

*На правах рукописи*

Деркачева Елена Сергеевна

**Структурные и фазовые превращения в боросиликатах системы  
 $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в широком интервале температур**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук

Научные руководители                    доктор химических наук  
Римма Сергеевна Бубнова

Официальные оппоненты:            доктор химических наук, профессор  
Кузьмичева Галина Михайловна,  
Московский государственный университет  
тонких химических технологий им.  
М.В. Ломоносова, Москва

доктор химических наук, профессор  
Зверева Ирина Алексеевна  
Санкт-Петербургский государственный  
университет, Санкт-Петербург

Ведущая организация:    Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

Защита состоится «02» апреля 2015 г. в 11-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание  
ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при  
Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук  
по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:  
199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного  
совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им  
И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2.  
Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан    «    » февраля 2015

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы работы.** Боросиликаты лейцитового строения обнаружены в 1970–1980 годы при поиске материалов с низким термическим расширением, с тех пор интерес к ним не ослабевает. Кристаллические, стеклокерамические и стеклообразные (Pyrex) боросиликатные материалы, благодаря чрезвычайно высокой химической инертности, механической прочности и устойчивости к термошоку, обусловленной уникальной вязкостью и низким термическим расширением этих материалов (в основном близких по составу к стехиометрии боролейцитов, используются повсеместно от изготовления термостойкой лабораторной посуды до материалов для захоронения радиоактивных отходов. Для фиксации радиоизотопов цезия ( $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) предложены и синтезированы так называемые «двухслойные» матричные материалы на основе боросиликатов и полевых шпатов.

В ряду технологически важных стеклообразующих систем боросиликаты являются одними из наиболее широко используемых материалов, хотя известно относительно мало кристаллических безводных боросиликатов щелочных металлов – порядка 11 синтетических и 5 природных по данным структурной базы ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, 2012 / 2), причем некоторые из них обнаружены лишь в последние годы. Характеристики многих боросиликатов, важных для практических приложений, могут быть значительно улучшены путем изоморфных замещений, поэтому в данной работе особое внимание уделено синтезу и исследованию свойств твердых растворов. Особый интерес семейство лейцитов представляет благодаря хорошо известной гибкости цеолитоподобного тетраэдрического каркаса по отношению к изоморфным примесям. Учитывая, что семейство лейцитов богато симметричными фазовыми переходами [1] и что высокотемпературные фазы, как правило, невозможно получить закалкой, исследования выполнялись в основном с применением *in situ* методов – терморентгенографии, дилатометрии, ДСК и ТГ.

Настоящая работа направлена на синтез новых смешанных боросиликатов лейцитового типа, изучение их строения и свойств, на понимание атомной природы термического поведения вещества – термического расширения и фазовых переходов,

что, в свою очередь, может способствовать пониманию природных процессов, управлению технологическими процессами и, в конечном итоге, разработке и получению материалов с заданными свойствами.

**Цель работы** заключалась в исследовании структурных преобразований, фазовых превращений и термического расширения боросиликатов с крупными катионами, преимущественно лейцитового строения, при изменении химического состава (изоморфные замещения K–Cs, Na–K) и температуры.

**Основные задачи.** **1.** Синтез новых лейцитоподобных твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ , боролейцита  $KBSi_2O_6:Na$ , допированного натрием, и борополлуцита  $CsBSi_2O_6:Ba$ , допированного барием. **2.** Определение кристаллических структур полученных твердых растворов. **3.** Изучение термических и композиционных деформаций, выявление пределов смесимости твердых растворов и их термической стабильности. **4.** Исследование симметричных полиморфных и иных фазовых превращений материалов при изменении температуры и химического состава. **5.** Изучение стабильности борополлуцитовой фазы при замещении Cs–Ba и поиск фаз, образующихся при делении  $^{137}Cs$ .

**Методы синтеза и исследования.** **1.** Методами твердофазного и гидротермального синтеза и кристаллизацией из стекла получены поликристаллы и стекла ( $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  – 11 составов, с учетом термообработки 93 образца;  $(1-y)K_2O \cdot yNa_2O \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$  – 3 состава, 27 образцов;  $(1-y)Cs_2O \cdot yBaO \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$  – 5 составов, 20 образцов. **2.** Кристаллические структуры уточняли по порошковым данным методом Ритвельда (20 образцов). **3.** Фазовые превращения изучали *in situ* методами терморентгенографии поликристаллов, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дилатометрии в сопоставлении с методом отжига и закалки. **4.** Термическое расширение изучали методами терморентгенографии и дилатометрии.

**Достоверность** результатов исследования характеризуется их воспроизводимостью и надежностью благодаря: **(1)** определению кристаллических структур исследуемых фаз; **(2)** применению *in situ* методов – терморентгенографии и термического анализа –

для изучения термических фазовых превращений и деформаций поликристаллов.

### Научная новизна

- Впервые синтезированы 9 новых твердых растворов в системе  $\text{KBSi}_2\text{O}_6\text{--CsBSi}_2\text{O}_6$  и уточнены кристаллические структуры семи из них (метод Ритвельда); обнаружен обратимый  $I\bar{4}3d$ -кубическо  $\leftrightarrow$   $Ia\bar{3}d$ -кубический фазовый переход, происходящий с узким разрывом изоморфной смесимости в области с  $x = 0.35\text{--}0.37$ . Преобразование структуры, приводящее к этому переходу, происходит в направлении повышения симметрии как под воздействием замещений меньшего катиона  $\text{K}^+$  бóльшим  $\text{Cs}^+$ , так и с повышением температуры. Выявленное подобие композиционных (химических) и термических деформаций представлено в виде взаимных эквивалентов.
- Обнаружены новые серии обратимых термических полиморфных переходов в образцах боролейцита ( $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ ), полученных методами твердофазных реакций и гидротермального синтеза:  $I-43d \leftrightarrow P2_1/a \leftrightarrow Ia-3d$  и  $P2_1/a \leftrightarrow Ia-3d$ , соответственно.
- Допирование  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  атомами натрия приводит к вхождению в структуру до 0.05–0.07 ат. долей Na; это вызывает полиморфный переход через двухфазную область:  $I-43d \leftrightarrow (I-43d + Ia-3d) \leftrightarrow Ia-3d$ .
- Впервые методами терморентгенографии и дилатометрии определены коэффициенты термического расширения 10 твердых растворов трех полиморфных модификаций  $I-43d$ ,  $P2_1/a$  и  $Ia-3d$  в ряду  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  и боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6\text{:Na}$ .
- Выявлено и исследовано твердофазное разложение боросиликатов  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ , происходящее при 950–1000 °С с выделением газовой фазы и формированием на конечной стадии модификаций  $\text{SiO}_2$  – кристобалита и/или тридимита.
- По данным уточнения структуры твердых растворов  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  в образцах  $x_{\text{Cs}} = 0.3; 0.7; 1.0$ , полученных после термообработки при 1000 °С (11 уточнений структуры), обнаружено, что при  $x_{\text{Cs}} = 0.3$  и 0.7 с увеличением времени выдержки наблюдается уменьшение параметра кубической ячейки лейцитоподобной фазы и появление вакансий в позиции щелочного катиона – происходит деградация структуры на начальной стадии твердофазного разложения  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ .

– С целью поиска фаз, образующихся при делении радиоактивного изотопа  $^{137}\text{Cs}$ , впервые синтезированы образцы борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , допированные атомами Ва. Показано, что борополлуцит  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6:\text{Ba}$  формируется в составах  $(1-y)\text{Cs}_2\text{O}\cdot y\text{BaO}\cdot 16.67\text{B}_2\text{O}_3\cdot 66.66\text{SiO}_2$  с  $y = 0.025\text{--}3.33$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , причем сначала при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ , что впервые обнаружено и для  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Защищаемые положения. 1.** При нагревании боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ , полученного методом твердофазных реакций, обнаружены редкие с симметричных позиций обратимые термические полиморфные переходы «кубическая  $I\bar{4}3d$ -фаза  $\leftrightarrow$  моноклинная  $P2_1/a$ -фаза  $\leftrightarrow$  кубическая  $Ia\bar{3}d$ -фаза». Переходы относятся к I роду, близкому ко II роду. **2.** В системе  $\text{KBSi}_2\text{O}_6\text{--CsBSi}_2\text{O}_6$  выявлен практически непрерывный ряд твердых растворов  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  с узким разрывом смесимости при  $x = 0.35\text{--}0.375$ , где происходит симметричный фазовый переход  $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$  при композиционных (химических) деформациях, вызванных замещением  $\text{K--Cs}$ ; при переходе наблюдается небольшой скачок структурных параметров, хотя каркасы обоих полиморфов топологически идентичны и переходят друг в друга без разрыва связей  $\text{T--O}$ ; нагревание  $I\bar{4}3d$ -твердых растворов приводит к аналогичному кубическо-кубическому термическому полиморфному превращению с повышением симметрии до  $Ia\bar{3}d$ . **3.** Твердые растворы ряда  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  термически стабильны до  $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ , выше они разлагаются в твердом состоянии с выделением газовой фазы и формированием на конечной стадии кристобалита и/или тридимита  $\text{SiO}_2$ ; в образцах, обогащенных цезием ( $x_{\text{Cs}} = 0.7, 1$ ), разложение происходит с образованием промежуточного цеолитоподобного боросиликата  $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ .

**Практическая значимость.** Изучение термического расширения боросиликатов, их термических фазовых переходов и фазовых отношений необходимо для синтеза и применения материалов. Расширена база материалов для покрытий с варьируемым свойством – низким термическим расширением (практически от нуля до  $22 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Результаты внедрены в образовательный процесс, они используются в качестве примеров в курсах лекций «Кристаллохимия высоких температур и давлений» и «Терморентгенография», читаемых на кафедре кристаллографии СПбГУ, и включены в учебные пособия «Практическое руководство по терморентгенографии

поликристаллов. Ч. I» (Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов, 2011) и «Терморентгенография поликристаллов. Ч. II» (Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2013).

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на международных, российских и молодежных конференциях в 9 устных докладах и ряде стендовых сообщений: XVI, XVII и XVIII Международные конференции «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (Миасс, 2007; Санкт-Петербург, 2011; Екатеринбург, 2014); 8<sup>th</sup> International Conference on Borate glasses, crystals and melts (Pardubice, Czech Republic, 2014); Российская конференция «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (СПб, 2013); 5 молодежная научная конференция «Минералы: Строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2013); First Europ. Mineral. Conf. (EMC2012) (Frankfurt Main, Germany, 2012); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы, 2012: Россия – Украина – Беларусь» (СПб, 2012); VI International Symposium on the History of Natural History Museums, Mineralogy, Crystal Chemistry, and Crystallogenesis (СПб, 2008); Международная конференция EUROBORON 4 (Bremen, 2007); Международная конференция «Structural Chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites» (СПб, 2006); молодежные конференции ИХС РАН (2006, 2008, 2011, 2013, СПб); тезисы всех докладов опубликованы.

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 21 работе, в том числе четырех статьях в рецензируемых журналах из списка, рекомендуемого ВАК.

**Работа выполнялась** в Институте химии силикатов РАН под руководством д.х.н., зав. лаб. Структурной химии оксидов Р.С. Бубновой и на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством д.г.-м.н. проф. С.К. Филатова. Рентгеновские эксперименты выполнены в ресурсном центре СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и на каф. кристаллографии СПбГУ.

Исследования выполнялись в рамках проектов РФФИ (12-03-31829-мол-а (рук.); 12-03-00981-а, 10-03-00732; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (мероприятие 1.1, соглашение № 8366); ПФИ ОХНМ (2009–2011; 2012–2014).

**Личный вклад автора** заключается в выполнении синтеза большинства образцов, их рентгенофазового анализа, определении параметров решетки кристаллических фаз, обработке данных рентгенодифракционных съемок при повышенных температурах и уточнении кристаллических структур методом Ритвельда при комнатной

температуре. При использовании методов термического анализа и дилатометрии автор участвовал в постановке задачи, обсуждении и интерпретации результатов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методик (глава 2), изложения основных результатов исследования (главы 3–5), выводов, списка цитируемой литературы (101 наименование). Общий объем работы составляет 110 страниц, в том числе 71 рисунок и 17 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **I. Кристаллохимия и фазовые равновесия боросиликатов щелочных металлов.**

Первая глава посвящена обзору литературы по исследованию боросиликатов: изложению методик синтеза, известным полиморфным превращениям, описанию кристаллических структур боросиликатов и подобных алюмосиликатов [1, 2], термическому расширению фаз и фазовым отношениям в системах боросиликатов щелочных металлов Na, K и Cs, рассмотрен изоморфизм и полиморфизм в рядах  $K_{1-x}Rb_xBSi_2O_6$  и  $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  [2, 3, 4], поставлены задачи работы.

**II. Методы синтеза и исследования.** Объекты исследования: боросиликаты щелочных металлов Na, K, Cs. Методами твердофазного и гидротермального синтеза и кристаллизацией из стекла с использованием реактивов ( $H_3BO_3$ ,  $M_2CO_3$  ( $M = Na, K, Cs$ ),  $SiO_2$ ) были получены поликристаллы и стекла:  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  – 11 составов (с учетом термообработки – 93 образца);  $(1-y)K_2O \cdot yNa_2O \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$  – 3 состава (27 образцов);  $(1-y)Cs_2O \cdot yBaO \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$  – 5 составов (20 образцов).

Образцы исследовали следующими методами: рентгеновской дифракции – определение фазового состава, параметров элементарной ячейки; терморентгенографии (термическое расширение и фазовые переходы); уточнение кристаллической структуры твердых растворов (метод Ритвельда). Съемку образцов проводили на дифрактометрах Stoe Stadi P ( $CuK\alpha_1$ ), Rigaku Ultima IV ( $CuK\alpha$ ) с термоприставкой, Дрон-3 с термоприставкой, BRUKER ( $CuK\alpha$ ), Phaser D2 ( $CuK\alpha$ ). Структуры уточняли методом Ритвельда с помощью программных комплексов Topas и Fullprof. Образцы исследовали комплексным термическим анализом (STA 429 NETZSCH).



**III. Полиморфизм и деформации структуры модификаций  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  под воздействием температуры и изоморфных замещений.** Изложены результаты исследования фазовых переходов и термического расширения моноклинного (гидротермальный синтез,  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  кбар, 3 недели) и кубических полиморфов боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  (твердофазный синтез,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 ч.) и боролейцита, допированного атомами Na  $\text{KBSi}_2\text{O}_6\cdot\text{Na}$  (кристаллизация из стекла).

*Ориентационная преимущество* моноклинной и кубической фаз. Соотношение одной  $P$ -ячейки моноклинной модификации [5] и трех базовых  $I$ -ячеек (исходных) кубической фазы показано на рис. 1: вектор  $b_{\text{мон}}$  направлен вдоль диагонали грани и перпендикулярен плоскости, в которой лежат  $a_{\text{мон}}$  и  $c_{\text{мон}}$ , следовательно угол между ними  $\langle(a_{\text{мон}}, b_{\text{мон}}) = \langle(b_{\text{мон}}, c_{\text{мон}}) = 90^\circ$ . Угол  $\beta_{\text{мон}}$ . В рамках кубической решетки равен  $109.47^\circ$ , это угол между телесными диагоналями куба ( $\delta_{\text{тетр}}$ ).

*Фазовые переходы  $P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ .* С повышением температуры дифракционная картина образца моноклинной фазы  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  изменяется в интервале  $25\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2): при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (нижняя дифрактограмма) наблюдаются пики моноклинной фазы и незначительной примеси кварца. При  $730\text{ }^\circ\text{C}$  расщепленные пики моноклинной фазы сближаются до одного пика, характерного для кубической  $Ia\bar{3}d$ -фазы. Выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$  начинают расти пики тридимита и кристобалита ( $\text{SiO}_2$ ), происходит твердофазное разложение, характерное для боролейцитов (см. п. V).

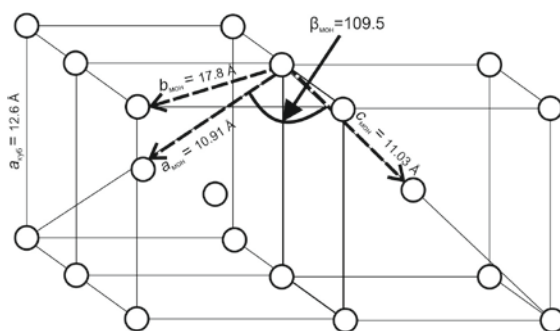


Рис. 1. Ориентационная преимущество модификаций  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  в процессе обратимого моноклинно-кубического полиморфного превращения:  $a_{\text{мон}} \approx (a_{\text{куб}}\sqrt{3})/2$ ,  $c_{\text{мон}} \approx (a_{\text{куб}}\sqrt{3})/2$ ,  $b_{\text{мон}} \approx a_{\text{куб}}\sqrt{2}$ .

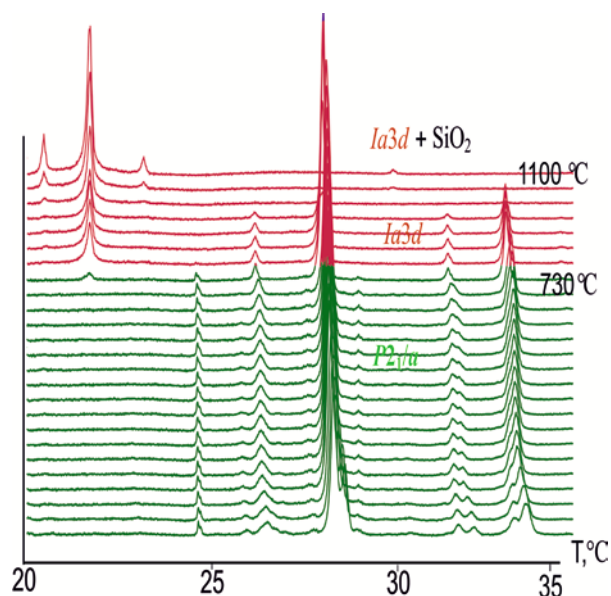


Рис. 2. Дифракционная картина  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  ( $P2_1/a$ ) при нагревании в интервале  $20\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

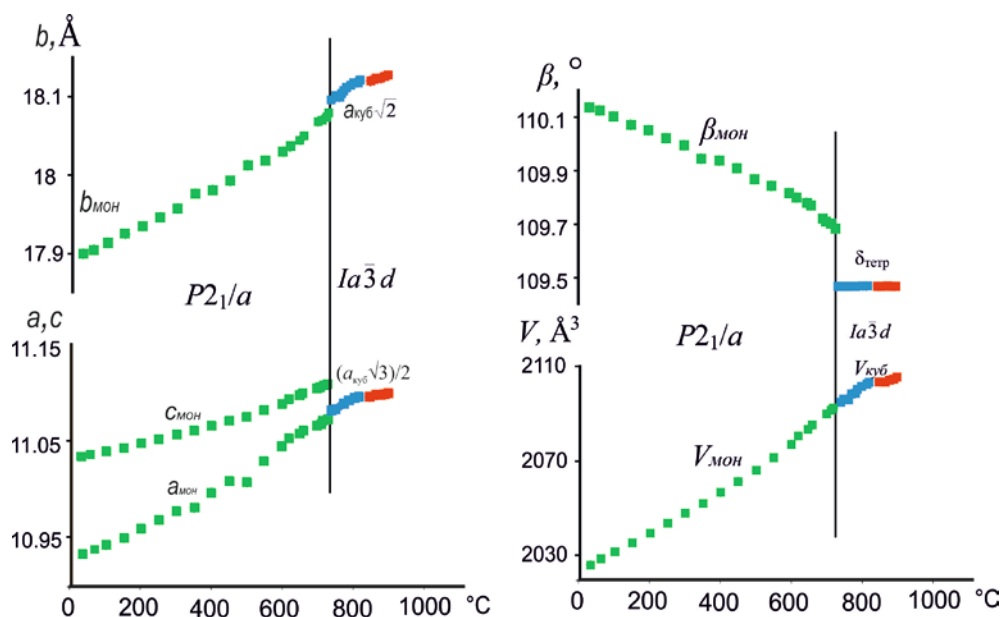


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , угла моноклинности  $\beta$ , тетраэдрического угла  $\delta_{тетр}$  и объема  $V$  элементарной ячейки образца  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  (гидротермальный синтез).

Параметры моноклинной фазы с возрастанием температуры увеличиваются (рис. 3), в то время как угол  $\beta$  уменьшается. Вблизи  $730^\circ\text{C}$  в области перехода наблюдается скачок параметров: параметр  $a$  уменьшается на  $0.08 \text{ \AA}$ , угол  $\beta$  – на  $0.2^\circ$ . На температурной зависимости параметра  $a$  можно выделить еще одну особую точку при  $810^\circ\text{C}$  (рис. 3) в области  $730\text{--}900^\circ\text{C}$  – изменение параметра до этой точки характеризуется бóльшим углом наклона графика к оси абсцисс. Если изменение параметра аппроксимировать в линейном приближении в интервалах  $730\text{--}810^\circ\text{C}$  и  $810\text{--}900^\circ\text{C}$ , соответственно будет различаться термическое расширение (табл. 1). Результаты цикла терморентгенографии «нагревание ( $25\text{--}800^\circ\text{C}$ ) – охлаждение ( $800\text{--}25$

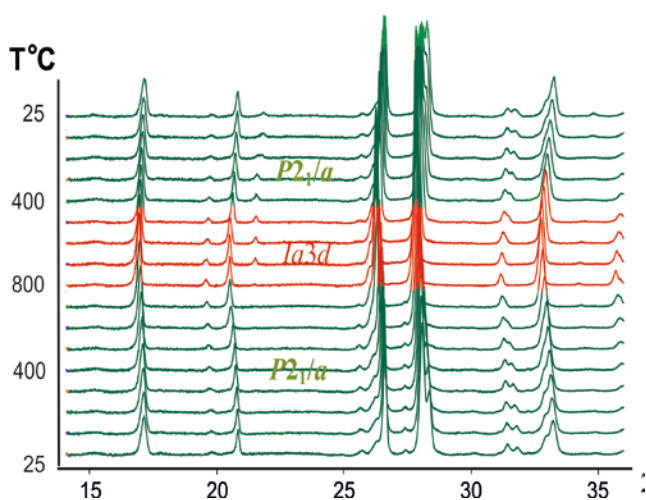


Рис. 4. Обратимость перехода «монокл.  $\leftrightarrow$  кубич.»  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  в функции от температуры.

$^\circ\text{C}$ )» свидетельствуют об обратимости перехода (рис. 4).

Фазовые переходы  $I\bar{4}3d \leftrightarrow P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ . При комнатной температуре  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  (твердофазный синтез) относится к кубической сингонии, пр. гр.  $I\bar{4}3d$ . С повышением температуры пики кубической фазы около  $300^\circ\text{C}$  начинают расщепляться: наблюдается  $I\bar{4}3d \leftrightarrow P2_1/a$  переход. Моноклинная

фаза  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  существует до  $525\text{ }^\circ\text{C}$ , выше пики сближаются и фиксируется фазовый переход в  $Ia\bar{3}d$ -фазу. Эти полиморфные переходы также обратимы, что подтверждается терморентгенографией в режиме «нагревание ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) – охлаждение ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ )». Получить моноклинную и  $Ia\bar{3}d$ -кубическую фазы закалкой не удалось.

В области переходов  $I\bar{4}3d \leftrightarrow P2_1/a$  и  $P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$  скачкообразно изменяются параметры (рис. 6). При  $300\text{ }^\circ\text{C}$  образец двухфазен:  $P2_1/a$  и  $I\bar{4}3d$  фазы (рис. 6). При кубическо-моноклинном переходе скачки параметров отчетливо видны, скачкообразно увеличивается параметр  $c$  на  $0.08\text{ \AA}$ , угол  $\delta_{\text{тетр}}$

– с  $109.5^\circ$  до угла моноклинности  $\beta = 110.02^\circ$ . Для моноклинно-кубического фазового перехода ( $525\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ ) скачки параметров незначительны (рис. 6): угол  $\beta$  в области фазового перехода ( $525\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ ) понижается скачкообразно с  $109.6^\circ$  до  $109.5^\circ$ .

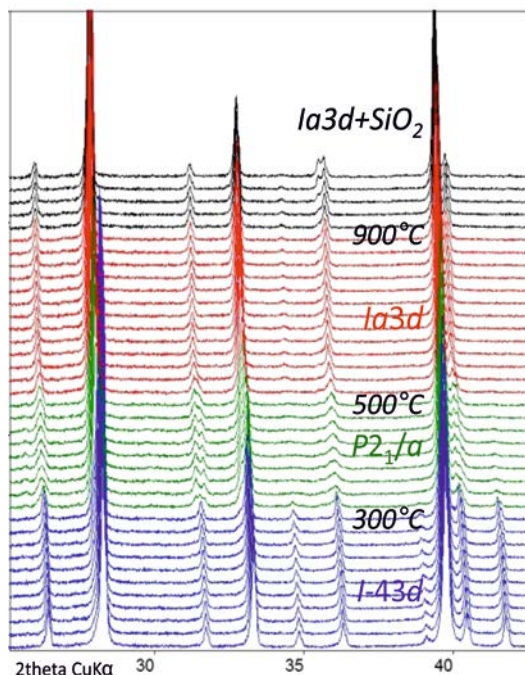


Рис. 5. Изменение дифракционной картины  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  ( $I\bar{4}3d$ ) при нагревании  $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

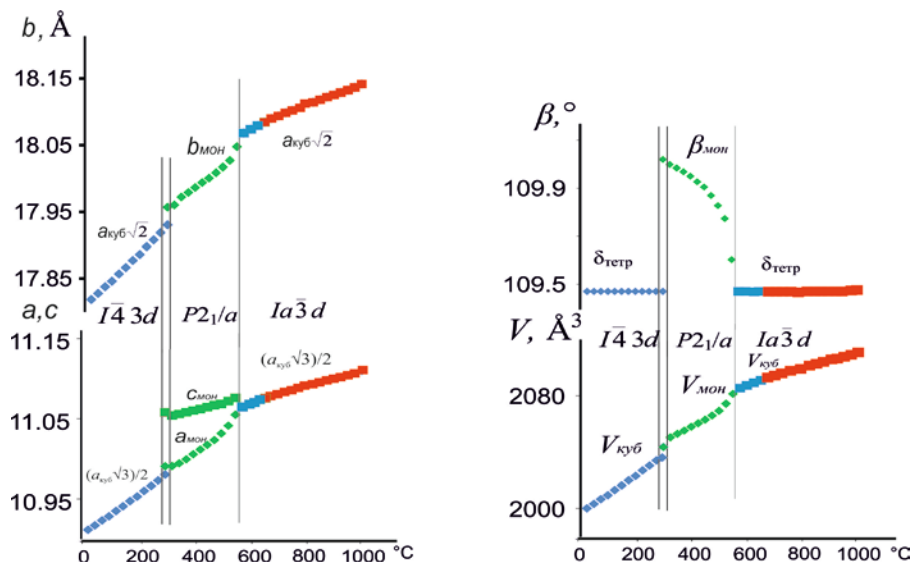


Рис. 6. Скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки исходного кубического боролейцита  $I\bar{4}3d\text{-KBSi}_2\text{O}_6$  в процессе термических полиморфных переходов (твердофазный синтез).

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения модификаций боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  и температуры полиморфных переходов для образцов, полученных разными методами синтеза

Модификации (пр. гр.)	Интервал температур, °C	$\alpha(\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$		Переход $T, \text{ } ^\circ\text{C}$
Исходная фаза $P2_1/a$ - $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ – гидротермальный синтез				
$P2_1/a$	25–730	25 °C	725 °C	$P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ 730
		$\alpha_{11} = 15$ $\alpha_{22} = 10$ $\alpha_{33} = 5$ $\mu(c, \alpha_{33}) = 15$	$\alpha_{11} = 31$ $\alpha_{22} = 17$ $\alpha_{33} = 12$ $\mu(c, \alpha_{33}) = 17$	
$Ia\bar{3}d$	730–800	15		810 особая точка
	800–900	6		
Исходная фаза $I\bar{4}3d$ - $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ – твердофазные реакции, 700 °C / 72 ч.				
$I\bar{4}3d$	25–325	24		$Ia\bar{3}d \leftrightarrow P2_1/a$ 325
$P2_1/a$	325–525	325 °C	525 °C	$P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ 525
		$\alpha_{11} = 17$ $\alpha_{22} = 17$ $\alpha_{33} = 7$ $\mu(c, d_{33}) = 8$	$\alpha_{11} = 40$ $\alpha_{22} = 17$ $\alpha_{33} = 4$ $\mu(c, d_{33}) = 18$	
$Ia\bar{3}d$	525–625	21		625 особая точка
	625–900	9		

*Термические фазовые переходы боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ , допированного атомами Na.*

Для исследования К–Na замещений образцы получены кристаллизацией из стекол:  $12.5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 4.16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 16.67 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 66.66 \text{ SiO}_2$  (**I**),  $8.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 8.3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 16.67 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 66.66 \text{ SiO}_2$  (**II**),  $4.16 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 16.67 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 66.66 \text{ SiO}_2$  (**III**). После термообработки все 3 образца были двухфазными:  $I\bar{4}3d$ -фаза и стекло. Характеристики кубической ячейки боролейцита с увеличением содержания натрия практически не меняются, хотя увеличивается содержание рентгеноаморфной фазы. Исследование замещений Na–К методом Ритвельда показало, что в образцах (**I**) и (**II**), термообработка 700 / 4 ч., в структуру боролейцита входит до 0.05–0.07 ат. долей Na, остальной оксид  $\text{Na}_2\text{O}$  остается в стекле: заселенность позиции К/Na составляет 0.933(8)/0.066(8), факторы расходимости в табл. 2. Допирование натрием боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6:\text{Na}$  в двухфазных образцах приводит при нагревании к кубическо–кубическому полиморфному переходу, который происходит через двухфазную область, минуя моноклинную фазу ( $P2_1/a$ ):  $I\bar{4}3d \leftrightarrow (I\bar{4}3d + Ia\bar{3}d) \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ . Пики кубической фазы при 500 °C начинали расщепляться, что было охарактеризовано нами как появление еще одной кубической фазы  $Ia\bar{3}d$ . Выше при 600 °C в образце (**I**) и 650 °C в (**II**) исчезают пики  $I\bar{4}3d$ , остаются только пики  $Ia\bar{3}d$ -фазы. При охлаждении двухфазная ( $I\bar{4}3d + Ia\bar{3}d$ ) область

наблюдается в том же диапазоне температур, что и при нагревании для обоих образцов. Для образца (I) параметр  $a$  при нагревании и охлаждении не меняется в пределах ошибки, для (II) температурная зависимость при нагревании и охлаждении отчетливо различается (рис. 8). По-видимому, это связано с вхождением атомов натрия в кристаллическую фазу из стекла при нагревании и с его выходом при охлаждении – с повышением температуры пределы замещения Na–K расширяются.

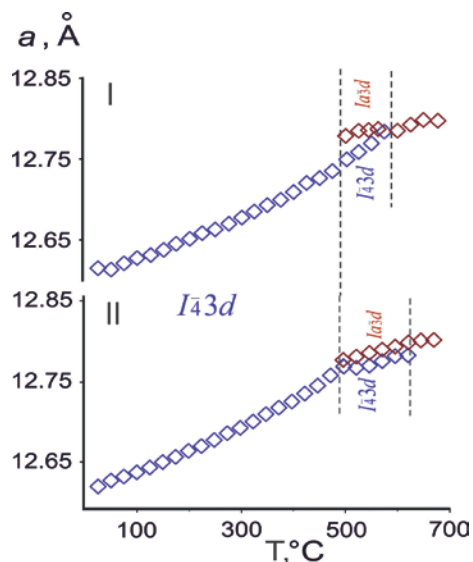


Рис. 7. Температурная зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки  $\text{KBSi}_2\text{O}_6:\text{Na}$  в образцах (I) и (II) при нагревании.

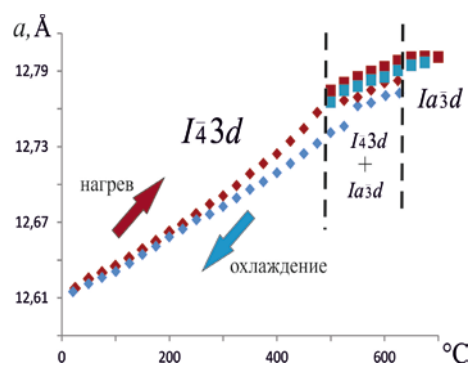


Рис. 8. Температурная зависимость параметра  $a$   $\text{KBSi}_2\text{O}_6:\text{Na}$ , образец (II), цикл «нагревание–охлаждение».

*Влияние незначительных нарушений стехиометрии на образование полиморфных модификаций.* На примере  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  показано, что малые вариации химического состава образующихся фаз, вызванные особенностями методов синтеза, могут быть одной из причин формирования различных модификаций [6]. Образец, полученный гидротермальным синтезом, кристаллизуется в пр. гр.  $P2_1/a$ , полученный методом твердофазных реакций – в  $I\bar{4}3d$ .

**IV. Структурные и фазовые преобразования под воздействием температуры и изоморфных замещений в ряду  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  ( $x = 0; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.6; 0.8; 0.85; 1.0$ ; термообработка  $850^\circ\text{C} / 10$  ч.).** С увеличением содержания Cs в этом ряду нелинейно увеличивается параметр элементарной ячейки (рис. 9). В каждом из интервалов  $x_{\text{Cs}} = 0-0.35$  и  $0.37-1.00$  ат. дол. Cs изменение параметра практически линейно, дифракционные картины образцов в этих областях различаются (рис. 10): в фазе  $Ia\bar{3}d$  исчезают пики  $hko$  с нечетными  $h$  и  $k$ . В области  $x_{\text{Cs}} = 0.35-0.37$  происходит

фазовый переход  $I\bar{4}3d$ -кубич.  $\leftrightarrow$   $Ia\bar{3}d$ -кубич. Структуры твердых растворов уточняли методом Ритвельда в пр. гр.  $I\bar{4}3d$  при  $x = 0-0.35$  и в  $Ia\bar{3}d$  при  $x = 0.37-1.0$  (табл. 2).

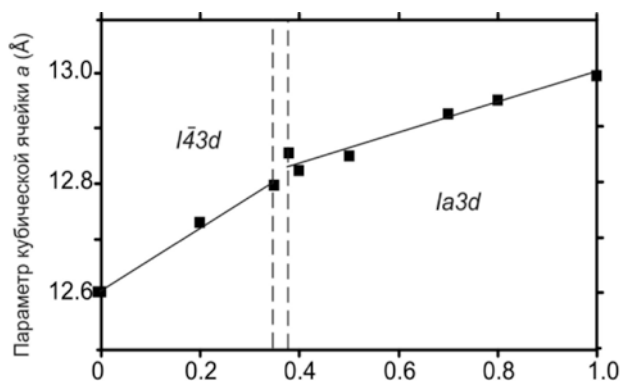


Рис. 9. Зависимость параметра  $a$  кубической ячейки твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  (850 °C / 10 ч.) от содержания  $x_{Cs}$ .

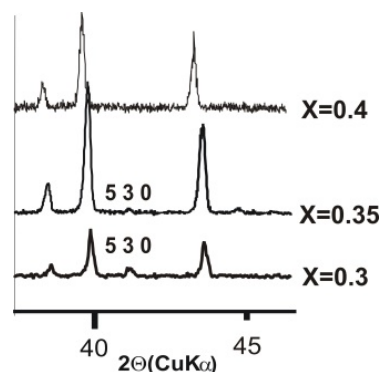


Рис. 10. Фрагмент дифракционной картины составов  $x_{Cs} = 0.3-0.4$ .

Таблица 2. Результаты уточнения кристаллических структур твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$

Состав, $x_{Cs}$	Пр. гр.	$a(\text{Å})$	Факторы расхожимости						
			$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_B$	$R_f$	$GOF$	$DWD$
0	$I\bar{4}3d$	12.60375(5)	4.81	6.09	3.42	11.1	8.34	3.17	0.60
0.2	$I\bar{4}3d$	12.73002(1)	5.10	6.64	4.01	9.94	9.21	1.7	0.57
0.35	$I\bar{4}3d$	12.79628(3)	4.75	6.14	4.60	8.27	9.09	1.3	0.87
0.625	$Ia\bar{3}d$	12.85537(6)	4.66	5.82	4.13	8.73	7.42	1.99	1.02
0.6	$Ia\bar{3}d$	12.82303(5)	6.49	8.40	5.76	8.52	8.58	0.71	1.5
0.5	$Ia\bar{3}d$	12.84990(2)	5.46	7.00	4.91	7.32	8.40	0.79	1.4
0.3	$Ia\bar{3}d$	12.92441(2)	3.84	4.98	4.28	8.34	7.05	1.2	1.21
0.2	$Ia\bar{3}d$	12.94963(2)	4.57	5.87	4.84	8.23	11	1.09	1.2
1.0	$Ia\bar{3}d$	12.99354(4)	5.30	7.14	5.42	2.65	4.54	1.73	1.07
$KBSi_2O_6 \cdot Na$ (I)	$I\bar{4}3d$	12.5975(2)	2.46	3.84	1.83	0.85	2.21	2.10	0.38

Структуры  $I\bar{4}3d$ - и  $Ia\bar{3}d$ -фаз содержат топологически идентичные каркасы, образованные тетраэдрами  $(B,Si)O_4$ , объединенными в 4-, 6- и 8-членные кольца [1,2]. В каркасе формируются каналы вдоль направления  $[111]$ , в них располагаются атомы K и Cs. С повышением симметрии ( $I\bar{4}3d \rightarrow Ia\bar{3}d$ ) уменьшается число неэквивалентных позиций атомов кислорода (вместо двух атомов O(1) и O(2)  $\rightarrow$  один O), тетраэдрические атомы в  $Ia\bar{3}d$  занимают частные позиции. В результате в  $I\bar{4}3d$  существует два неэквивалентных четверных кольца: один тип колец сформирован конденсацией тетраэдров через атомы O(1), другой – через O(2); в  $Ia\bar{3}d$  – одно. В  $I\bar{4}3d$  кольца различаются по степени гофрировки, т. е. по величине угла  $T-O-T$ : с

увеличением содержания Cs углы  $T-O-T$  в двух кольцах  $I\bar{4}3d$ -фазы сближаются (рис. 11), хотя завершается переход в  $Ia\bar{3}d$ -фазу скачкообразным изменением межтетраэдрического угла: в  $KBSi_2O_6$  различие между углами  $T-O1-T$  и  $T-O2-T$  составляет  $25^\circ$ , в  $K_{0.65}Cs_{0.35}BSi_2O_6$  – только  $12^\circ$ , в момент превращения ( $x_{Cs} \approx 0.35$ – $0.375$ ) различие становится равным нулю из симметричных соображений.

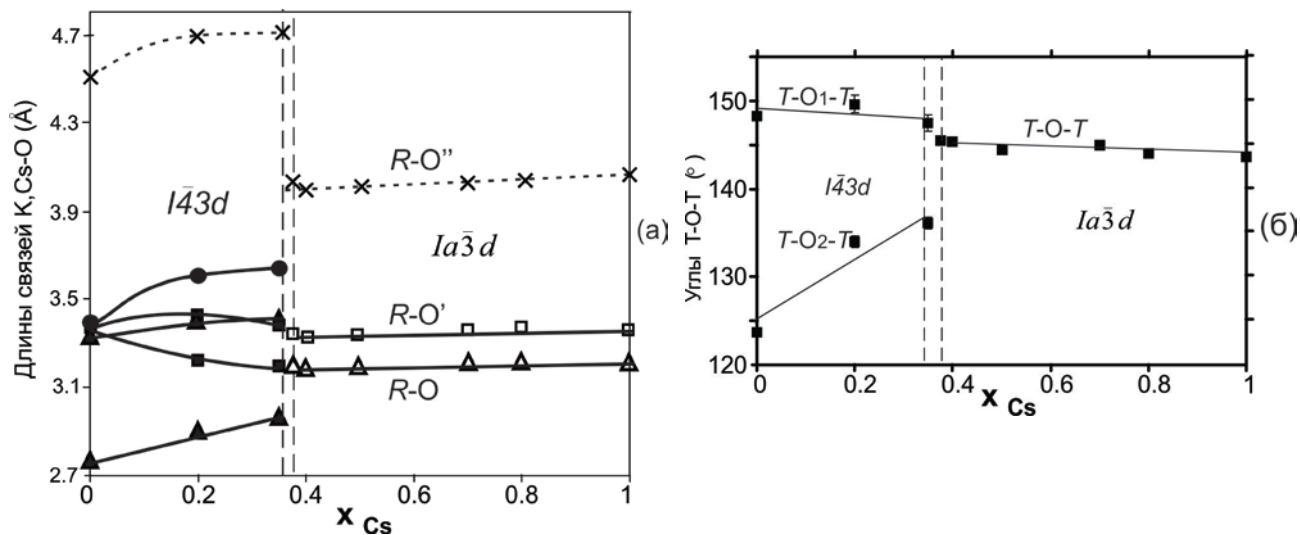


Рис. 11. Длины и углы связей твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в зависимости от содержания  $x_{Cs}$ : длины связей внутри катионного полиэдра  $RO_{15} \leftrightarrow RO_{12}$  и углы между тетраэдрами  $T-O-T$  каркаса. Распределение связей  $RO_{15}$  по возрастанию:  $\blacktriangle$  –  $R-O2$  и  $R-O1$ ;  $\blacksquare$  –  $R-O2'$  и  $R-O1'$ ;  $\bullet$  –  $R-O2''$ . Штриховыми линиями указаны следующие по величине связи, не включенные в полиэдры.

В  $I\bar{4}3d$ -фазе атомы щелочных металлов образуют полиэдр  $RO_{15}$  – 5 независимых связей  $R-O$  кратностью 3 [7], следующее расстояние  $R-O = 4.50$ – $4.71$  Å, в  $Ia\bar{3}d$ -боролейцитах формируется полиэдр  $RO_{12}$  – 2 связи  $R-O$  кратностью 6, следующая связь  $R-O = 4.0$ – $4.1$  Å (рис. 11). При замещении  $K-Cs$  межатомные расстояния в полиэдре  $RO_{15} \rightarrow RO_{12}$  изменяются в направлении повышения симметрии до  $Ia\bar{3}d$  (рис. 11): в образцах  $x_{Cs} = 0.0, 0.2, 0.35$  связи  $R-O$  ( $Cs/K-O1$  и  $Cs/K-O2$ ;  $Cs/K-O1'$  и  $Cs/K-O2'$ ) попарно незначительно сближаются с образованием полиэдра  $RO_{12}$ . Среднее значение  $R-O$  в полиэдре увеличивается с возрастанием содержания Cs от  $3.455$  Å ( $KBSi_2O_6$ ) до  $3.563$  Å ( $CsBSi_2O_6$ ) при замещении  $K^+$  (ионный радиус по [8]  $R = 1.78$  Å) более крупным атомом  $Cs^+$  ( $2.02$  Å). Средние расстояния  $\langle T-O \rangle$  в тетраэдрах практически не изменяется в ряду  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ . По-видимому, структурная перестройка, предшествующая переходу ( $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ ) и обусловленная возрастанием размера катиона, проявляется в каркасе за счет разворота тетраэдров, о

чем свидетельствует изменение межтетраэдрических углов (рис. 11), т. е. происходит скачкообразная непрерывная деформация каркаса за счет разворота тетраэдров без разрыва связей  $T-O$ ; координационное число также меняется скачкообразно с 15 ( $I\bar{4}3d$ ) до 12 ( $Ia\bar{3}d$ ). Таким образом, данный переход относится к переходам I рода. Аналогичный фазовый переход обнаружен в ряду  $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  [3, 4].

**Термическое поведение твердых растворов. Фазовый переход  $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ .**

**Дилатометрия.** На кривой образца с  $x_{Cs} = 0.2$  (рис. 12), пр. гр.  $I\bar{4}3d$ , меняется угол наклона с повышением температуры, что обусловлено изменением величины термического расширения. Для этого состава можно выделить 3 линейные области: 50–160 °C – расширение  $I\bar{4}3d$ -фазы ( $\alpha = 17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ); 160–380 °C – перестройка структуры в направлении повышения симметрии перед переходом  $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ ,  $\alpha = 14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  (при 380 °C полиморфный переход завершается); выше происходит расширение  $Ia\bar{3}d$ -фазы ( $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). На кривых для образцов  $x_{Cs} = 0.4$  ( $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) и 0.8 ( $6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), пр. гр.  $Ia\bar{3}d$  (рис. 12) изменение угла наклона с температурой отсутствует:  $\alpha$  твердого раствора  $x_{Cs} = 0.8$  является наименьшим ( $6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ).

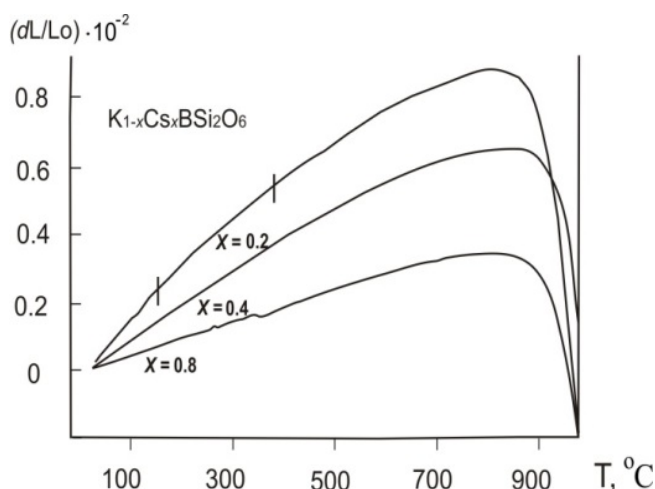


Рис. 12. Дилатометрия поликристаллических таблеток твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ .

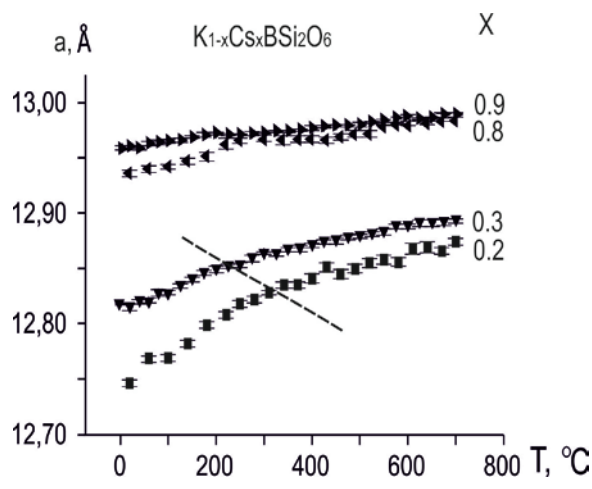


Рис. 13. Изменение параметра  $a$  твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в зависимости от температуры.

**Терморентгенография.** Изучены твердые растворы ( $x_{Cs} = 0.2, 0.3, 0.8, 0.9$ ) в интервале 20–800 °C (рис. 13). Как и в случае дилатометрии, для образцов с  $x = 0-0.3$  на температурной зависимости параметра  $a$  наблюдаются переломы, интерпретируемые как фазовый переход кубич.  $I\bar{4}3d \leftrightarrow$  кубич.  $Ia\bar{3}d$ . Выделяли



интервалы, в пределах которых изменение параметра считали линейным (табл. 1). Для образца с  $x = 0.2$  выделили два линейных участка с разными углами наклона, переход  $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$  происходит около  $310^\circ\text{C}$ , в образце с  $x = 0.3$  –  $225^\circ\text{C}$ .

*Термическое расширение.* Образцы с наиболее высокой симметрией ( $Ia\bar{3}d$ ) характеризуются более низкими (приблизительно в 2 раза) значениями термического расширения, чем образцы  $I\bar{4}3d$ -фазы [1, 3, 4]. Расширение обеих модификаций ( $I\bar{4}3d$  и  $Ia\bar{3}d$ ) уменьшается с увеличением содержания цезия (см. рис.12), хотя можно было ожидать, что тепловое расширение твердого раствора будет возрастать при замещении меньшего катиона большим. В данном случае полости каркаса  $I\bar{4}3d$ -фазы заполнены относительно мелкими катионами К, углы между тетраэдрами  $T-O-T$  в каркасе увеличиваются от  $\langle T-O-T \rangle 123.7^\circ$  в  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  до  $143.6^\circ$  в  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , по мере замещения К–Cs структура переходит в  $Ia\bar{3}d$ -фазу. То есть каркас  $I\bar{4}3d$ -фазы при повышении температуры расширяется и преобразуется в направлении повышения симметрии до  $Ia\bar{3}d$  - происходят два процесса: на термическое расширение накладывается структурная перестройка. Каркас  $Ia\bar{3}d$ -фазы является максимально распрямым, полости заполнены крупными катионами  $\text{Cs}^+$ , при нагревании происходит только термическое расширение этого каркаса, чем и обусловлена меньшая величина расширения.

*Подобие термических и химических (композиционных) деформаций* (рис. 14). Приведены химические деформации (левая сторона графика) в сравнении с термическими (правая сторона) для пр. гр.  $I\bar{4}3d$  и  $Ia\bar{3}d$ . Для количественного анализа

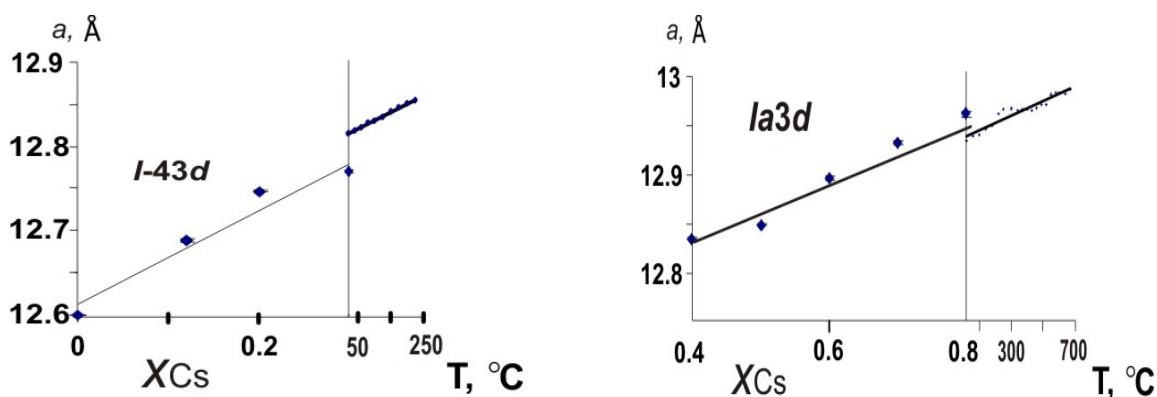


Рис. 14. Подобие термических и химических деформаций.

подобия использован химический эквивалент термических деформаций ( $\alpha/\gamma$  (0.01 ат. % Cs/°C). Значение эквивалента для  $I\bar{4}3d$  составляет 0.03 ат. % Cs/°C, а для  $Ia\bar{3}d$  0.02 ат. % Cs/°C. То есть нагревание образцов  $I\bar{4}3d$ -группы на 1 °C приводит в общих чертах к тем же деформациям структуры, что и увеличение содержания атомов Cs в твердых растворах  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  на 0.03 ат. % Cs. Нагревание образцов  $Ia\bar{3}d$ -фазы на 1 °C эквивалентно увеличению содержания в образцах Cs на 0.02 ат. %. Таким образом, кристаллическая структура твердых растворов преобразуется одинаково как с замещением меньшего катиона на больший, так и с повышением температуры.

Исследование фазообразования  $CsBSi_2O_6$  показало, что при твердофазном синтезе при 600 °C сначала образуется  $Cs_2B_4SiO_9$  и рентгеноаморфная фаза, с увеличением температуры до 700 °C и времени до 72 ч. появляется кубический борополлуцит  $CsBSi_2O_6$  наряду с  $Cs_2B_4SiO_9$ . При 800 °C формируется только  $CsBSi_2O_6$ .

**V. Термическое разложение боросиликатов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  при высоких температурах** исследовано методами термического анализа, отжига и закалки с последующим уточнением структуры методом Ритвельда на примере твердых растворов с  $x_{Cs} = 0.3$  ( $I\bar{4}3d$ ) и  $x_{Cs} = 0.7, 1.0$  ( $Ia\bar{3}d$ ). По данным ДСК (рис. 15) температура стеклования ( $T_g$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ) твердых растворов меняется слабо: для  $x_{Cs}$   $T_{пл} = 0.3$  она равна 1120 °C, для  $CsBSi_2O_6$  1149 °C. Потери массы, происходящие перед плавлением, возрастают с увеличением содержания Cs от 2 масс. % ( $KBSi_2O_6$ ) до 16 масс. % ( $CsBSi_2O_6$ ) (рис. 15), по этим данным выбрана температура термообработки образцов 1000 °C, время варьировали от 1 до 100 ч.

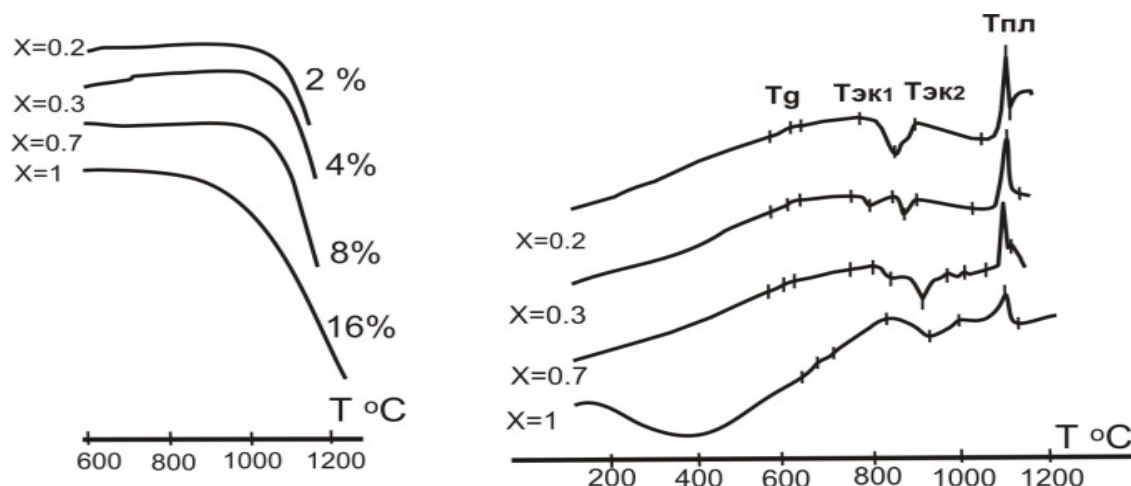


Рис. 15. Кривые ДСК и ТГ образцов ряда  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ .

По данным метода Ритвельда, в твердых растворах  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в зависимости от длительности отжига меняется количественный фазовый состав, что свидетельствует об их твердофазном разложении (табл. 3). Разложение твердых растворов. Твердые растворы относятся к разным пр. группам, их разложение происходит по разному механизму. С увеличением времени выдержки в твердом растворе с  $x_{Cs} = 0.3$  появляются пики кристобалита (~ 12 %), в то время как в образцах с  $x_{Cs} = 0.7$  и 1 растет количество

цеолитоподобной фазы  $CsBSi_5O_{12}$  [9] (до 35 % для  $x_{Cs} = 0.7$  и до 67% для  $x_{Cs} = 1$ ) и кристобалита. В результате уточнения заселенности позиции нететраэдрического катиона в образцах смешанного состава  $x_{Cs} = 0.3$  и 0.7 (табл. 3) выявлено, что в этой позиции в твердых растворах после термообработки образуются вакансии, и их количество достигают 0.1 и 0.16 соответственно; их содержание коррелирует с уменьшением параметра решетки (рис. 16). По-видимому, твердофазное разложение происходит с выделением летучих компонент, предположительно, молекул  $KBO_2$  и

Таблица 3. Фазовый состав и заселенность нететраэдрической позиции в твердых растворах ряда  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в зависимости от времени выдержки при 1000 °С

$x_{Cs}$	Фазовый состав*	$a_{куб}, \text{Å}$	Заселенность $N_K/N_{Cs}$
1000 °С/65 ч.			
0.30	$I\bar{4}3d - 100\%$	12.7572(1)	0.66(1)/0.28(1)
0.70	$Ia\bar{3}d - 68\%$ CAS - 32%	12.9100(2)	0.26(1)/0.61(1)
1.0	$Ia\bar{3}d - 81\%$ CAS - 19%	12.9971(1)	$N_{Cs} 0.93(1)$
1000 °С/100 ч.			
0.30	$I\bar{4}3d - 88\%$ Crist. - 12%	12.7422(1)	0.61(1)/0.26(1)
0.70	$Ia\bar{3}d - 60\%$ CAS - 35% Crist. - 5%	12.8924(2)	0.25(1)/0.59(1)
1.0	$Ia\bar{3}d - 33\%$ CAS - 67%	12.996(1)	$N_{Cs} 0.93(2)$

\*CAS – цеолитоподобный боросиликат CAS типа, пр.гр. *Ama2*  
Crist. – кристобалит

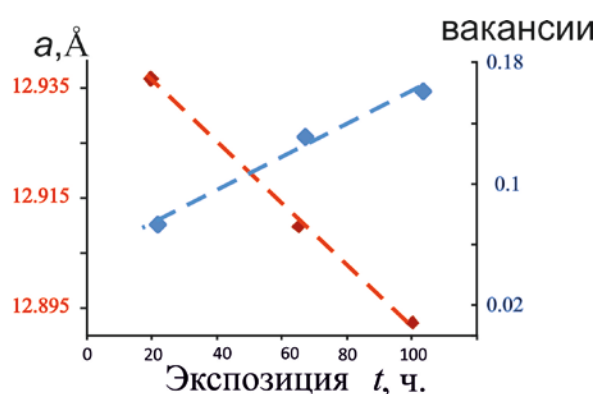


Рис. 16. Зависимость параметра  $a$  кубической ячейки и вакансий (в долях от 1) в нететраэдрической позиции от времени выдержки.

$CsBO_2$ . На начальной стадии разложения твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  наблюдается деградация структуры. В борополлуците  $CsBSi_2O_6$  заселенность позиции атома Cs практически не зависит от времени выдержки, также как и параметр  $a$  кубической ячейки. Таким образом, твердые растворы, обогащенные калием ( $x_{Cs} = 0.3$ ), разлагаются одностадийно с образованием  $SiO_2$ , а обогащенные цезием ( $x_{Cs} = 0.7$ ) – с

образованием промежуточного цеолитоподобного боросиликата  $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$  [9], который также распадается с образованием  $\text{SiO}_2$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании исследований методами рентгеновской дифракции поликристаллов в широком интервале температур, дилатометрии, термического анализа (ДСК и ТГ) в сопоставлении с данными отжига и закалки изучены термические структурные преобразования и фазовые превращения смешанных боросиликатов калия и цезия лейцитового строения, синтезированных твердофазными реакциями, кристаллизацией из стекла и гидротермальным методом с последующей термообработкой (19 боросиликатов щелочных металлов, всего 140 образцов):

1. Для боролейцита  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ , полученного твердофазным синтезом, выявлена редкая с симметричных позиций серия термических полиморфных переходов I рода, близких ко II роду:  $I\bar{4}3d \leftrightarrow P2_1/a \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ . Переходы происходят при незначительном скачкообразном изменении параметров и объема элементарной ячейки, они обратимы, высокотемпературные фазы получить закалкой не удалось.

2. На примере  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  показано, что незначительные вариации химического состава образующихся фаз, которые вызваны особенностями методов синтеза, могут быть одной из причин стабилизации различных модификаций.

3. Полиморфные переходы в боролейцитах  $\text{KBSi}_2\text{O}_6:\text{Na}$ , допированных натрием до 0.07 ат. долей, в образцах, содержащих стекло в качестве примеси, реализуются через двухфазную область  $I\bar{4}3d \leftrightarrow (I\bar{4}3d + Ia\bar{3}d) \leftrightarrow Ia\bar{3}d$ , последовательность переходов отличается от фазовых превращений  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ .

4. В ряду боросиликатов  $\text{KBSi}_2\text{O}_6\text{--CsBSi}_2\text{O}_6$  методами твердофазного синтеза и кристаллизации из стекла синтезированы твердые растворы  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.0; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.8; 0.9; 1.0$ ). Показано, что твердые растворы с  $x = 0\text{--}0.35$  принадлежат пространственной группе  $I\bar{4}3d$ , а с  $x = 0.375\text{--}1.0$  – к  $Ia\bar{3}d$ . При катионных замещениях в узкой области несмесимости  $x = 0.35\text{--}0.375$  происходит фазовый переход “кубич.  $I\bar{4}3d \leftrightarrow$  кубич.  $Ia\bar{3}d$ ”. По данным метода Ритвельда структурные преобразования по мере катионных замещений K–Cs происходят в

направлении повышения симметрии, хотя топология каркасов обеих фаз сохраняется, переход происходит со скачкообразным изменением структурных параметров.

С повышением температуры, по данным терморентгенографии и дилатометрии образцов ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 0.9$  и  $1$ ), выявлен термический полиморфный переход кубич.  $I\bar{4}3d \leftrightarrow$  кубич.  $Ia\bar{3}d$  для твердых растворов, принадлежащих  $I\bar{4}3d$  с  $x = 0-0.30$ ; определена температура перехода, изучено тепловое расширение обеих полиморфных фаз. Твердые растворы, принадлежащие  $Ia\bar{3}d$ , характеризуются более низким термическим расширением, чем  $I\bar{4}3d$ . Выявлено подобие термических и химических (композиционных) деформаций, вычислены эквиваленты этих деформаций для  $I\bar{4}3d$  и  $Ia\bar{3}d$ .

**5.** Боросиликаты  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  термически стабильны до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , выше начинается процесс твердофазного разложения, оно изучено методами термического анализа, отжига и закалки с последующим уточнением структуры методом Ритвельда на примере твердых растворов с  $x_{Cs} = 0.3$  и  $0.7, 1$ , кристаллизующихся в разных пр. группах  $I\bar{4}3d$  и  $Ia\bar{3}d$  соответственно. Показано, что твердофазное разложение боросиликатов происходит с выделением газовой фазы и формированием кристобалита и/или тридимита  $SiO_2$  на конечной стадии. При этом твердые растворы, обогащенные калием ( $x_{Cs} = 0.3, I\bar{4}3d$ ), разлагаются одностадийно с формированием  $SiO_2$ , в то время как твердые растворы, обогащенные цезием ( $x_{Cs} = 0.7, Ia\bar{3}d$ ), разлагаются с образованием промежуточного цеолитоподобного боросиликата  $CsBSi_5O_{12}$ , который распадается также с формированием  $SiO_2$  на конечной стадии. По данным уточнения структуры твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  с  $x_{Cs} = 0.3$  и  $0.7$ , полученных в результате термообработки при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20, 65, 80 и 100 ч., обнаружено, что уменьшение параметра кубической ячейки лейцитоподобной фазы коррелирует с образованием вакансий в позиции щелочного катиона, т.е. в процессе твердофазного разложения твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  на начальной стадии происходит деградация структуры.

**Благодарности.** Автор выражает свою искреннюю признательность своему руководителю – д.х.н., проф. Р.С. Бубновой за предоставление темы работы и руководство ее выполнением, д.г.-м.н., проф. С.К. Филатову (СПбГУ, кафедра

кристаллографии) – за соруководство работой, к.г.-м.н. доценту М.Г. Кржижановской (СПбГУ, кафедра кристаллографии) за содействие при уточнении кристаллических структур по порошковым данным методом Ритвельда и выполнение терморентгендифракционных съемок в ресурсном центре СПбГУ, полезные консультации и плодотворное обсуждение результатов, к.т.н. В.Л. Уголкову (ЛИН ИХС РАН) за выполнение термического анализа и обсуждение результатов. Автор глубоко благодарен своим соавторам и коллегам, сотрудникам лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН, кафедры кристаллографии СПбГУ и многим другим людям, внесшим своим участием или содействием вклад в реализацию данного исследования.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Деркачева, Е.С. Термическое разложение боросиликатов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / Е. С. Деркачева, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. 2013. – Т.39, № 6. – С. 71–76.
2. Деркачева, Е.С. Термическое разложение борополлуцита  $CsBSi_2O_6$  / Е. С. Деркачева, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, Л.Г. Галафунтик, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. 2012. – Т.38, № 6. – С. 876–880.
3. Деркачева, Е.С. Преобразование кристаллической структуры в ряду твердых растворов боросиликатов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // Физика и химия стекла. 2011. – Т. 37, № 5. С. 155–163.
4. Бубнова, Р.С. Термическое расширение и фазовые переходы в твердых растворах боросиликатов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / Р.С. Бубнова, Е.С. Деркачева, С.К. Филатов, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. 2010. – Т. 36. – № 1. – С. 79–88.
5. Деркачева Е.С. Полиморфизм и изоморфизм  $KBSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева // Материалы XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – “Функциональные материалы: синтез, свойства, применение”. Санкт-Петербург. 10–12 декабря 2014. – С. 71–72.
6. Derkacheva E.S. Thermal decomposition of  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / E.S. Derkacheva M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // Borate Phosphate. Pardubize. 2014. – P. 170.
7. Деркачева, Е.С. Структурные и фазовые преобразования под воздействием температуры и химического состава в ряду  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов // Материалы V Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: Строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург. 2013. – С. 51–53.
8. Деркачева Е.С. Полиморфизм и термическое расширение  $KBSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // Материалы конференции "Высокотемпературная химия оксидных наносистем". Санкт-Петербург. 2013. – С. 13.
9. Деркачева Е.С. Термическое разложение  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева, М.Г. Кржижановская // Материалы XIV Молодежной конференции ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2013. – С. 38.
10. Krzhizhanovskaya, M.G. High-temperature study of K- and Rb-boroleucite crystal structures by Rietveld method / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, E.S. Derkacheva, S.K. Filatov // 28-th Europ. Cryst. Meeting, ECM 28, UK, 2013 Acta Cryst. 2013. – A69. – P. 476.
11. Горелова Л.А. Синтез и рентгенография Cs, Ва-боросиликатов / Л.А. Горелова, Е.С. Деркачева, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // Материалы III Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2012: РОССИЯ – УКРАИНА – БЕЛАРУСЬ». Санкт-Петербург. 2012. – С. 232.
12. Derkacheva, E.S. Structure behavior of monoclinic boroleucite  $KBSi_2O_6$  under temperature and K-Na substitution / E. S. Derkacheva, M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, V.L. Ugolkov // Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. 2012. – Vol. 1. – P. 618.

13. Krzhizhanovskaya M.G. Phase Formation and Thermal Stability in Cs, Ba-borosilicate system / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, E. S. Derkacheva, L.A. Gorelova, L.G. Galafuntik, S.K. Filatov // Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. 2012. Vol. – Vol. 1. – P. 650.
14. Деркачева Е.С. Твердые растворы  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  – материалы с варьируемыми свойствами: синтез, кристаллическое строение, фазовые переходы и термическое расширение / Е.С. Деркачева // Материалы VII молодежной конференции ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2011. – С. 20.
15. Деркачева Е.С. Фазообразование Cs, Ba-боросиликатов / Е.С. Деркачева, // Материалы XVII Межд. Конф. по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. Санкт-Петербург. 2011. – С. 199–200.
16. Деркачева Е.С. Преобразование кристаллической структуры в ряду твердых растворов боросиликатов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ : термические и химические деформации / Е. С. Деркачева, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, М.Г. Кржижановская // Материалы конференции «Федоровская сессия 2010». Санкт-Петербург. – С. 86–87.
17. Bubnova, R.S. Thermal behavior of borosilicate  $KBSi_2O_6$ – $CsBSi_2O_6$  solid solutions / R.S. Bubnova, E. S. Derkacheva, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // Тез. докл. XVI Международ. конф. «Кристаллохимия и рентгенография минералов» Миасс. 2007. – С. 233–235.
18. Derkacheva E.S. Thermal behavior of the  $KBSi_2O_6$  –  $CsBSi_2O_6$  solid solutions and crystallization of Cs-borosilicate glasses / E.S. Derkacheva, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // EUROBORON 4. 2007. Bremen. – P. 25.
19. Деркачева Е.С. Изоморфные замещения и термическое поведение твердых растворов  $Cs_xK_{1-x}BSi_2O_6$  / Е.С. Деркачева, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, В.Л. Уголков // Материалы IX Молодежной научной конференции, Санкт-Петербург. 2008. – С. 37-39.
20. Derkacheva E.S. Cationic substitution in the  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  solid solutions / E. S. Derkacheva, R.S. Bubnova, M.G. Krzhizhanovskaya, S.K. Filatov // VI International Symposium on the History of Natural History Museums, Mineralogy, Crystal Chemistry, and Crystallogenes. 2008. – P. 35.
21. Bubnova R.S. Thermal behaviour of  $M_{1-x}M'_xBSi_2O_6$  (M, M'=K, Rb, Cs) boroleucites / R.S. Bubnova, M.I. Georgievskaya, V.L. Ugolkov, M.G. Krzhizhanovskaya, E.S. Derkacheva, S.K. Filatov // «Structural Chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites». Санкт-Петербург. 2006. – С. 82–83.
22. Деркачева Е.С. Термическое разложение в ряду  $KBSi_2O_6$ – $CsBSi_2O_6$  с выделением газовой фазы // VIII Молодежной научной конференции ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2007. – С. 15.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубнова, Р. С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р. С. Бубнова, С. К. Филатов. – СПб. : Наука, 2008. – 758 с.
2. Palmer, D.C. Structural behavior, crystal chemistry and phase transition in substituted leucite: High-resolution neutron powder diffraction studies / D. C. Palmer [et al.] // Amer. Mineral. 1997. – Vol. 82. – P. 16–29.
3. Krzhizhanovskaya, M. G. Crystal structure and thermal behaviour of (Rb,Cs)BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> solid solutions / M. G. Krzhizhanovskaya [et al.] // Cryst. Res. Tech. 2006. – Vol. 41, N 3. – P. 285–292.
4. Кржижановская, М.Г. Термическое расширение и полиморфизм в ряду Rb–Cs боролейцитов по данным порошковой рентгенографии и дилатометрии / М. Г. Кржижановская // Физ. и хим. стекла. 2007. – Т. 33, № 3. – С. 341–350.
5. Белоконева Е.Л., Дмитрова О.В., Стефанович С.Ю. Новые изоформульные боросиликаты калия с различными цеолитными каркасами: моноклинный центросимметричный боролейцит  $K(BSi_2)O_6$  и хиральный  $KBSi_2O_6$  / Белоконева Е.Л. [и др.] // Кристаллография. 2010. № 4. Т. 55. С.618-625.
6. Millini, R. Synthesis and characterization of a potassium borosilicate with ANA framework type structure / R. Millini, L. Montanari, G. Bellussi // Microporous Materials. 1993. Vol. 1. – P. 9–15.
7. Filatov, S.K. Crystal formation from glass, crystal structure refinement and thermal behavior of  $K_{1-x}Rb_xBSi_2O_6$  boroleucite solid solutions from X-ray powder diffraction data / S. K. Filatov [et al.] // Z. Kristallogr. 2011. – Vol. 226. – P. 602–612
8. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
9. Krzhizhanovskaya, M. G. Crystal structure and thermal behavior of a new borosilicate with the CAS framework type / M. G. Krzhizhanovskaya [et al.] // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. – Vol. 116, N 1–3. – P. 569–574.