

17. Meyer-Piening H.-R. Sandwich Plates: Stresses, Deflection, Buckling and Wrinkling Loads – A Case Study // J. of Sandwich Structures and Materials. 2006. № 8. P.381–394.
18. Aiello M. A., Ombres L. Buckling Load Design of Sandwich Panels Made with Hybrid Laminated Faces and Transversely Flexible Core // J. of Sandwich Structures and Materials. 2007. № 9. P. 467–485.
19. Hayman B., Bergreen C., Pettersson R. The Effect of Face Sheet Wrinkle Defects on the Strength of FRP Sandwich Structures // J. of Sandwich Structures and Materials. 2007. № 9. P. 377–404.

A. V. Lopatin, R. A. Udaltsov

SYMMETRIC BUCKLING OF THE COMPOSIT THREE-LAYER PLATE

The definition problem of critical forces, which provokes wrinkling of composite base layers of triplex sandwich plate with orthotropic core is solved. A new model of elastic core is offered. It considers elastic core rigidity on compression and shear, and also nonlinear character of decaying of normal displacement throughout the thickness.

Keywords: composite plate, buckling, symmetrical.

©Лопатин А. В., Удальцов Р. А., 2010

УДК 546.87:546.666-31

Н. С. Симонова, А. Ю. Семушева, В. И. Аникина, В. Ю. Таскин

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО НИТРАТА ВИСМУТА–ЭРБИЯ

Приведены результаты исследования процессов затвердевания двойного нитрата висмута–эрбия. Определена скорость роста кристаллов в продольном и поперечном направлениях, вид и механизм формирования кристаллов солей в зависимости от концентрации раствора и температуры окружающей среды. На основании полученных данных сделано предположение о возможности контроля процесса кристаллизации в исследуемой системе, что является необходимым условием для создания комбинированных материалов с заданными свойствами конструкционно-функционального типа – мезопористых мезоструктурированных силикатов.

Ключевые слова: двойной нитрат висмута–эрбия, кристаллизация, скорость роста.

Вследствие хорошо развитой поверхности и регулярного распределения пор, мезопористые кварцевые материалы (МСМ-41) широко используются как матрица для погружения полимеров, металлов и полупроводниковых наночастиц, размеры которых определяют оптические, электрические, и механические свойства полученного материала [1]. Пропитывая мезопористые силикаты висмутосодержащими растворами с последующим термолизом, получали материалы с ионопроводящими свойствами [2]. Однако процесс кристаллизации солей в порах МСМ-41 являлся стихийным и неконтролируемым.

Целью настоящего исследования было определение кинетики, вида и механизма роста кристаллов солей в зависимости от концентрации раствора, чтобы сделать процесс кристаллизации исследуемых систем управляемым.

Объектом исследования выбрали систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$, обеспечивающую эффективный ионный перенос и высокую кислородную проводимость, поскольку в ней реализуется структура типа $d\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Полученный твердый раствор по литературным данным стабилен в широком диапазоне температур по сравнению с чистым Bi_2O_3 [3].

Методы исследования. Изучение процессов кристаллизации солей проводили с помощью микроскопов МБС-9, Stemi 2000-C, Observer D1m.

Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа фирмы Netche Q-1500 в атмосфере воздуха при скорости нагревания 20 К/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и спеченных смесей осуществляли на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Рентгенограммы записывали в широком интервале углов дифракции от 5 до 80° с медным анодом и никелевым фильтром. Точность измерения углов составляла $\pm 0,2^\circ$.

Расчет линейной скорости роста кристаллов. Каплю исследуемого раствора с помощью пипетки помещали на чашку Петри под микроскоп МБС-9, на окуляре которого крепили настольную видеокамеру, соединенную с компьютером. Через некоторое время начинался процесс затвердевания. Запись видеоизображения и подсчет скорости роста проводили по измерениям на экране монитора растущих кристаллов.

Математическая обработка полученных результатов. Для выявления степени связи между исследуемыми величинами провели корреляционный и регрессионный анализ. По результатам выборочных данных построили функции регрессии для установления формы зависимости между переменными.

Например, для роста кристалла $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$, полученного совместным растворением оксидов, с концентрацией раствора 0,68 г/мл в продольном направлении, рассчитывая коэффициенты для параболического тренда по методу наименьших квадратов, получили, что $y = -0,0008x^2 + 0,2373x + 4,1258$. Для параболы величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,971$, т. е. модель хорошо описывает явление. Коэффициент при x^2 близок к нулю, это означает, что полученная парабола не слишком отличается от прямой линии.

Все приведенные выше статистические коэффициенты рассчитывались с помощью программы Excel.

Получение растворов солей. Для получения двойного нитрата висмута–эрибия, обеспечивающего максимальные ионопроводящие свойства, растворяли в мольном соотношении 0,8 Bi_2O_3 к 0,2 Er_2O_3 в 7 М HNO_3 при перемешивании и нагревании на электрической плите.

При термообработке образуется оксид $\text{Bi}_8\text{Er}_2\text{O}_{15}$, обладающий ионопроводящими свойствами.

Результаты и их обсуждение. Проведение опытов показало, что кристаллизация нитратов зависит от концентрации раствора и наличия примесей.

Кристаллизацию проводили для растворов концентрацией 0,68; 0,60; 0,55; 0,45 и 0,40 г/мл. Пересыщение создавали за счёт увеличения концентрации растворённого вещества испарением растворителя до значений, превышающих равновесное. Процесс осуществляли при постоянной температуре. Испарение растворителя происходило «самопроизвольно» при комнатной температуре и за счет подогрева на водяной бане при повышенных температурах.

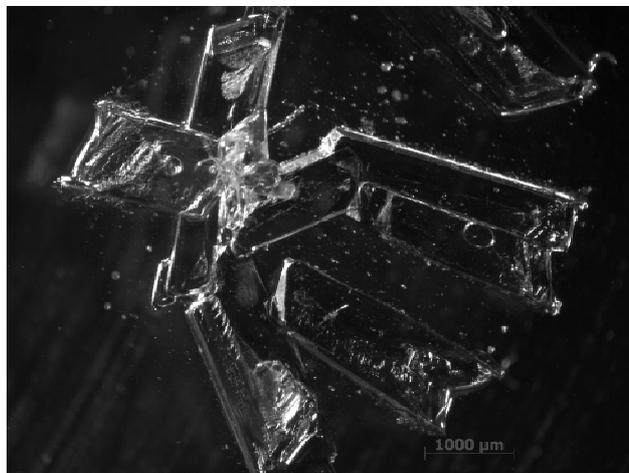
При выращивании кристаллов испарение растворителя сопровождалось обогащением раствора кислородом, соответственно изменялась его концентрация в кристалле. Интенсивнее испарялась жидкость по краю капли, поэтому в этой зоне и начинался процесс образования зародышевых центров. Так как жидкость обладала невысокой вязкостью, кристаллы в ней могли свободно перемещаться и под действием сил поверхностного натяжения в капле первые образовавшиеся кристаллы начинали стягиваться к центру.

В освободившейся по краю зоне некоторое время (инкубационный период) не начиналась новая волна массового зарождения кристаллов. Очевидно, это связано с тем, что скорость роста кристаллов невысока и быстрое испарение растворителя приводило к повышению степени пересыщения жидкости в объеме капли. Процессы диффузионного перераспределения растворенного вещества в жидкости не успевали пройти, поэтому по краям капля обеднялась по содержанию кристаллизующегося компонента. Время, когда выделение новых зародышей затухало, было необходимо для того, чтобы в капле прошли диффузионные процессы и концентрация раствора выравнивалась по объему.

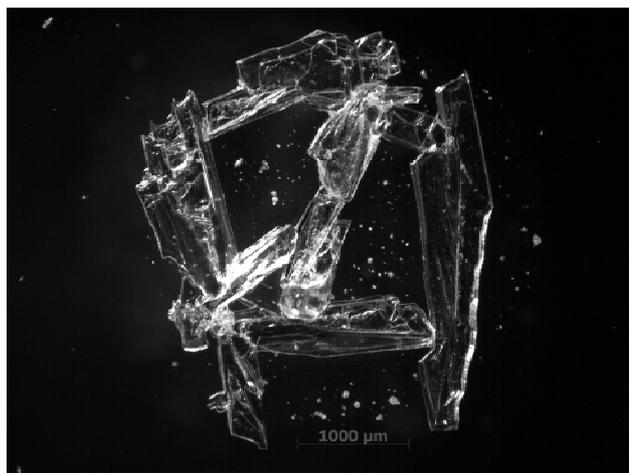
В процессе кристаллизации солей различных концентраций наблюдали образование вытянутых призматических прозрачных кристаллов (рис. 1), причем в одном направлении — продольном — кристаллы гораздо длиннее, чем в поперечном (рис. 1, а).

Количество зародышевых центров увеличивалось, из них образовывались новые сростки кристаллов до соприкосновения друг с другом. Исходя из полученных резуль-

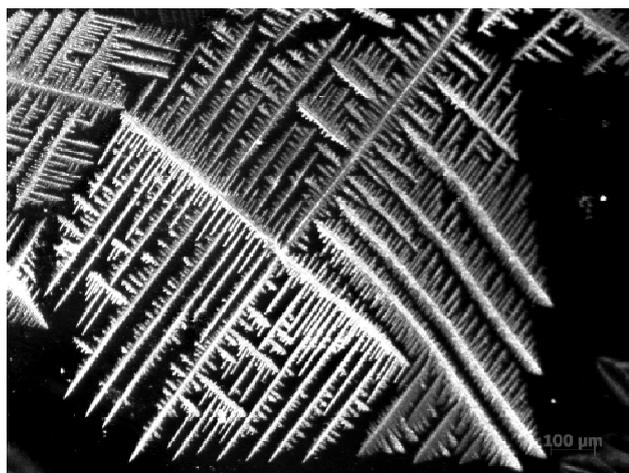
татов можно говорить о послойном тангенциальном механизме роста кристаллов нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$. На рисунке видны кристаллы правильной призматической огранки с образованием слоёв у вершин и рёбер, что обычно считается признаком роста по механизму двумерного зародышеобразования (рис. 1, б).



а



б



в

Рис. 1. Кристаллы двойного нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ из раствора концентрации 0,68 г/мл (а), 0,60 г/мл (б), полученные при нарушении технологии (в)

Выявили в результате экспериментов, что при нарушении технологии синтеза структура кристаллов систе-

мы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ выглядела совершенно иначе, чем на представленных ранее рисунках. Полученные кристаллы имели форму дендритов (рис. 1, в). Это свидетельствовало о том, что сформировался твёрдый раствор на основе двойного оксида висмута–эргия, имеющий различный состав в ветвях дендритов и между ними.

Определение габитуса кристаллов при их росте позволило выявить закономерности их затвердевания (рис. 2).

При проведении экспериментов в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$, полученной совместным растворением оксидов Bi_2O_3 и Er_2O_3 в азотной кислоте, было установлено, что максимальная скорость образования кристаллов в продольном и поперечном направлениях достигается при концентрациях 0,68 и 0,60 г/мл, соответствующие данные представлены в таблице.

Данные, представленные на рис. 2 и в таблице, свидетельствуют, что скорость роста кристаллов с течением времени затухает.

Кинетика затвердевания капли нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ концентрации 0,68 г/мл и 0,60 г/мл показана на рис. 3.

С применением метода математической статистики для кристалла нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$, полученного

совместным растворением оксидов, с концентрацией раствора 0,68 и 0,60 г/мл были исследованы данные роста кристаллов в продольном направлении.

При кристаллизации двойных нитратов из раствора концентрации 0,40 г/мл и меньшей наблюдали отсутствие кристаллов, фиксировали появление плёнки. Это можно объяснить недостатком активных кристаллизационных центров при малом пресыщении раствора и значительной вязкостью вещества.

Данные дифференциального термического анализа показали, что фазообразование в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ начинается при температуре ~ 763 К. Рентгенограмма образца $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ после отжига при 873 К приведена на рис. 4.

Из приведенной рентгенограммы следует, что образуется 100%-я ионопроводящая фаза $\text{Bi}_8\text{Er}_2\text{O}_{15}$, следовательно, состав для получения ТОЭ, образовавшегося при температуре отжига, выбрали корректно.

Расчеты статистических функций показали линейную зависимость размеров кристалла от времени роста в исследуемом интервале температур, и выявили, что с точки зрения математической статистики, полученные экспери-

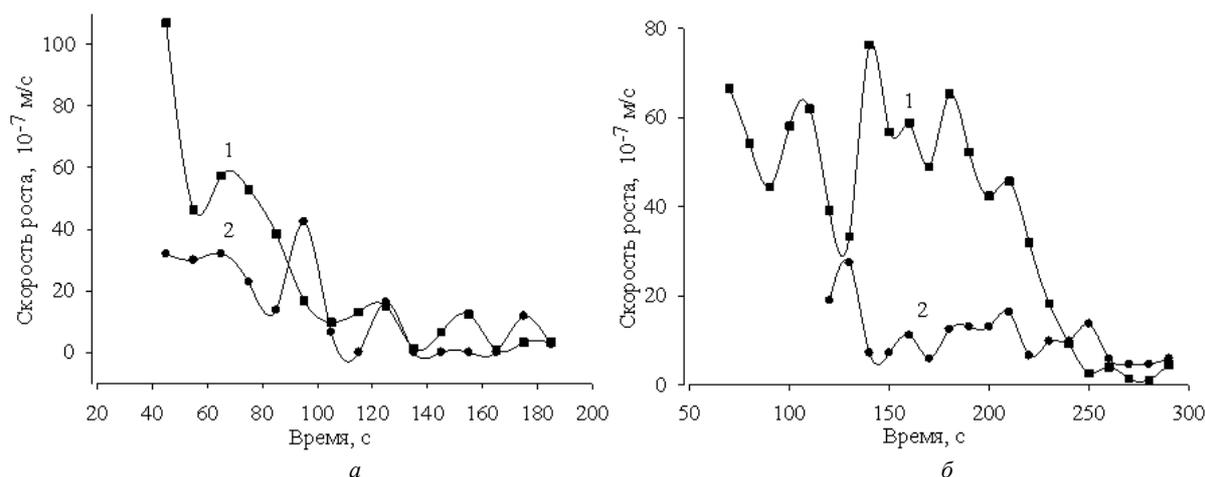


Рис. 2. Изменение скорости роста кристалла двойного нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ из раствора концентрации 0,68 г/мл (а), 0,60 г/мл (б) со временем: 1 – продольное направление роста кристалла; 2 – поперечное направление роста кристалла

Данные для расчета скорости роста кристалла двойного нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$, полученного совместным растворением оксидов, с концентрацией раствора 0,68 г/мл

№ п/п	Время, с	Размер на экране, мм		Скорость роста, $\cdot 10^{-7}$ м/с	
		Продольное направление	Поперечное направление	Продольное направление	Поперечное направление
1	35	10,22	1,00	–	–
2	45	13,50	1,98	107,02	31,97
3	55	14,92	2,90	46,33	30,02
4	65	16,68	3,88	57,42	31,97
5	75	18,3	4,58	52,86	22,84
6	85	19,48	5,00	38,49	13,70
7	95	20,00	6,30	16,96	42,41
8	105	20,30	6,50	9,78	6,53
9	115	20,70	6,50	13,05	0
10	125	21,16	7,00	15,01	16,31
11	135	21,20	7,00	1,31	0
12	145	21,40	7,00	6,53	0
13	155	21,78	7,00	12,39	0
14	165	21,80	7,00	0,65	0
15	175	21,90	7,36	3,26	11,75
16	185	22,00	7,44	3,26	2,61

ментальные данные в результате кристаллизации двойных нитратов составляют адекватную модель для проведения дальнейших физико-химических исследований.

Данные результаты по влиянию концентрации на скорость затвердевания двойного нитрата висмута–эриба могут быть использованы при разработке технологии получения мезопористых мезоструктурированных силикатов с заданными свойствами.

Библиографические ссылки

1. Ciesla U. Ordered mesoporous materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. Vol. 27. P. 131–149.
2. Савченко Н. С., Самойло А. С., Парфенов В. А. Синтез висмутсодержащих ионопроводящих композитных систем на основе мезоструктурированных мезопористых силикатов типа МСМ-41 // *Вестн. Краснояр. гос. ун-та.* 2006. № 2. С. 102–104.
3. Sammes N. M. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity // *J. of European Ceramic Society.* 1999. Vol. 19. P. 1801–1826.

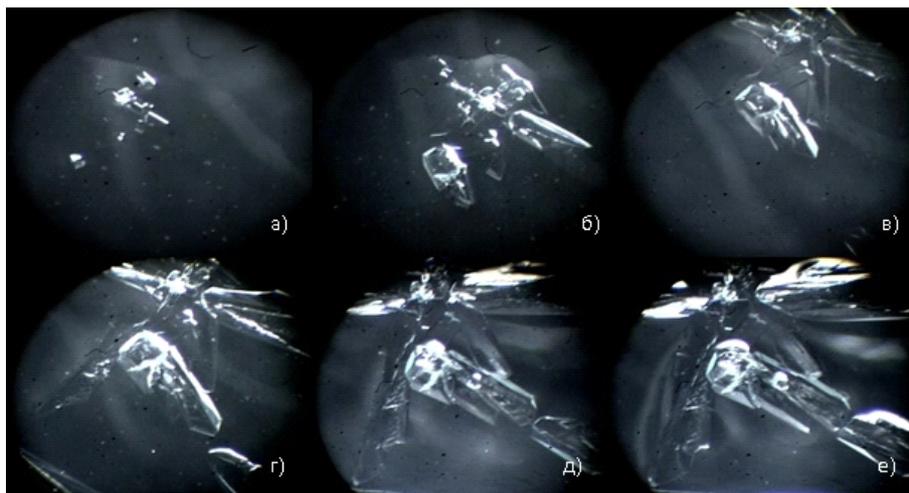


Рис. 3. Кинетика кристаллизации капли двойного нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Er}(\text{NO}_3)_3$ из раствора концентрации 0,60 г/мл: а – $\tau = 45$ с; б – $\tau = 115$ с; в – $\tau = 160$ с; г – $\tau = 240$ с; д – $\tau = 310$ с; е – $\tau = 450$ с

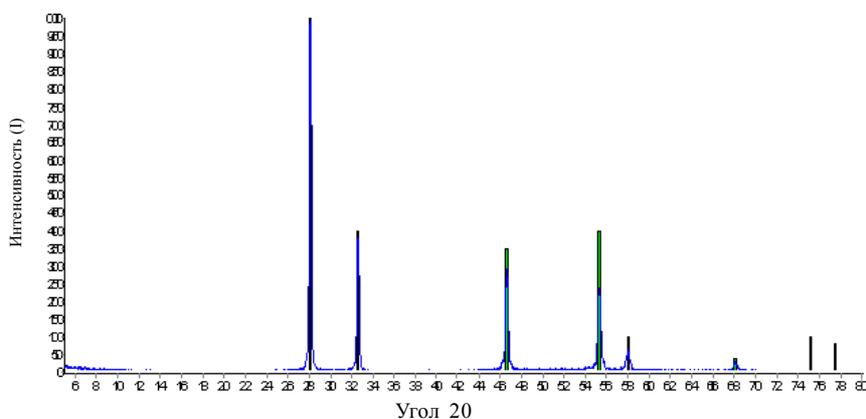


Рис. 4. Рентгенограмма образца $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ после отжига при 873 К

N. S. Simonova, A. Yu. Semusheva, V. I. Anikina, V. Yu. Taskin

THE RESEARCH OF GROWTH OF CRYSTALS OF DOUBLE NITRATE OF BISMUTH–ERBIUM

This article present results of researching of solidifications processes of double nitrate of bismuth-erbium. Crystal growth rate in lengthise and cross directions, type and mechanism of formation of salt crystals depending on solution concentrations and temperature of circumambient are defined. On the basis of the received data possibility of the control of crystallization processes in investigated system was suggested, that is a necessary condition for creation of the combined materials with the set properties of structural-functional type, namely, mesoporous mesostructured silicates.

Keywords: double nitrate of bismuth-erbium, the crystallization, the growth rate.