеек фаз $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ (а) $M=Eu$; б) $M=Sr$)

Эту гипотезу косвенно подтверждают результаты тестирования ГВГ наших фаз.

Проявление оптической нелинейности связывают с наличием в структурах сильно асимметричных связей, когда поляризуемая электронная плотность находится большей частью по одну сторону от центрального атома. Двухвалентный свинец, обладающий легко поляризуемой неподеленной парой, является в этом смысле наиболее характерным. Длины связей $Pb-O$ не демонстрируют полярного распределения, однако связи $Pb(1)$ с атомами брома резко асимметричны, и поэтому именно этот атом вносит основной вклад в аномальную величину ГВГ сигнала. Тогда при строго упорядоченном распределении свинца и европия, при котором европий занимает позицию $Pb(1)$, мы должны получить резкое падение эффективности ГВГ (на уровне европиевой фазы), что и наблюдаем в эксперименте.

С этих же позиций может быть истолкована совокупность рентгенографических и ГВГ данных по свинец-стронциевой системе, но в предположении меньшей степени упорядочения разнородных металлов в решетке двухкатионной фазы.

5. Выводы по практической работе

1. Синтезированы и рентгенографически охарактеризованы галогенбораты $M_2B_5O_9Cl$ ($M= Pb, Eu, Sr$). Выращены монокристаллы для $M= Pb, Sr$, на которых решены структуры этих фаз.

2. Получены новые соединения с хильгардитной структурой $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ ($M = Eu, Sr$). Высказано предположение об упорядоченном расположении разнородных катионов в позициях металла в хильгардитной структуре, высокая степень упорядочения предполагается в свинец-европиевой системе.

3. Проведено тестирование полученных соединений методом ГВГ. Показано, что интенсивность сигнала второй гармоники, генерируемого свинцовым соединением, в два раза выше, чем генерируемого свинцово-стронциевой фазой, и на порядок выше интенсивности сигнала, генерируемого европиевым и смешаннокатионным (Eu-Pb) соединениями. Последний факт связывается с размещением атомов европия в позиции Pb(1) в структуре хильгардита.

Библиографический список

1. **Материаловедение:** Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова.—5-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 2006.—384 с, ил.
2. **Новые материалы** / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.; Под научной. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2008. – 736 с.
3. **Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.** Материаловедение: Учебник для вузов. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
4. **Пейсхаков А.М., Кучер А.М.** Материаловедение технология конструкционных материалов. Учебник. / А.М. Пейсхаков, А.М. Кучер – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.
5. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
6. **Нано- и микросистемная техника.** От исследований к разработкам: сборник статей / под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2005. – 592 с.
7. **Гусев А.И., Ремпель А.А.** Нанокристаллические материалы/А.И.Гусев, А.А.Ремпель. – М.: Физматлит, 2004 – 224 с.
8. **Золотухин И.В.** Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособие/ И.В. Золотухин, Ю.Е.Калинин, О.В.Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2006. – 360 с.
9. **Фролов Г.И.** Физические свойства и применение магнитопленочных наноконпонентов – Новосибирск.: Изд-во СО РАН, 2006. – 188 с.
10. **Пул Ч, мл.** Нанотехнология: учеб. пособие/Ч.Пул – мл., Ф.Оуэнс; прер. с англ. под ред. Ю.В.Головина; доп. В.В.Лучина. – 2-е изд., доп. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
11. **Лякишев Н.П.** Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов/Н.П.Лякишев, М.И.Алымов; РАН, Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148с.

Практическое занятие № 4

Решение прикладных задач в сфере создания новых материалов и технологий их обработки

1. Цель занятия

Получить практические навыки по решению задач по выбору и использованию современных материалов для различных изделий и конструкций, исходя из предъявляемых к ним требований.

2. Методические указания к решению задач

Решение приводимых задач предусматривает обоснованный выбор сплава и его обработки, при использовании которых в наибольшей степени обеспечиваются надежность деталей в условиях эксплуатации, указанных в каждой отдельной задаче. Как правило, в задачах приведены более типичные условия использования изделий, имеющие место в разных отраслях промышленности. В задачах сформулированы характерные свойства, которые должен иметь сплав в соответствующем изделии. Для решения задач надо проанализировать условия работы изделий – деталей машин, инструментов и др., выяснить напряженное состояние, которое возникает в них в условиях службы, возможные виды разрушений и другие причины выхода их из строя, так как от этого зависит выбор материала и способа обработки. Далее надо определить группу сплавов (например, конструкционных сталей общего назначения, чугунов, жаропрочных сталей и сплавов, инструментальных сталей, полимерных материалов и т. п.), обладающих свойствами, близкими к требуемым.

При решении таких задач студенты должны ориентироваться на применение менее дорогих материалов, и в то же время обладающих более высоким уровнем требуемых свойств, что должно обеспечить более длительный срок службы деталей и конструкций. Все это позволяет снизить материалоемкость указанных изделий, что имеет большое технико-экономическое значение. Кроме того, необходимо, чтобы при выборе тех или иных материалов студенты учитывали и технологические их свойства, с тем, чтобы использовать при изготовлении изделий более экономичные технологические процессы, позволяющие наряду с улучшением характеристик этих изделий, снизить их трудоемкость, себестоимость и расход материалов, например, в результате сокращения количества отходов.

Если при рассмотрении свойств намечаемых сплавов окажется, что они не удовлетворяют требованиям задачи, например, по прочности или по вязкости, то следует рассмотреть возможность их улучшения выбором термической или химико-термической обработки. При этом указать их виды, режимы, получаемую структуру и свойства. При выборе режимов обработки необходимо также указывать наиболее экономичные и производительные способы, особенно для деталей, изготавливаемых в условиях массового или крупносерийного производства. Дорогие легированные стали, содержащие никель, вольфрам, молибден или цветные сплавы, следует рекомендовать в тех случаях, когда выбор более дешевых материалов не может обеспечить требований, указанных в задаче. Сделанный выбор сплава надо обосновать.

Для получения навыков в выборе материала и обосновании принимаемой рекомендации приведены примерные решения типовых задач. При решении задач и указании структуры и свойств выбранных сплавов рекомендуется использовать ГОСТы и учебники, справочники и монографии.

3. Задачи по конструкционным сталям, чугунам и полимерным материалам

Пример задача 1:

Заводу нужно изготовить вал диаметром 70 мм для работы с большими нагрузками. Сталь должна иметь предел текучести не ниже 750 МПа, предел выносливости не ниже 400 МПа и ударную вязкость не ниже 900 кДж/м². Завод имеет сталь трех марок; Ст.4, 45 и

20ХН3А. Какую из этих сталей следует применить для изготовления вала? Нужна ли термическая обработка выбранной стали и если нужна, то какая? Дать характеристику микроструктуре и указать механические свойства после окончательной термической обработки.

Решение задачи

Химический состав стали марок Ст.4, 45 и 20ХН3А следующий:

Ст.4 (ГОСТ 380–71) – 0,18...0,27 % С; 0,4...0,7 % Мn; 0,12...0,30 % Si; <0,30 % Cr; <0,30 % Ni; < 0,05 % S и < 0,04 % P.

Ст.45 (ГОСТ 1050–71) – 0,42...0,50 % С; 0,50...0,80 % Мn; 0,17...0,37 % Si; < 0,25 % Cr; <0,25 % Ni; <0,045 % S; < 0,04 % P;

Ст.20ХН3А (ГОСТ 4543–71) – 0,17...0,23 % С; 0,30...0,60 % Мn; 0,17...0,37 % Si; 0,60...0,40 % Cr; 2,75...3,15 % Ni; 0,025 % S и 0,025 % P.

Сталь марки Ст.4, согласно ГОСТ, имеет следующие свойства в состоянии поставки (после прокатки иликовки): $\sigma_B = 420...540$ МПа, $\sigma_{0,2} > 240...260$ МПа, $\delta > 21$ %.

Сталь 45, согласно ГОСТ, в состоянии поставки (после прокатки и отжига) имеет твердость не более 207 НВ. При твердости 190...200 НВ сталь имеет предел прочности σ_B , не выше 600...620 МПа, а при твердости ниже 180 НВ предел прочности не превышает 550...600 МПа. Для отожженной углеродистой стали отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ составляет примерно 0,5. Следовательно, предел текучести стали 45 в этом состоянии не превышает 270...320 МПа.

Сталь 20ХН3А, согласно ГОСТ, в состоянии поставки (после прокатки и отжига) имеет твердость не более 250 НВ. Следовательно, предел прочности при твердости 230...250 НВ не превышает 670...750 МПа и может быть ниже 600 МПа для плавок с более низкой твердостью. Тогда предел текучести составляет 350...400 МПа, так как $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ для отожженной легированной стали 0,5...0,6.

Таким образом, для получения заданной величины предела текучести вал необходимо подвергнуть термической обработке.

Для низкоуглеродистой стали Ст4 улучшающее влияние термической обработки незначительно. Кроме того, Ст4 – как сталь обыкновенного качества имеет повышенное содержание серы и фосфора, которые понижают механические свойства и особенно сопротивление ударным нагрузкам. Для такого ответственного изделия, как вал двигателя, поломка которого нарушает работу машины, применение более дешевой по составу стали обыкновенного качества нерационально.

Сталь 45 относится к классу качественной углеродистой, а сталь 20ХН3А – к классу высококачественной легированной стали. Они содержат соответственно 0,42...0,50 и 0,17...0,23 % С и принимают закалку. Для повышения прочности можно применять нормализацию или закалку с высоким отпуском. Последний вариант обработки сложнее, но позволяет получить не только более высокие характеристики прочности, но и более высокую вязкость. В стали 45 минимальные значения ударной вязкости КСЧ (a_K) после нормализации составляют 200...300 кДж/м², а после закалки и отпуска с нагревом до 500 °С достигают 600...700 кДж/м².

Так как вал двигателя воспринимает в работе динамические нагрузки, а также и вибрации, более целесообразно применить закалку и отпуск. После закалки в воде углеродистая сталь 45 получает структуру мартенсита. Однако вследствие небольшой прокаливаемости углеродистой стали эта структура в изделиях диаметром более 20...25 мм образуется только в сравнительно тонком поверхностном слое толщиной до 2...4 мм.

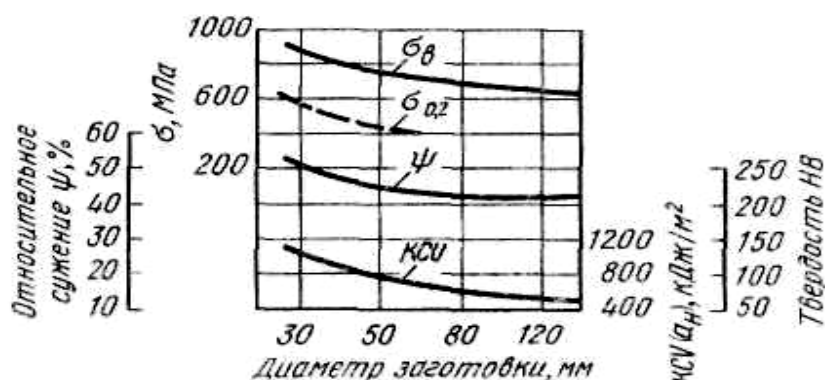


Рис. 1. Механические свойства углеродистой стали с 0,45 % С после закалки и отпуска в зависимости от диаметра заготовки

Последующий отпуск вызывает превращение мартенсита в сорбит только в тонком поверхностном слое, но не влияет на структуру и свойства основной массы изделий. Сталь со структурой сорбита отпуска обладает более высокими механическими свойствами, чем сорбита закалки и феррита + перлита. Наибольшие напряжения от изгиба, кручения и повторно переменных нагрузок воспринимают наружные слои, которые и должны обладать повышенными механическими свойствами. Однако в сопротивлении динамическим нагрузкам, которые воспринимает вал, участвуют не только поверхностные, но и нижележащие слои металла. Таким образом, углеродистая сталь не будет иметь требуемых свойств по сечению вала диаметром 70 мм (рис. 1).

Сталь 20ХН3А легирована никелем и хромом для повышения прокаливаемости и закаливаемости. Она получает после закалки достаточно однородную структуру и механические свойства в сечении диаметром до 75 мм. Для стали 20ХН3А рекомендуется термическая обработка:

1. Закалка с 820...835 °С в масле.

При закалке с охлаждением в масле (а не в воде, как это требуется для углеродистой стали) возникают меньшие напряжения, а следовательно, и меньшая деформация. После закалки сталь имеет структуру мартенсита и твердость не ниже 50 HRC.

2. Отпуск 520...530 °С. Для предупреждения отпускной хрупкости, к которой чувствительны стали с хромом (или с марганцем), вал после нагрева следует охлаждать в масле. Механические свойства стали 20ХН3А в изделии диаметром до 75 мм после термической обработки:

Предел прочности σ_b , МПа.....	900...1000
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа.....	750...800
Предел выносливости σ_{-1} , МПа.....	400...430
Относительное удлинение δ , %.....	8...10
Относительное сужение ψ , %	45...50
Ударная вязкость КСВ, кДж/м².....	9

Таким образом, эти свойства обеспечивают требования, сформулированные в задаче, для вала диаметром 70 мм.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 2.

Тросы самолетов, применяемые в условиях морской службы, должны обладать высоким пределом прочности (800...1000 МПа) и высокой устойчивостью против коррозии в морской воде. Указать состав стали, устойчивой, против корродирующего действия морской воды (без применения защитных покрытий), технологический процесс изготовления тросов, обеспечивающий получение высоких механических свойств в готовом тросе, и структуру стали. Сравнить структуру, стойкость против коррозии и поведение при сварке стали выбранного состава с хромистой сталью с содержанием 14 % Cr и 0,1 % Cu. Указать для

сравнения механические свойства, режим обработки и структуру стали, применяемой для изготовления тросов, от которых по условиям эксплуатации не требуется повышенной стойкости против коррозии.

Задача 3

Лопатки и другие детали особо мощных реактивных двигателей кратковременного действия работают в сильно окислительной среде при высоких температурах (1000...1200 °С). Металл, из которого изготавливают эти детали, должен обладать повышенной коррозионной стойкостью, высокими характеристиками кратковременной прочности при указанной температуре. Выбрать металл или сплав для названных изделий, указать его состав и свойства, а также привести метод защиты изделий от окисления.

Задача 4

Лопатки реактивных и турбореактивных двигателей работают в окислительной среде при высоких температурах (до 800...900 °С). Сплавы, из которых изготавливают эти детали, должны обладать повышенной коррозионной стойкостью (окалиностойкостью), высоким сопротивлением ползучести, длительной прочностью при указанных температурах. Выбрать состав сплава, указать методы термической обработки и привести изменение структуры и свойств после основных операций этой обработки.

Задача 5

Многие детали гидросамолетов изготавливают из высокопрочной стали (σ_B не менее 1200 МПа). По условиям эксплуатации эти детали должны быть, кроме того, устойчивы против коррозии в морской воде. Выбрать марку стали, привести ее химический состав, а также структуру и механические свойства после закалки. Привести способ обработки выбранной стали для повышения предела прочности до 1200 МПа, указав, как изменяются при этом другие механические свойства стали.

Задача 6

Поршневые пальцы диаметром 30 мм и длиной 50 мм должны иметь по условиям работы вязкую сердцевину и твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся износу (58...62 HRC). Указать режим обработки, обеспечивающий получение требуемых свойств, если пальцы изготавливают массовыми партиями из сталей 20 и 45. Привести химический состав сталей 20 и 45 и сравнить продолжительность выдержки изделий из стали 20 при цементации из стали 45 при других способах обработки для получения поверхностного твердого слоя толщиной 0,8...1,0 мм. Указать цикл всех операций термической обработки поршневых пальцев из этих сталей и механические свойства в сердцевине изделия из сталей 20 и 45.

Задача 7

Многие детали паровых турбин, например, лопатки, работают при повышенных температурах (400...500 °С) и в условиях воздействия пара и влаги. Сталь этого назначения должна обладать устойчивостью против ползучести и коррозии. Выбрать марку стали для лопаток, указать ее химический состав, а также режим термической обработки и микроструктуру в готовом изделии. Привести механические свойства выбранной стали при 20 °С и при 500 °С; сравнить их со свойствами углеродистой качественной стали, имеющей одинаковое содержание углерода. Указать, в каком направлении надо изменить химический состав и микроструктуру стали при необходимости повышения температуры работы деталей до 600...650 °С.

Задача 8

Нержавеющая хромоникелевая сталь некоторых составов обладает хорошей стойкостью против действия ряда химических сред, но после сварки становится чувствительной к интеркристаллитной коррозии в зоне, прилегающей к сварному шву. Указать химический состав, режим термической обработки и макроструктуру нержавеющей стали, стойкой против действия органических кислот, и указать, какой компонент должна содержать эта сталь для сохранения стойкости против межкристаллитной коррозии после сварки. Объяснить причины, вызывающие межкристаллитную коррозию. Сравнить состав, структуру, режим термической обработки, свойства и область применения стали выбранного состава с аналогичными характеристиками нержавеющей хромистой стали с таким же содержанием углерода.

Задача 9

Завод должен изготовить три вала двигателей. Они должны иметь предел прочности не ниже 750 МПа. Однако первый вал имеет диаметр 35 мм, второй 50 мм и третий 120 мм. Выбрать сталь для изготовления валов, обосновать сделанный выбор, рекомендовать режим термической обработки и указать структуру в готовом вале.

Задача 10

Палец шарнира диаметром 30 мм работает на изгиб, и срез должен, кроме того, обладать высокой износостойкостью на поверхности и высоким сопротивлением хрупкому и вязкому разрушению в сердцевине. Выбрать углеродистую сталь, привести ее состав и марку, рекомендовать режим химико-термической и термической обработки и указать структуру, механические свойства в сердцевине и твердость на поверхности после окончательной обработки. Указать желательную толщину твердого поверхностного слоя. Объяснить, в каких случаях необходимо выбрать легированную сталь и какие механические свойства можно гарантировать в стали указанных различных типов.

4. Задачи по выбору цветных металлов и сплавов*Пример задача 1*

Многие изделия изготавливают из латуни вытяжкой из листа в холодном состоянии. Иногда в изделиях обнаруживаются трещины, возникающие при вылеживании без приложения внешних нагрузок (так называемое «сезонное растрескивание»).

Объяснить сущность этого явления и указать способы его предупреждения. Подобрать марку латуни, не подверженной сезонному растрескиванию. Кроме того, описать структуру, механические и технологические свойства α - и $\alpha + \beta'$ -латуней.

Решение задачи

Латуни в зависимости от содержания цинка и структуры можно разделить на три класса:

1. α -латуни – до 39,5% Zn;
2. $\alpha + \beta'$ -латуни – от 39,5 до 45,7 % Zn;
3. β' -латуни – от 45,7 до 51 % Zn.

Увеличение содержания цинка изменяет структуру и свойства латуни (рис. 2). Увеличение содержания цинка до определенного предела повышает пластичность и прочность. Пластичность достигает максимальных значений при 30...32 % Zn, а прочность – при 40 %. При дальнейшем увеличении содержания цинка прочность и пластичность снижаются.

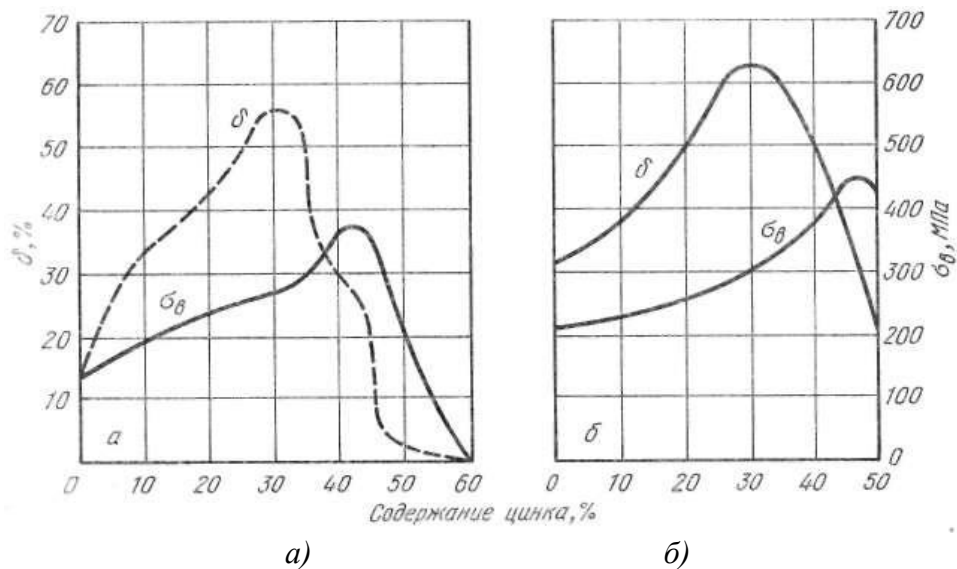


Рис. 2. Механические свойства латуни в зависимости от содержания цинка: а – литая латунь; б – катаная и отожженная латунь

Изменения свойств определяются свойствами соответствующих фаз, образующихся при введении цинка:

α-фаза представляет твердый раствор замещения, пластичность и прочность которой возрастают по мере увеличения содержания цинка;

β'-фаза – твердый раствор на базе электронного соединения с объемно-центрированной кубической решеткой и упорядоченным расположением атомов;

β'-фаза отличается повышенной хрупкостью и твердостью, поэтому образование β'-фазы снижает вязкость и повышает твердость. При нагреве выше 450 °С β'-фаза превращается в неупорядоченный твердый раствор β, отличающийся большей пластичностью, чем β'-фаза. Из диаграммы состояния видно, что α + β'-латуни приобретают при таком нагреве однородную структуру β-твердого раствора, а следовательно, и большую пластичность. Эти свойства фаз определяют технологический процесс изготовления изделий из различных сортов латуни, а также их назначение. Изделия из α-латуни изготавливают главным образом холодной или горячей деформацией; обработка резанием не дает достаточно чистой поверхности. Изделия из α + β'-латуни изготавливают горячей (прессование, штамповка) или холодной деформацией (но без вытяжки) или обработкой резанием.

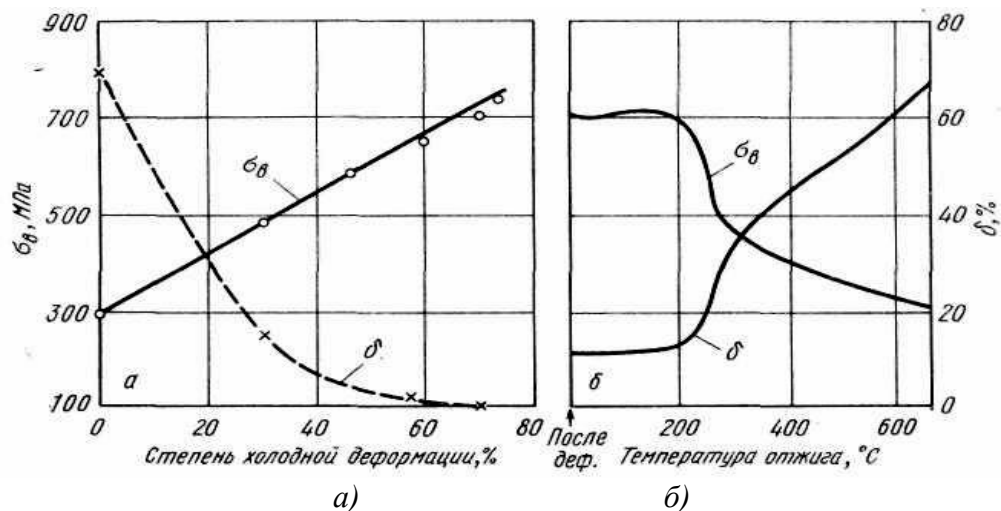


Рис. 3. Механические свойства латуни Л70 в зависимости: а – от степени деформации; б – температура отжига

Изделия из α - или $\alpha + \beta'$ -латуней применяют в отожженном или в наклепанном состоянии, поскольку термическая обработка (закалка и отпуск) не дает заметного эффекта. В наклепанном состоянии (т. е. после холодной деформации) латунь обладает большой прочностью при пониженной вязкости (см. рис. 2). В результате последующего отжига прочность сплава понижается, но пластичность возрастает (рис. 3).

Холодная деформация латуни создает в изделии остаточные напряжения. Они возникают и в результате местной холодной деформации (при изгибе деталей, чеканке, развальцовке и т. п.). При вылеживании или эксплуатации в латунных изделиях иногда возникают трещины. «Сезонное растрескивание» наблюдается главным образом в латунях с содержанием более 20 % Zn и отчетливо обнаруживается, например, в полых изделиях, прутках и т. д. Сезонное растрескивание усиливается в химически активных средах, особенно в парах аммиака, ртутных солей. Образование трещин является результатом совместного действия остаточных напряжений, созданных холодной деформацией (наиболее опасны растягивающие напряжения), и химически активных сред.

Для предохранения от сезонного растрескивания нужен отпуск с нагревом до 200...300 °С; это снимает большую часть остаточных напряжений и незначительно снижает прочность. Но в условиях изготовления и монтажа конструкций с применением развальцовки, гибки и т. д. не всегда возможно избежать возникновения местных, даже незначительных деформаций, а следовательно, и сезонного растрескивания. В таких случаях применяют более дорогие (и имеющие меньшую прочность), но не склонные к сезонному растрескиванию латуни Л96 и Л90.

Механические свойства и состав этих латуней (после прокатки и отжига), а также широко применяемой латуни Л68 и типичной $\alpha + \beta'$ -латуни ЛС59-1 приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав и механические свойства латуней

Структур-ный класс сплава	Марка	Cu, % (ост. Zn)	Примеси (Fe, Si и др.), %	Механические свойства (не менее)	
				σ_B , МПа	δ , %
α -латунь	Л96	95...97	$\leq 0,30$	230	35
	Л90	89...90	$\leq 0,30$	270	38
	Л80	79...81	$\leq 0,30$	280	45
	Л68	67...70	$\leq 0,30$	300	55
$\alpha + \beta'$ -латунь	ЛС59-1	58...61, Pb 0,8...1,9	0,75	350	30
				400	15*

* Для отожженных лент и листов, а также для прессованных прутков.

Латуни Л96 и Л90 обладают высокой теплопроводностью. Латуни можно заменить алюминиевой бронзой, не склонной к сезонному растрескиванию и обладающей аналогичными значениями прочности и пластичности.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 2

Каркас самолета, рассчитанного на полет с дозвуковыми скоростями и воспринимающего значительные нагрузки, изготавливают из легкого сплава с пределом прочности не ниже 400 МПа. Привести состав и плотность сплава, а также режим термической обработки, структуру. Указать его механические свойства после каждой операции термической обработки, объяснив, какие превращения в сплаве способствуют повышению прочности. Сопоставить механические свойства выбранного сплава с механическими свойствами хромоникелевой нержавеющей стали. При сопоставлении учесть, что детали должны обладать минимальной удельной прочностью при данной температуре.

Задача 3

Отдельные нагруженные детали самолетов, например, тяги управления, изготавливают из легкого сплава с пределом прочности не ниже 400...450 МПа. Привести состав и плотность сплава, а также режим термической обработки и указать структуру и механические свойства после каждой операции термической обработки. Указать способы повышения коррозионной стойкости деталей из этого сплава. Отдельные высоконагруженные элементы самолета можно изготовить также из сплава, имеющего плотность $4,5 \text{ т/м}^3$, предел текучести 750 МПа и обладающего очень высокой стойкостью против коррозии (в частности, в морской воде). Указать сплав, соответствующий этим повышенным требованиям.

Задача 4

При значительном повышении скорости (за пределы скорости звука) самолетов и других летательных аппаратов значительно нагревается обшивка и другие детали конструкции; поэтому обычно применяемые алюминиевые сплавы оказываются непригодными в указанных условиях службы. Рекомендовать сплавы на основе металла с плотностью $4,5 \text{ т/м}^3$ с повышенными механическими свойствами и удельной прочностью при температурах до 400...500 °С. Привести состав сплава и его свойства при нормальных и повышенных температурах.

Задача 5

Вращающиеся детали многих установок реактивной техники, нагреваемых до 500...600 °С, необходимо изготавливать из сплавов с меньшей плотностью ($\sim 4,5 \text{ т/м}^3$), чем у стали. Выбрать марку сплава и сравнить его жаропрочность (длительную прочность для 1000 ч) при 500 °С с аналогичными свойствами: дуралюмина; жаропрочной стали 12Х18Н9Т.

Задача 6

Детали колес, агрегатов и приборов самолетов, имеющие сложную форму и не испытывающие больших механических нагрузок, изготавливают литьем из легких сплавов (плотностью $2,7 \text{ т/м}^3$), обладающих хорошими литейными свойствами. Выбрать состав сплава, указать его микроструктуру, а также способы повышения механических свойств (в процессе выплавки) и происходящие при этом изменения строения сплава и механических свойств. Указать, для каких литейных сплавов на железной основе применяют аналогичные способы улучшения структуры и свойств.

Задача 7

Детали самолетов, имеющих сравнительно сложную форму (педали, рычаги, стойки педалей и т. п.), изготавливают из сплава с хорошими литейными свойствами, обладающего, кроме того, хорошей обрабатываемостью резанием. Предел прочности сплава должен быть не ниже 220 МПа. Рекомендовать состав сплава, а также режим термической обработки; указать структуру и механические свойства в готовом изделии. Сопоставить механические свойства и режим термической обработки выбранного сплава с аналогичными свойствами и режимом термической обработки пластически деформируемого сплава на алюминиевой основе.

Задача 8

Сварные бензиновые и масляные баки, от материала которых не требуется высоких механических свойств, изготавливают в авиапромышленности из легких листовых сплавов, обладающих повышенной стойкостью против коррозии, пластичностью и способностью хорошо принимать сварку. Рекомендовать состав сплава, пригодного для данного назначения, указать его структуру и механические свойства. Для сравнения привести химический состав, а также режим термической обработки и структуру стали, стойкой против коррозии в указанных средах.

Задача 9

Топливные и масляные баки и некоторые другие детали самолетов изготавливают из сплава с плотностью $1,7 \text{ т/м}^3$. Этот сплав имеет высокую пластичность в горячем состоянии, стойкость против коррозии, а также допускает сварку длинных швов. Привести химический состав сплава, его структуру и механические свойства. Сопоставить состав, структуру, механические свойства и плотность выбранного сплава с химическим составом и аналогичными свойствами материалов, стойких против коррозии в условиях морской воды и влаги: алюминиевого сплава и легированной стали.

Задача 10

Тормозные колодки, барабаны, кронштейны и тому подобные детали самолетов во многих случаях изготавливают из сплава с минимальной плотностью. Рекомендовать состав сплава, применяемого для этой цели, и технологический процесс изготовления деталей. Указать возможность термической обработки сплава, режим последней, механические свойства в готовом изделии и возможности повышения коррозионной устойчивости сплава. Привести плотность выбранного сплава и дуралюмина.

Библиографический список

1. **Материаловедение:** Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова.—5-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 2006.—384 с, ил.
2. **Новые материалы** / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.; Под научной. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2008. – 736 с.
3. **Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.** Материаловедение: Учебник для вузов. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
4. **Пейсхаков А.М., Кучер А.М.** Материаловедение технология конструкционных материалов. Учебник. / А.М. Пейсхаков, А.М. Кучер – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.
5. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
6. **Нано-** и микросистемная техника. От исследований к разработкам: сборник статей / под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2005. – 592 с.
7. **Гусев А.И., Ремпель А.А.** Нанокристаллические материалы/А.И.Гусев, А.А.Ремпель. – М.: Физматлит, 2004 – 224 с.
8. **Золотухин И.В.** Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособие/ И.В. Золотухин, Ю.Е.Калинин, О.В.Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2006. – 360 с.
9. **Фролов Г.И.** Физические свойства и применение магнитопленочных наноконструкций – Новосибирск.: Изд-во СО РАН, 2006. – 188 с.
10. **Пул Ч, мл.** Нанотехнология: учеб. пособие/Ч.Пул – мл., Ф.Оуэнс; пер. с англ. под ред. Ю.В.Головина; доп. В.В.Лучина. – 2-е изд., доп. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
11. **Лякишев Н.П.** Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов/Н.П.Лякишев, М.И.Алымов; РАН, Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148с.