Структурная химия интерметаллидов: геометрический и топологический анализ, кластерные прекурсоры *K*4, *K*6, *K*21 и самосборка кристаллических структур Cs_2Hg_2-*aP*8, Cs_2Hg_4-*oI*12, $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48

В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин 243

Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевоборатных расплавов

С. Ю. Мельчаков, А. А. Хохряков, М. А. Самойлова, В. В. Рябов, Д. А. Ягодин 253

Влияние термической обработки микропористого стекла на его структурные и электроповерхностные характеристики

А. С. Кузнецова, Л. Э. Ермакова, И. Н. Анфимова, Т. В. Антропова 262

Влияние воды на зарождение кристаллов пирофосфата олова в оловоцинковофосфатном стекле

Г. А. Сычева, Т. Г. Костырева 272

Структура и оптические свойства Nd^{3+}-допированного многокомпонентного боросиликатного стекла

Е. В. Мальчукова, Н. Г. Тюрнина, Е. И. Теруков 283

Особенности окисления коммерческих алмазных порошков

С. П. Богданов, В. Я. Шевченко, В. Л. Уголков, Н. А. Христюк, С. Н. Перевислов, М. М. Сычев, А. В. Ножкина 293

Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: получение и свойства

Л. П. Мезенцева, А. В. Осипов, В. Л. Уголков, И. Ю. Кручинина, П. И. Иванова, Т. В. Хамова, А. С. Любимцев 307

Физико-механические свойства композиционной керамики в системе ZrB_2–SiC–$MoSi_2$

Е. С. Мотайло, Л. А. Лисянский, С. В. Вихман, Д. Д. Несмелов 325

Пористый железо-калиевооксидный композит

А. Ю. Бугаева, Л. Ю. Назарова, Е. М. Тропников, В. А. Белый, Ю. И. Рябков 334

Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония

В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая, В. И. Луцык, В. И. Альмяшев, В. А. Ворожцов, В. Л. Столярова 343

Термическая стабильность алюминатов лютеция при высоких температурах и в различных средах

В. Ф. Попова, В. Л. Уголков, Е. А. Тугова, А. Г. Петросян 350

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Люминесценция кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах

Т. Ю. Гармышева, Р. Ю. Шендрик, А. С. Паклин, А. А. Шалаев, Е. В. Канева, А. И. Непомнящих 361

Исследование фазообразования в сечении $Sr_3B_2O_6$–$Sr_3B_2SiO_8$ системы SrO–B_2O_3–SiO_2

О. Л. Белоусова, Е. С. Деркачева 367

Особенности покрытия, модифицированного пористым стеклом
Т. А. Цыганова, О. В. Рахимова 374

Термическое расширение бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$
С. В. Демина, А. П. Шаблинский, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов 381

Оптимизация метода синтеза цеолита Beta
Е. Ю. Бразовская, О. Ю. Голубева 387

EDN: DESKJC
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 243–252**

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ: ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ *K*4, *K*6, *K*21 И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР Cs_2Hg_2-*aP*8, Cs_2Hg_4-*oI*12, $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48

© 2022 г. В. Я. Шевченко[1, *], В. А. Блатов[2], Г. Д. Илюшин[3]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

[2]*Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия*

[3]*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника", Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия*

**e-mail: shevchenko@isc.nw.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.
После доработки 03.02.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов Cs_2Hg_2-*aP*8, Cs_2Hg_4-*oI*12, $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48. Металлокластеры-прекурсоры кристаллических структур определены с использованием алгоритма разложения структурных графов на кластерные структуры и путем построения базисной сетки структуры в виде графа, узлы которого соответствуют положению центров кластеров-прекурсоров S_3^0. Установлены тетраэдрические металлокластеры *K*4 в Cs_2Hg_2-*cI*2, октаэдрические металлокластеры *K*6 в Cs_2Hg_4 и новый тип полиэдрического металлокластера *K*21 = $Cs@Cs_4Hg_{16}$ в $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов Cs_nHg_k из прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3.

Ключевые слова: интерметаллиды Cs_2Hg_2-*aP*8, Cs_2Hg_4-*oI*12, $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48, самосборка кристаллических структур, тетраэдрические металлокластеры *K*4 = Cs_2Hg_2, октаэдрические металлокластеры *K*6 = Cs_2Hg_4, металлокластеры *K*21 = $Cs@Cs_4Hg_{16}$

DOI: 10.31857/S013266512203009X

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах *A*–Hg с большими атомами щелочных металлов *A* = K, Rb, Cs установлено образование 19 кристаллических структур, из которых 8 – интерметаллиды K_nHg_m, 6 – интерметаллиды Rb_nHg_m и 5 интерметаллиды Cs_nHg_m [1, 2]. Стехиометрический состав 19 интерметаллидов Hg:*A* изменяется в широких пределах от 1 до 13.5. Из них три представителя образуют семейство A_2Hg_4-*oI*12 (*A* = K, Rb, Cs [3–5]), по два представителя установлены в пяти семействах A_2Hg_2-*aP*8 (*A* = K [3], Cs [5, 6]), A_2Hg_7-*hP*9 (*A* = K, Rb) [7], A_5Hg_{19}-*tI*48 (*A* = Rb [8], Cs [9]), A_3Hg_{20}-*cP*46 (*A* = Rb, Cs) [9], AHg_{11}-*cP*36 (*A* = K, Rb, Ba, Sr) [10], по одному представителю – в шести структурных типах

Таблица 1. Кристаллохимические и топологические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
				N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Cs_2Hg_2-*aP*8	*P*-1 (2)	Cs1	6Cs + 7Hg	13	49	106	187	293
		Cs2	6Cs + 8Hg	14	45	106	191	291
		Hg1	8Cs +2Hg	10	46	106	187	296
		Hg2	7Cs + 2Hg	9	43	101	182	295
Cs_2Hg_4-*oI*12	*Imma* (74)	Cs1	4Cs + 12Hg	16	50	112	204	322
		Hg1	6Cs + 4Hg	10	50	114	197	309
$Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48	*I*4/*m* (87)	Cs1	2Cs + 17Hg	19	54	132	241	378
		Cs2	4Cs + 16Hg	20	58	132	234	404
		Hg1	5Cs + 6Hg	11	58	125	227	369
		Hg2	4Cs + 8Hg	12	50	108	230	334
		Hg3	4Cs + 7Hg	11	54	121	230	363
		Hg4	4Cs + 8Hg	12	58	156	218	404

$Rb_{15}Hg_{16}$-*tI*124 [11], K_5Hg_7-*oP*48 [12], K_3Hg_{11}-*oI*28 [9], K_7Hg_{31}-*hP*41 [9], KHg_6-*oP*28 [13], Cs_2Hg_{27}-*cI*174 [14].

В настоящей работе с помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) [15] осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов семейства A_2Hg_4-*oI*12 (A = K, Rb, Cs), A_2Hg_2-*aP*8 (A = K, Cs), A_5Hg_{19}-*tI*48 (A = Rb, Cs).

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур интерметаллидов с применением компьютерных методов (пакета программ ToposPro).

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [15]. Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k-ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 1, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы приведен в работах [16–20]. Геометрические характеристики кластеров в кристаллических структурах металлов Cs, Rb, K и в кристаллических структурах интерметаллидов Cs_2Hg_2-*aP*8, Cs_2Hg_4-*oI*12, $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48 приведены на рис. 1 и 2.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

При моделировании кристаллической структуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве *XYZ*, т.е. восстанавливается симметрийно-топологический код формирования макроструктуры в

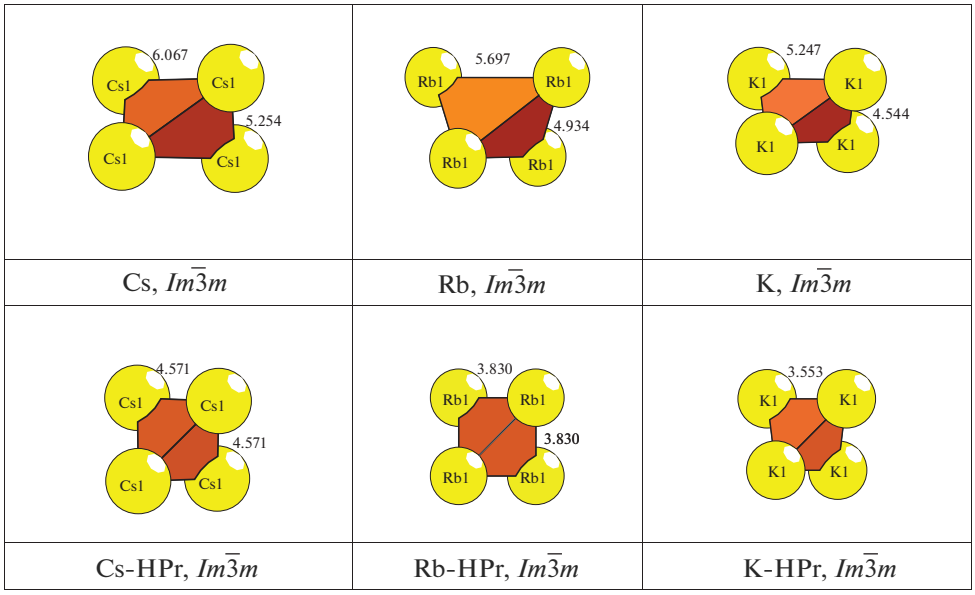


Рис. 1. Кластеры *K*4 в кристаллических структурах металлов. Цифры – длины связей в Å.

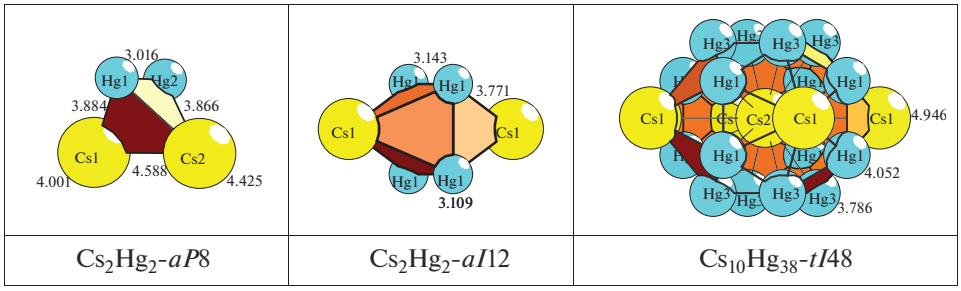


Рис. 2. Кластеры-прекурсоры *K*4, *K*6, *K*21 в кристаллических структурах интерметаллидов.

виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки. Алгоритм самосборки трехмерной структуры происходит по универсальному принципу максимального (комплементарного) связывания кластеров-прекурсоров при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

Кристаллическая структура Cs_2Hg_2-aP8

Параметры триклинной ячейки Cs_2Hg_2: $a = 7.154$ Å, $b = 7.470$ Å, $c = 7.635$ Å, $\alpha = 107.82°$, $\beta = 103.34°$, $\gamma = 90.95°$, $V = 376.28$ Å^3, $Z = 2$ Cs_2Hg_2. Пространственная группа P-1 с набором из 8 частных позиций Уайкоффа с точечной симметрией $g = -1$ (от 1*a* до 1*h*). В кристаллической структуре в окружении атомов Cs1, Cs2, Hg1, Hg2 находятся 15, 14, 10, 9 атомов (табл. 1).

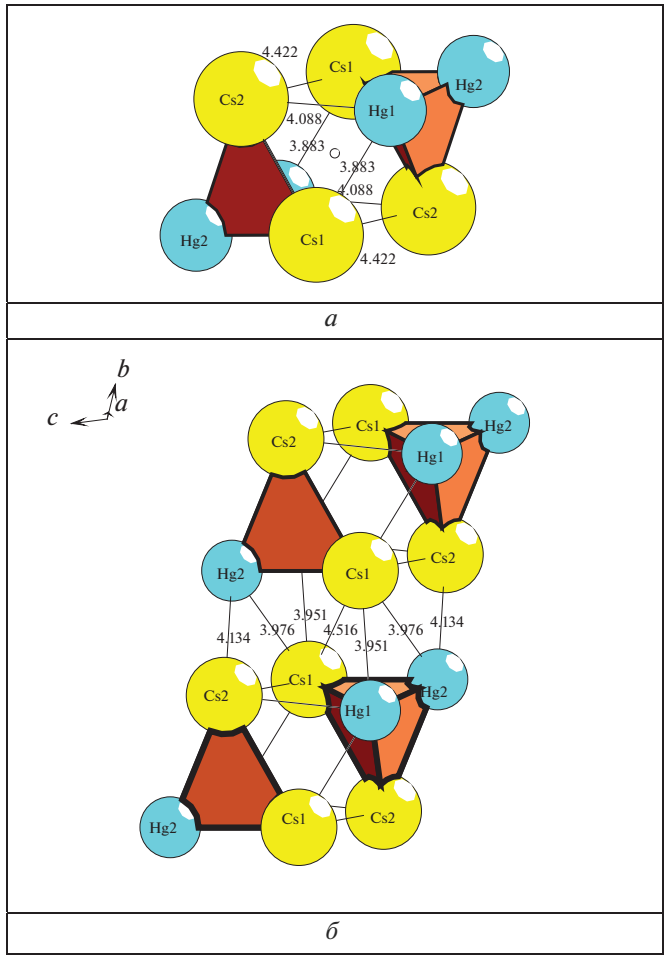


Рис. 3. Cs_2Hg_2-*aP*8. Димер *K*4 + *K*4 (*а*), тетрамер 2*K*4 + 2*K*4 (*б*).

Кластер-прекурсор *K*4 представляет собой тетраэдр Cs_2Hg_2. Длины связей атомов в кластере *K*4 приведены на рис. 2. Центр кластера-прекурсора *K*4 находится в позиции 2*i* (0.37, 0.12, 0.26). В элементарной ячейке находятся два кластера-прекурсора *K*4.

Последовательность самосборки кристаллической структуры, моделирующая образование кластерных структур, приведена ниже.

Два связанных кластера Cs_2Hg_2 + Cs_2Hg_2 образуют димер с индексом связанности $P_c = 6$ (рис. 3), обладающий симметрией –1 (позиция 1*f*). Связывание димеров приводит к образованию тетрамера $2Cs_2Hg_2$ + $2Cs_2Hg_2$. Тетрамер также обладает симметрией –1, сохраняя позицию 1*f*. При связывании двух тетрамеров вдоль оси *X* происходит образование октамера S_3^2, в котором расстояния между центрами кластеров Cs_2Hg_2 определяет значения векторов трансляций $b = 7.470$ Å и $c = 7.635$ Å (рис. 4). При связывании октамеров происходит образование 3D микрокаркаса S_3^3. Расстояние между слоями в направлении [100] соответствует длине вектора трансляций $a = 7.154$ Å.

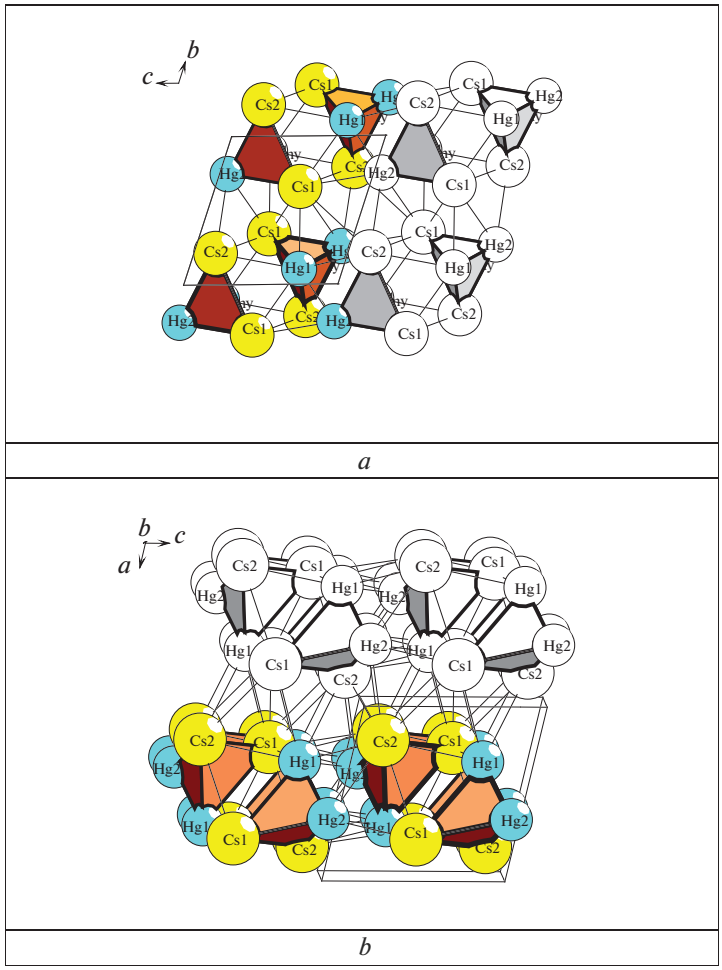


Рис. 4. Cs_2Hg_2-*aP*8. Слой S_3^2 (*а*), каркас S_3^3 (*б*).

Кристаллическая структура Cs_2Hg_4-oI12

Образование кристаллических структур типа Cs_2Hg_4 -*oI*12 установлено в 42 системах с участием 27 химических элементов [1, 2].

Параметры ромбической ячейки Cs_2Hg_4: a = 5.488 Å, b = 8.727 Å, c = 9.082 Å, V = = 434.97 Å^3, Z = 2 Cs_2Hg_4. Пространственная группа *Imma* с набором элементов с точечной симметрией $g = 2/m$, $mm2$, 2 и m. В кристаллической структуре атомы Cs и Hg окружены соответственно 16 и 10 атомами (табл. 1). Кластер-прекурсор представляет собой октаэдр Cs_2Hg_4. В элементарной ячейке центр кластера расположен в позиции 4*c* с симметрией $g = 2/m$. Длины связей атомов в кластере *K*6 приведены на рис. 2.

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания кластеров-прекурсоров Cs_2Hg_4 с числом связей, равным максимально возможному значению P_c = 6 (рис. 5). Расстояние между центрами кластеров соответствует вектору трансляции a = 5.488 Å.

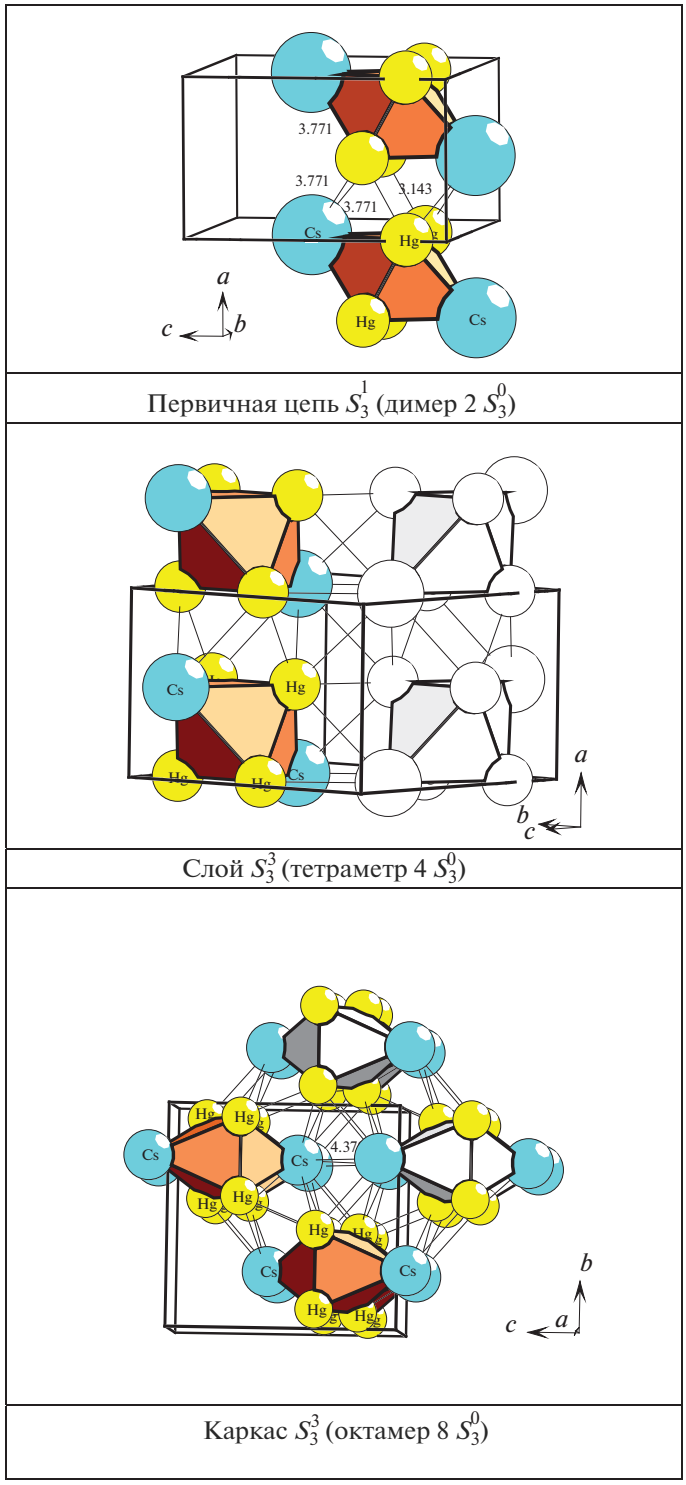


Рис. 5. Cs_2Hg_4-*oI*12. Стадии самосборки кристаллической структуры.

Таблица 2. $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3 и 4 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1 и ZA2

Три структурные единицы
Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12) Hg2(0)(1)
Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1) Hg2(0)(1)
Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1) Hg2(1)(1@12)
Cs2(0)(1) Hg4(0)(1) Hg2(1)(1@12)
Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12) Hg2(1)(1@12)
Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12) Hg2(1)(1@12)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(0)(1) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)
Четыре структурные единицы
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)

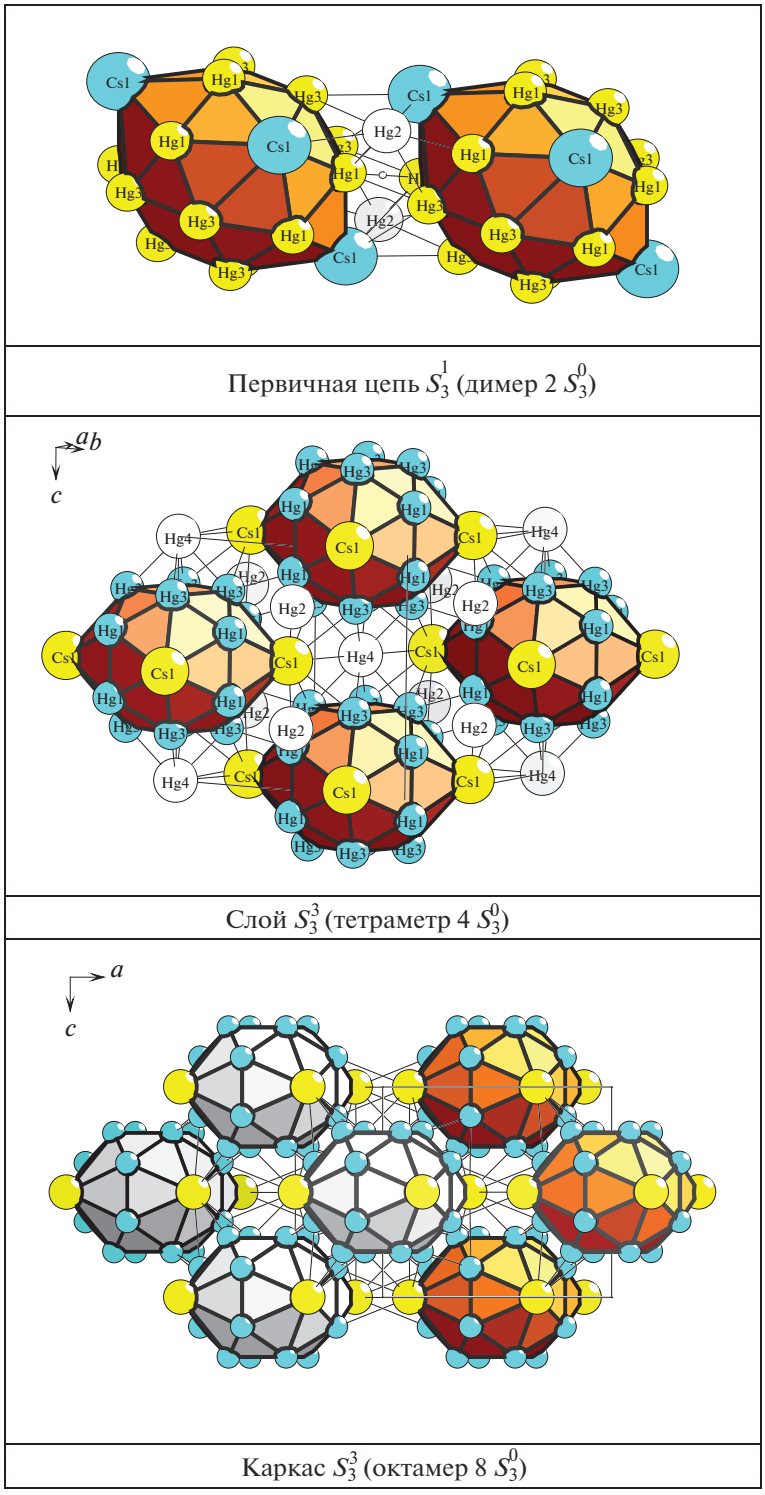
Образование слоя S_3^2 происходит связыванием первичных цепей со значением индекса $P_c = 12$ (рис. 5). Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев без сдвига. Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях [010] и [001] соответствует векторам трансляций $b = 8.727$ Å и $c = 9.082$ Å.

Кристаллическая структура $Cs_{10}Hg_{38}$-tI48

Кристаллохимической семейство состоит только из $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48 [6] и Rb_5Hg_{19}-*tI*48 [7]. В базах данных [1, 2] из 9465 двойных интерметаллидов такая же редкая стехиометрия A_5B_{19} установлена еще для шести интерметаллидов семейства Ce_5Co_{19}-*hR*24 и трех интерметаллидов семейства Nd_5Ni_{19}-*hP*48, имеющих другую топологию.

Параметры тетрагональной ячейки $Cs_{10}Hg_{38}$: $a = b = 11.803$ Å, $c = 10.814$ Å, $V = 1506.5$ Å^3 и Rb_5Hg_{19}: $a = b = 11.561$ Å, $c = 10.510$ Å, $V = 1404.7$ Å^3. Пространственная группа $I4/m$ с набором элементов с точечной симметрией $g = 4/m$ (2*a*, 2*b*), $2/m$ (4*c*), –4 (4*d*), 4 (4*e*), –1 (8*f*), 2(8*g*), *m* (8*h*). Порядок группы 16. Последовательность Вайкофа i^2hdba. В локальном окружении двух неэквивалентных атомов Cs находятся 19 и 20 атомов, четырех неэквивалентных атомов Hg – 11 атомов (для двух атомов Hg) и 12 атомов (для двух атомов Hg) (табл. 1).

Установлены 17 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3 (13 вариантов), 4 (4 варианта) (табл. 2). Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием трех структурных единиц: 21-атомного



Первичная цепь S_3^1 (димер 2 S_3^0)

Слой S_3^3 (тетраметр 4 S_3^0)

Каркас S_3^3 (октамер 8 S_3^0)

Рис. 6. $Cs_{10}Hg_{38}$-*tI*48. Стадии самосборки кристаллической структуры.

кластера $K21 = 1@20 = Cs@Cs_4Hg_{16}$ и атомов-спейсеров Hg2 и Hg4 (табл. 2). Длины связей атомов в кластере $K21$ приведены на рис. 2.

Кластер-прекурсор $K21$ представляет собой новый тип центрированного 21-атомного полиэдра (рис. 2). Топологические характеристики оболочки полиэдра: 20 вершин, 52 ребра, 34 грани. В элементарной ячейке центр кластера $K21$ расположен в позиции $2b$ с симметрией $g = 4/m$.

Последовательность самосборки кристаллической структуры, моделирующая образование кластерных структур приведена ниже.

Супраполиэдрческий кластер-димер (короткая первичная цепь S_3^1) с центром в позиции $8f$ и симметрией -1 формируется в результате связывания кластеров-прекурсоров $K21 + K21$ с участием двух атомов Hg2 с общим числом связей $P_c = 13$ (рис. 6). Связывание димеров приводит к образованию тетрамера $2K21 + 2K21$ (слоя S_3^2), в котором локализуется атом Hg4 (рис. 6). Тетрамер из 4 кластеров $K21$ с центром в позиции $2a$ обладает симметрией $4/m$. При связывании со сдвигом двух тетрамеров происходит образование октамера S_3^3 с центром в позиции $4c$ и симметрией $2/m$. Расстояния между центрами кластеров $K21$ определяют значения всех векторов трансляций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов Cs_2Hg_2-$aP8$, Cs_2Hg_4-$oI12$, $Cs_{10}Hg_{38}$-$tI48$. С использованием алгоритмов разложения структурных графов на кластерные структуры для интерметаллидов определены металлокластеры-прекурсоры S_3^0 тетраэдрические кластеры $K4 = Cs_2Hg_2$, октаэдрические кластеры $K6 = Cs_2Hg_4$, новый тип центрированного 21-атомного полиэдрического кластера $K21 = Cs@Cs_4Hg_{16}$. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов из прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ слой $S_3^2 \rightarrow$ каркас S_3^3.

Анализ самосборки кристаллических структур интерметаллидов выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда в рамках проектов РНФ № 20-13-00054 и РНФ №21-73-30019 и топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD).
2. *Villars P., Cenzual K.* Pearson’s Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Duwell E.J, Baenziger N.C.* The crystal structures of KHg and KHg_2 // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 705–710.
4. *Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W.* $RbHg_2$ und $CsHg_2$, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfaehigkeit // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988 .V. 558. P. 128–136.
5. *Deiseroth H.J., Strunck A.* Quadratische Hg4-Cluster in der Verbindung CsHg // Angewandte Chemie. 1987. V. 99. P. 701–702.
6. *Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W.* CsHg, eine ungewoehnliche Variante der Cs Cl – Struktur. Darstellung, Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 575. P. 31–38.
7. *Biehl K., Deiseroth H.J.* K_2Hg_7 und Rb_2Hg_7, zwei Vertreter eines neuen Strukturtyps binaerer intermetallischer Verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem.1999. V. 625. P. 1337–1342.
8. *Biehl E., Deiseroth H.J.* Eine neue, geordnete Defektvariante des Ba Al4-Strukturtyps // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 389–394.

9. *Todorov E., Sevov S.C.* Synthesis and structure of the alkali metal amalgams A_3 Hg_{20} (A = Rb, Cs), K_3Hg_{11}, Cs_5 Hg_{19}, and A_7 Hg_{31} (A = K, Rb) // J. Solid-State Chemistry. 2000. V. 149. P. 419–427
10. *Biehl E., Deiseroth H.J.* Darstellung, Strukturchemie und Magnetismus der Amalgame MHg11 (M: K, Rb, Ba, Sr) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 1073–1080.
11. *Deiseroth H.J, Strunck A.* Hg_8-Cluster ("Mercuban") in Rb_{15} Hg_{16} // Angewandte Chemie. 1989. V. 101. P. 1286–1287.
12. *Duwell E.J., Baenziger N.C.* The crystal structure of K_5Hg_7 // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 476–479.
13. *Tambornino F., Hoch C.* Bad metal behaviour in the new Hg-rich amalgam K Hg6 with polar metallic bonding // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 618. P. 299–304.
14. *Hoch C., Simon A.* Cs2 Hg27, the mercury-richest amalgam with close relationship to the Bergman phases // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 853–856.
15. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
16. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β, β'-Mg_2Al_3 polymorphs // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
17. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
18. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem. 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n (M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.

EDN: NZIRWD
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 253–261**

ВЯЗКОСТЬ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2022 г. С. Ю. Мельчаков[1, *], А. А. Хохряков[1], М. А. Самойлова[1], В. В. Рябов[1], Д. А. Ягодин [1]

[1]Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия
**e-mail: s.yu.melchakov@gmail.com*

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.
После доработки 12.01.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

Вязкость натриевоборатных расплавов измерена в интервале температур 918–1655 K с помощью вибрационного вискозиметра, работающего в режиме вынужденных колебаний. Содержание оксида натрия варьировалось от 0 до 37.7 мольных процентов. С использованием конфигурационно-активационной модели рассчитаны параметры энергии активации вязкого течения жидких и стеклующихся расплавов. Обнаружено, что с увеличением содержания оксида натрия наблюдаются отклонения от правила аддитивности в значениях вязкости расплавов, в том числе зафиксированы три хорошо выделяемых максимума вязкости при 7, 15.5 и 28 мол. % Na_2O. Такое изменение свойств свидетельствует о сильном межчастичном химическом взаимодействии между компонентами расплава. Дано объяснение наблюдаемым зависимостям с точки зрения структурных изменений расплава.

Ключевые слова: натриевоборатный расплав, вязкость, энергия активации, конфигурационно-активационная модель, структура

DOI: 10.31857/S0132665122030064

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость щелочноборатных расплавов является структурно-чувствительным свойством. Она влияет на кинетику химических реакций, процессы тепло- и массопереноса, скорость установления фазовых равновесий и кинетику кристаллизации расплавов стекол. Вязкость натриевоборатных расплавов, особенно в области высоких температур и малых концентрациях оксидов щелочных металлов, изучена недостаточно подробно. Поэтому цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении вязкости двойной системы $Na_2O–B_2O_3$ в интервале концентраций 0–37 мол. % оксида натрия и диапазоне температур 918–1655 K.

В научной литературе имеются сведения о вязкости натриевоборатных расплавов. Однако имеющиеся данные плохо согласуются между собой, что связано с различной чувствительностью использованных методов определения вязкости. Большинство измерений вязкости системы $Na_2O–B_2O_3$ выполнено до 1273 K, но в разных концентрационных интервалах по Na_2O [1–4]. В работах [5–8] измерения вязкости проводились в более высокотемпературном интервале 873–1573 K. В [6] измерения сделаны в интервале 1273–1573 K с содержанием оксида натрия от 37.3 до 49.4 мол. %. Несоответствие концентрационных и температурных интервалов, а также применявшихся методов измерений вязкости натриевоборатных расплавов, серьезно усложняет задачу по

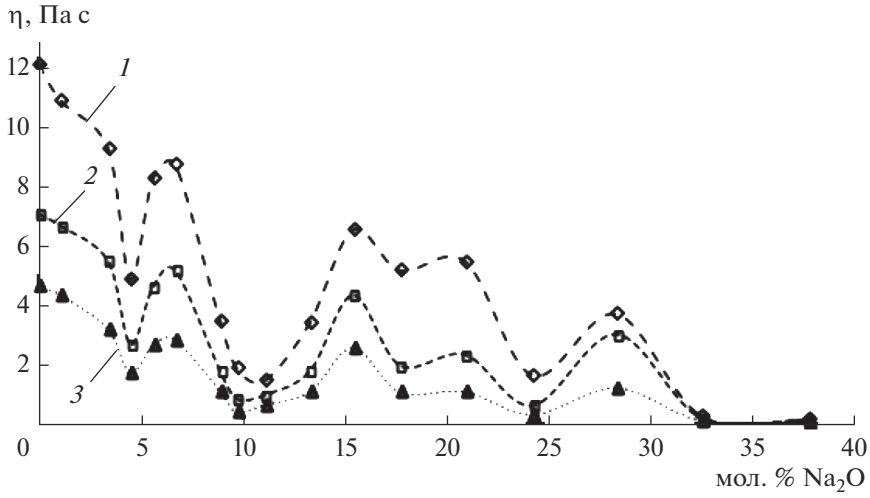


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов $x Na_2O \cdot (100 - x) B_2O_3$ от состава и температуры: *1* – 1173 K, *2* – 1273 K, *3* – 1373 K.

их взаимному согласованию. Тем не менее, в работе [7], авторы показывают наличие максимума на концентрационной зависимости вязкости в области ~17 мол. % Na_2O. Однако слишком большой шаг концентрационных измерений и отсутствие данных для составов менее 7 мол. % оксида натрия в [7] не дает полного представления об изменении вязкости в двойной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хорошо известно, что границы измерения вязкости зависят от применяемого метода измерений [9, 10]. В настоящей работе вязкость расплавов $x Na_2O \cdot (100 - x) B_2O_3$ ($0 \leq x \leq 37$ мол. % Na_2O) измеряли на вибрационном вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний [11]. Вискозиметр позволял измерять вязкость в диапазоне 0.1–12.5 Па с. Погрешность измерения вязкости составила ±5%. Температуру стеклования расплавов измеряли на объемных образцах методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре фирмы Netzsch STA 409 PC (Германия) при скорости нагрева 10 K/мин с точностью до ±1%. При измерении вязкости расплавов большое значение имеет подготовка бинарных натриевоборатных смесей. В работах [2, 12] показано, что оксид бора сильно адсорбирует влагу, которая влияет на физико-химические свойства расплавов. Поэтому боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора с последующим перемешиванием с карбонатом щелочного металла. Нагревание смеси проводили в течение часа до 1500 K. По данным дифференциального термического анализа (ДТА) [13], основная масса “связанной” воды испаряется в температурной области 400–600 K. При достижении температуры ~1500 K расплав дополнительно выдерживался в течение получаса. Измерения вязкости проводили в температурном интервале 918–1655 K. Зависимость вязкости от температуры и состава расплавов приведена на рис. 1, а зависимость $\lg\eta$ от обратной температуры – в табл. 1 и на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания оксида натрия в расплаве значения вязкости отклоняются от правила аддитивности и наблюдается 3 хорошо различимых

Таблица 1. Вязкость расплавов $x Na_2O \cdot (100 - x) B_2O_3$

*Содержание Na_2O, мол. %	$\lg\eta = A + B/T$ (Па с)					ΔT, K
	A	B	$\pm\Delta_A$	$\pm\Delta_B$	$\pm\lg\eta$	
0	–1.657	3182	0.027	39	0.012	1173–1613
1.1	–1.702	3208	0.031	41	0.015	1122–1523
3.4	–2.100	3595	0.032	42	0.015	1124–1543
	–0.51	1138	0.17	268	0.005	1543–1630
4.5	–2.231	3745	0.046	62	0.027	1132–1630
5.6	–2.187	3567	0.038	48	0.026	1068–1530
	–1.5	2545	0.7	1100	0.023	1530–1630
6.7	–2.184	3652	0.044	60	0.024	1114–1576
	–0.528	1043	0.23	368	0.003	1576–1630
8.9	–3.130	4296	0.048	56	0.018	1020–1333
	–2.23	3098	0.09	124	0.016	1333–1581
9.7	–5.74	7126	0.28	314	0.05	1038–1200
	–3.41	4332	0.11	154	0.05	1200–1628
11.1	–2.87	3607	0.14	156	0.113	946–1459
	–0.70	450	0.08	119	0.006	1459–1614
13.3	–3.123	4283	0.029	35	0.016	1007–1358
	–1.76	2435	0.17	252	0.026	1358–1572
15.5	–2.51	3930	0.10	129	0.07	1090–1614
17.6	–4.50	6124	0.12	139	0.031	1098–1351
	–0.95	1332	0.13	194	0.018	1351–1547
20.9	–3.96	5475	0.15	184	0.05	1081–1396
	–2.80	3858	0.20	301	0.037	1396–1630
24.2	–6.00	7305	0.21	238	0.07	1039–1307
	–2.94	3298	0.23	330	0.06	1307–1622
28.3	–5.40	7477	0.15	202	0.10	1126–1655
32.5	–7.97	8326	0.64	627	0.13	937–1103
	–3.54	3441	0.12	160	0.06	1103–1531
37.7	–11.71	11 723	0.49	468	0.08	918–1056
	–3.19	2721	0.11	143	0.07	1056–1605

* Составы стекол представлены по синтезу.

максимума при 7, 15.5 и 28 мол. %. Такая зависимость свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии оксидов натрия и бора и структурной перестройке расплава. Этой зависимости можно дать объяснение с привлечением известных структурных данных [13]. Необходимо отметить, что основной стеклообразующий компонент B_2O_3 имеет неоднородную микрострукуру. Борный ангидрид состоит из бороксольных колец ($B_3Ø_6$) и некольцевых единиц, состоящих из планарных треугольников ($BØ_3$), где Ø – мостиковый кислород. Вводимый в расплавленный B_2O_3 оксид натрия взаимодействует, в первую очередь, с более рыхлой частью сетки расплава, то есть с некольцевыми группировками из неупорядоченных единиц $BØ_3$. В результате в диапазоне $0 \le x \le 5$ мол. % Na_2O в расплавах формируется “субмикронеоднородная структура”,

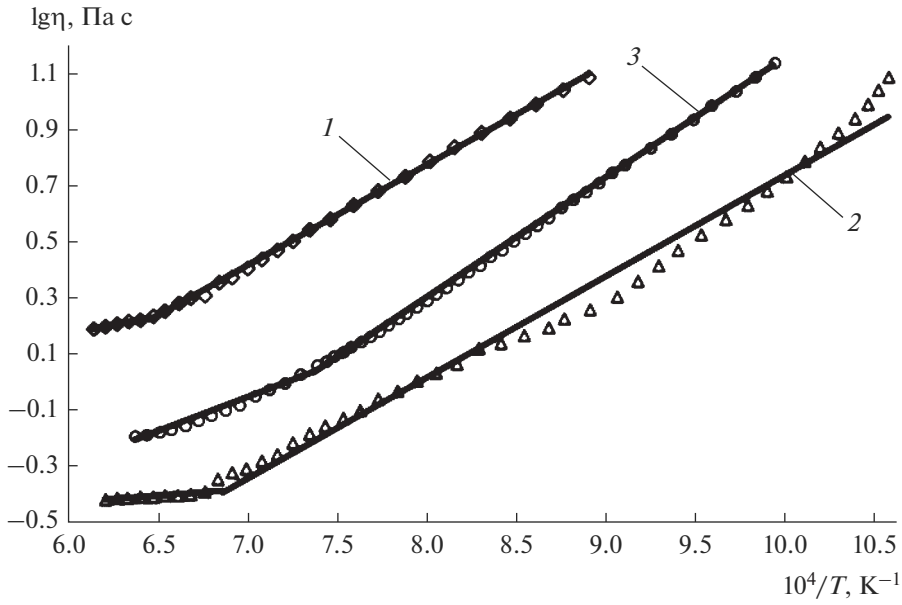


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости натриевоборатных расплавов от обратной температуры. Содержание Na_2O, мол. %: *1* – 3.4, *2* – 11.1, *3* – 13.3. Линии – аппроксимация, точки – экспериментальные данные.

имеющая вытянутый характер в одном направлении, в окрестностях которой концентрируются ионы натрия [14]. Эта "субмикронеоднородная" структура представляет собой звенья из полиэдров $BØ_4^-$ [15], в которых энергия связи B^{IV}–O–B^{IV}, слабее по сравнению с энергией связи B^{III}–O–B^{III}. Это является причиной снижения вязкости.

В диапазоне 5–7 мол. % Na_2O полиэдры $BØ_4^-$ входят в состав кольцевых полиборатных групп, наиболее вероятной из которых является триборатная группировка $\left(B_3O_{4/2}O_3^-\right)$. Таким образом, в расплаве начинает формироваться трехмерная структура. Это увеличивает вязкость бинарного боратного расплава.

В интервале 7–10 мол. % Na_2O происходит преобразование полиэдров $BØ_4^-$, входящих в некольцевые группировки, в метаборатные единицы $BØ_2O^-$, в окрестностях которых увеличивается концентрация ионов натрия [14].

При $x > 10$ мол. % образуются кольцевые три-, тетра-, пентаборатные группы [15], в результате чего слоистая сетка расплава становится трехмерной. Такая трансформация борокислородной сетки расплава приводит к увеличению вязкости. Наблюдаемый минимум в области ~25 мол. % Na_2O связан с реакцией изомеризации, при которой происходит частичное преобразование группировок $BØ_4^-$ в метаборатные $BØ_2O^-$ [16]. С повышением температуры доля полиэдров BO_4^- в расплаве уменьшается. В пределах 25–27 мол. % Na_2O рост вязкости связан с образованием диборатных групп $\left(B_4O_{4/2}O_5^{2-}\right)$. При $x > 28$ мол. % изменение вязкости вызвано разделением борокислородной сетки расплава на кластеры, в которых увеличивается концентрация метабо-

ратных единиц, то есть увеличивается число немостиковых связей. Происходит расширение областей с ионными связями.

По данным табл. 1 и рис. 2 видно, что на зависимостях $\lg\eta = f(1/T)$ четко наблюдается отклонение от линейности в области $T \sim 1173$ K для составов, содержащих значительное количество полиэдров BO_4^-, концентрация которых снижается с температурой.

В области ~1473 K наблюдается излом, разделяющий зависимость $\lg\eta = f(1/T)$ на низко- и высокотемпературные интервалы. Этот излом вызван распадом бороксольных колец [16]. Обнаружить и выявить излом температурной зависимости удалось не для всех составов, что может означать, что он находится в более высокотемпературной области, что недоступно для использованного нами метода измерения. При более высоких концентрациях оксида-модификатора (Na_2O), выделить четкий переход от высокотемпературного интервала к низкотемпературному становится все сложнее и увеличивается погрешность определения параметров A и B (см. табл. 1).

Для расчетов энергетических параметров натриевоборатных расплавов в высокотемпературном и низкотемпературном интервалах была использована конфигурационно-активационная модель вязкого течения Д.С. Сандитова [17], согласно которой уравнение вязкости описывается уравнением Эйринга и имеет вид:

$$\eta = \frac{Nh}{V_\eta}\exp\left(\frac{F_\eta}{RT}\right), \tag{1}$$

а температурная зависимость свободной энергии активации выражается как

$$F_\eta = U_\infty + \gamma\frac{v_0}{v_h}RT\left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{RT}\right) - 1\right], \tag{2}$$

где N – число кинетических единиц расплава, h – постоянная Планка, V_η – флуктуационный объем, U_∞ – энергия переключения мостиковых связей в сетке расплава, ε_h – конфигурационная энергия активации борокислородной сетки расплава (т.е. энергия образования микродырки), T – температура в K, R – универсальная газовая постоянная, γ – среднее значение коэффициента перекрытия дырок, а v_0 и v_h – объем дырки и изменение объема аморфной среды, вызванного образованием дырки соответственно. Д.С. Сандитов показал [17], что множитель $\gamma v_0/v_h$ может варьироваться в интервале от 0.5 до 1 в зависимости от природы стеклообразующих расплавов, однако существенно не влияет на вычисляемое значение F_η, поэтому для упрощения расчетов мы принимали его равным единице.

Энергию активации вязкого течения натриевоборатных расплавов для высокотемпературного и низкотемпературного интервалов рассчитывали по формуле:

$$E_a = \frac{\ln\eta_1 - \ln\eta_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad T_1 > T_2, \tag{3}$$

где $\ln\eta_1$ и $\ln\eta_2$ (Па с) – значения натуральных логарифмов вязкости (их можно получить, пересчитав коэффициенты A и B из табл. 1), а T_1 и T_2 – соответствующие этим значениям температуры (K).

В работе [17] показано, что свободная энергия активации F_η, начиная с некоторой температуры, принимает постоянное значение, то есть смещение кинетических единиц оксидного расплава осуществляется только переключением мостиковых кислородных связей. Тогда энергия активации вязкого течения расплава E_a по физическому смыслу соответствует энергии переключения мостиковых связей U_∞. Очевидно, что для высокотемпературного интервала для зависимости $\lg\eta = f(1/T)$, будет справедливо тождество:

$$F_\eta = U_\infty \equiv E_{a(L)}. \tag{4}$$

Индексами L и H обозначены соответственно меньшее и большее значения E_a, соответствующие высокотемпературному и низкотемпературному интервалам. Для высокотемпературного интервала значение $E_{a(L)}$ всегда должно быть меньше $E_{a(H)}$, вычисляемого для низкотемпературного интервала.

С переходом через температуру излома ($T_{изл}$) на зависимости $\lg\eta = f(1/T)$ в области низких температур, свободная энергия активации будет вычисляться строго по уравнению (2). Физический смысл очевиден: чем холоднее расплав, тем больше надо затратить энергии для осуществления элементарного акта его движения, и, соответственно, тем выше будет его вязкость. Однако, использовать только значение $E_{a(H)}$ для расчета F_η уже нельзя, т.к. это значение включает в себя энергию переключения мостиковых связей, и энергию образования "микродырок". Поэтому, необходимо также учитывать приращение свободной энергии вязкого течения $\Delta F_\eta = E_{a(H)} - E_{a(L)}$ на интервале температур $\Delta T = T_{изл} - 0$. В качестве температурной "привязки" был выбран абсолютный нуль шкалы Кельвина, т.к. при абсолютном нуле невозможен ни один акт элементарного движения. Тогда параметр ε_h будет определять "скорость" стеклования и кривизну функции $F_\eta = f(T)$ (2). С учетом этих рассуждений перепишем уравнение (2) для расчета значения свободной энергии активации для низкотемпературного интервала:

$$F_\eta = E_{a(L)} + RT\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{RT}\right) - RT, \tag{5}$$

тогда приращение функции ΔF_η на низкотемпературном интервале:

$$\Delta F_\eta + R\Delta T = R\Delta T\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{R\Delta T}\right), \tag{6}$$

а параметр ε_h может быть вычислен с учетом "привязки" по формуле:

$$\varepsilon_h = R\Delta T\ln\left(\frac{\Delta F_\eta}{R\Delta T} + 1\right) = RT_{изл}\ln\left(\frac{E_{a(H)} - E_{a(L)}}{RT_{изл}} + 1\right). \tag{7}$$

Из уравнения (7) следует важный вывод о том, что параметры ε_h и U_∞ не являются функциями температуры, а определяются только физико-химическими параметрами стеклующейся жидкости, которые в свою очередь зависят от структуры расплавов.

Данные параметров ε_h и U_∞ для исследованных натриевоборатных расплавов сведены в табл. 2. Там же приведены измеренные значения температуры стеклования (T_g) и доли флуктуационного свободного объема (f_g) при температуре стеклования. Долю свободного объема вычисляли по формуле:

$$f_g = 1/\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{RT_g}\right). \tag{8}$$

Из табл. 2 видно, что рассчитанные нами параметры конфигурационно-активационной модели вязкого течения удовлетворительно согласуются с данными Д.С. Сандитова [17] и имеют тот же порядок значений. Это свидетельствует о применимости предложенного математического аппарата для расчета параметров. Из табл. 2 следует, что при составе 5.6 мол. % Na_2O, когда в системе образуются некольцевые цепочечные группы, замена тригональных единиц BO_3 на полиэдры $BØ_4$ снижает конфигурационную энергию активации (ε_h). В концентрационных областях, где увеличивается доля кольцевых полиборатных групп, формируется трехмерная сетка расплава, энергия активации (ε_h) растет. По отношению к конфигурационной энергии активации энергия переключения мостиковых связей имеет обратную зависимость.

Таблица 2. Параметры конфигурационно-активационной модели для расплавов $x Na_2O \cdot (100 - x) B_2O_3$

Содержание Na_2O, мол. %	T_g, K	U_∞, кДж/моль	U_∞ [17], кДж/моль	ε_h, кДж/моль	ε_h [17], кДж/моль	f_g
3.4	573	21.8	–	19.8	–	0.016
5.6	569	48.7	–	11.8	–	0.083
6.7	612	20	–	20.6	–	0.017
8.9	657	59.3	–	12.4	–	0.103
9.7	567	83	56	18.5	19.0	0.020
11.1	591	8.6	–	21.7	–	0.012
13.3	697	46.6	~57	16.0	21.2	0.063
17.6	708	25.5	–	24.9	–	0.015
20.9	701	73.9	40	15.1	23.2	0.075
24.2	737	63.1	26	22.7	24.1	0.025
32.5	737	65.9	~15	22.1	25.0	0.027
37.7	757	52.1	–	26.6	–	0.015

Вязкое течение возникает с образованием минимального флуктуационного свободного объема, который необходим для перемещения частиц. Доля свободного флуктуационного объема зависит от состава и температуры расплава, и ее значения, как правило, составляют ~5% от общего объема частиц, участвующих в перегруппировке при температуре стеклования. Превышение данного показателя (см. табл. 2) указывает на усиление межчастичного взаимодействия компонентов расплава, сопровождающееся перестройкой борокислородной сетки, изменением координационного состояния атомов бора или появлением новых типов надструктурных единиц. Так, например, для составов, предшествующих появлению экстремума (минимума или максимума) на зависимости $\eta = f(N_{Na_2O})$ (см. рис. 1) доля "замороженного" свободного объема при температуре стеклования всегда превышает 5% (см. табл. 2). Это, видимо, свидетельствует о наличии в "переходных" расплавах максимального количества различных типов структурных (или надструктурных) группировок, плохо упаковывающихся при кристаллизации расплавов. Интересно отметить, что для составов расплавов, демонстрирующих на изотермах экстремумы функции $\eta = f(N_{Na_2O})$ (см. рис. 1) значения f_g не превышают 2.5%, что, вероятно, свидетельствует о стабилизации структуры стекла за счет доминирования одного, наиболее энергетически выгодного типа структурных группировок.

Учитывая данные табл. 2 и рис. 1 можно заключить, что вязкое течение расплавов определяется как энергетическими, так и энтропийными характеристиками, как это ранее было показано в работе [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была измерена вязкость натриевоборатных расплавов в температурном диапазоне 918–1655 K и концентрационном интервале 0–37.7 мол. % Na_2O. Показано,

что с ростом содержания Na_2O при одной и той же температуре вязкость расплавов изменяется сложным образом. Изменение вязкости связано с межчастичным взаимодействием компонентов расплава и объясняется изменением координации атомов бора, появлением новых надструктурных единиц в борокислородной сетке. Дано объяснение наблюдаемого явления с точки зрения структурных характеристик расплава.

Используя конфигурационо-активационную теорию вязкого течения Д.С. Сандитова, предложен математический аппарат для вычисления конфигурационной энергии активации ε_h и энергии переключения мостиковых связей U_∞. Показано, что рассчитываемые таким образом значения параметров, удовлетворительно согласуются с данными Сандитова, вычисленными теоретически, и имеют тот же порядок значений. Найденные параметры позволяют рассчитать значение свободной энергии активации вязкого течения расплава.

Установлено, что в области температур ~1270 K наблюдается отклонение зависимости $\lg\eta = f(1/T)$ от линейного характера, которое объяснено распадом полиэдров BO_4^-, на метаборатные единицы $BØ_2O^-$. В диапазоне температур 1300–1400 K обнаружен излом, связанный с переходом расплава к состоянию, движение которого определяется только переключением мостиковых связей в борокислородной сетке расплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воларович М.П., Толстой Д.М.* Исследование внутреннего трения двойной системы $Na_2B_4O_7$–B_2O_3 в расплавленном состоянии // Изв. Акад. наук СССР. 1930. № 9. С. 897–906.
2. *Shartsis L., Capps W., Spinner S.* Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates // J. American Ceramic Society. 1953. V. 36. № 10. P. 320–326.
3. *Ota R., Soga N.* Role of Viscosity Playing in the Formation of B_2O_3–Na_2O Binary Glasses by Quenching Method // J. Society of Materials Science Japan. 1981. V. 30. № 333. P. 600–606.
4. *Li Pei-Ching, Ghose Anil C., Su Gouq-Jen.* Viscosity Determination of Boron Oxide and Binary Borates // J. American Ceramic Society. 1962. V. 45. № 2. P. 83–88.
5. *Богданов В.Н., Михайлов И.Г., Немилов С.В.* Изучение методом ультразвуковой спектроскопии и вискозиметрии структуры расплавленных стекол системы Na_2O–B_2O_3 // Акустический журн. 1974. Т. XX. № 4. С. 511–517.
6. *Tandon Sashi, Agrawal Ranchhor D., Kapoor Madan L.* Viscosity of Molten Na_2O–B_2O_3 Slags // J. American Ceramic Society. 1994. V. 77. № 4. P. 1032–1036.
7. *Kaiura G.H., Toguri J.M.* The viscosity and structure of sodium borate melts // Physics and chemistry of glasses. 1976. V. 13. № 7. P. 62–69.
8. *Koishi T., Misawa M.* Life time of structural units and viscosity of borate melt by computer simulation // J. Physical Society of Japan. 1999. V. 68. № 8. P. 2669–2672.
9. *Соловьев А.Н., Каплун А.Б.* Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
10. *Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad D.H.L., Dutt N.V.K., Rani K.Y.* Viscosity of liquids. Theory, Estimation, Experimental and Data. Dordrecht: Springer, 2007. 667 p.
11. *Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А.* Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 9. С. 56–57.
12. *Апакашев Р.А., Осинцева Т.Н.* Исследование термической дегидратации расплава B_2O_3 методом фотометрии // Расплавы. 2005. № 6. С. 80–83.
13. *Хохряков А.А., Истомин С.А., Рябов В.В., Иванов А.В.* Влияние механоактивации оксидов M_2O_3 (M = Gd, Tb, Dy, Ho, Lu) на электропроводность боратных расплавов // Расплавы. 2011. № 5. С. 8–17.
14. *Голубков В.В.* Структура B_2O_3 и щелочных боратов в стеклообразном и расплавленном состояниях // Физ. и хим. стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 14–33.

15. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А.* Электронные спектры расплавленных смесей xNa$_2$O–(100 – x)B$_2$O$_3$ и xNa$_2$O–(100 – x)B$_2$O$_3$–RE$_2$O$_3$ (RE = Sm, Eu) // Расплавы. 2017. № 6. С. 538–549.

16. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.

17. *Сандитов Д.С.* Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 4. С. 767–782.

18. *Сандитов Д.С.* Энтропия активации процесса возбуждения атома в области перехода жидкость–стекло // Доклады Академии наук. 2005. Т. 403. № 4. С. 498–501.

EDN: JNTNFK
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 262–271**

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МИКРОПОРИСТОГО СТЕКЛА НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. А. С. Кузнецова[1, 2, *], Л. Э. Ермакова[1], И. Н. Анфимова[2], Т. В. Антропова[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

**e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.
После доработки 18.01.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

Проведено исследование структурных характеристик, удельной электропроводности, чисел переноса противоионов и электрокинетического потенциала микропористого стекла, подвергнутого дополнительной термообработке при 750°C (МИП-750), в 0.1–0.0001 М растворах NaCl. Полученные результаты сопоставлены со свойствами микро- и макропористых стекол, приготовленных по стандартным методикам. Обнаружено, что с ростом размеров порового пространства в ряду МИП < МИП-750 < МАП абсолютные величины электрокинетического потенциала возрастают.

Ключевые слова: пористое стекло, удельная поверхность, коэффициент структурного сопротивления, коэффициент эффективности, число переноса, электрокинетический потенциал

DOI: 10.31857/S0132665122030052

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к материалам, структурные элементы которых имеют нанометровый размер. Важность наносистем состоит в том, что при доминирующей роли поверхности раздела фаз, они обладают уникальными физико-химическими свойствами, отличными от таковых характеристик в объемной фазе вещества [1]. Представителями одного из типов таких наноструктурированных материалов являются мембраны со сквозными мезопорами (канальные наноструктуры), изготовленные из двухфазного натриевоборосиликатного стекла (пористые стекла – ПС) [2]. Мембраны на основе ПС могут быть получены с заданными величинами размера пор от 0.3 до 1000 нм и удельной поверхности до 1000 м^2/г путем варьирования исходного химического состава, температуры и времени термообработки [3–5]. Такие ПС мембраны не подвержены воздействию микроогранизмов, могут быть стерилизованы, обладают жесткой структурой, большой сорбционной емкостью и экологически безопасны. Следует отметить, что стеклообразные пористые мембраны интересны и с точки зрения развития фундаментальных представлений коллоидной химии, поскольку могут быть использованы в качестве модельных систем для изучения влияния дисперсности на электрокинетические характеристики на границе раздела твердое тело–электролит [6, 7]. В настоящей работе были получены ПС мембраны с различны-

ми структурными характеристиками и состоянием поверхности путем дополнительной термической обработки и химического травления [2, 8, 9].

Проблема изучения механизма формирования двойного электрического слоя в коллоидных системах и определения их поверхностного заряда является одной из основных для фундаментального развития теории электроповерхностных явлений. С точки зрения практического применения, понимание явлений, возникающих при переносе ионов по каналам нанометрового размера в капиллярах или пористых средах, необходимо для развития микро- и нанофлюидных систем [10, 11], преобразования энергии [12–14] и разделения жидких сред [15, 16]. Решение этих вопросов, в том числе, связано с исследованием электрокинетического потенциала и ионного транспорта через заряженные канальные наноструктуры под действием градиента давлений.

В связи с этим, целью работы было проведение исследования и сопоставления транспортных свойств силикатных пористых мембран с различными структурными параметрами порового пространства в 0.1–10^{-4} М растворах бинарного симметричного 1 : 1-зарядного электролита NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны ПС, полученные из двухфазного стекла 8В-НТ состава (по синтезу, мол. %): $8Na_2O{\cdot}22B_2O_3{\cdot}70SiO_2$ [17]. Для получения микропористых стекол (МИП [18]) двухфазные стекла (диски диаметром 30 мм и толщиной около 1 мм) выщелачивали в 3 М растворе азотной или соляной кислоты, отмывали дистиллированной водой и высушивали при 120°С. Макропористое (МАП [18]) стекло, полученное путем обработки МИП образца 0.5 М раствором КОН при 20°С в течение 4 ч, также отмывали дистиллированной водой и сушили при 120°С в течение 1 ч. Часть микропористых образцов после их получения были подвергнуты дополнительной термообработке при 750°С в течение 1 ч. Образцы ПС маркированы в соответствии с условиями их получения. Растворы, использовавшиеся при проведении измерений, готовили на деионизованной воде с удельной электропроводностью не выше 1.5×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ (система очистки воды Аквалаб AL Plus) с использованием стандарт-титра (0.1 М HCl) и реактива марки “осч” (NaCl).

Изучение пористой структуры термообработанного микропористого стекла было проведено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Scanning Electron Microscope Zeiss Merlin). Измерения структурных параметров ПС включали также нахождение объемной пористости сразу после их получения ($W_{исх}$). Величины $W_{исх}$ определяли весовым методом [19]. Высушенные при 120°С до постоянной массы ($M_{сух}$) мембраны взвешивали, затем пропитывали деионизованной водой и снова взвешивали, находя массу влагонасыщенной мембраны ($M_{вл}$). Избыток воды с поверхности мембраны удаляли с помощью фильтровальной бумаги. Величины $W_{исх}$ рассчитывали по уравнению

$$W_{исх} = \frac{(M_{вл} - M_{сух})}{(M_{вл} - M_{сух}) + (M_{сух}\rho_{H_2O}/\rho_S)}, \quad (1)$$

где ρ_{H_2O} – плотность воды. Определение массы образцов проводили на весах Mettler Toledo Al 204. Погрешность определения значений объемной пористости не превышала ±2%.

После измерений объемной пористости образцы приводили в равновесие с 0.1 М раствором соляной кислоты и измеряли удельную электропроводность ПС κ_M разностным методом [19, 20] при 20°С (термостат LOIP – LT-111). В концентрированных (С ≥ 0.1 М) растворах электролитов вкладом ионов двойного электрического слоя в электропроводность поровой жидкости слабозаряженных мембран, к которым отно-

сятся пористые стекла, можно пренебречь [19], поэтому из экспериментальной величины κ_M можно найти коэффициент структурного сопротивления β, равный отношению сопротивления мембраны к сопротивлению эквивалентного ей по толщине и площади слоя раствора равновесного электролита. Значения коэффициентов структурного сопротивления были рассчитаны по формуле

$$\beta = \kappa_V/\kappa_M, \tag{2}$$

где κ_V – удельная электропроводность электролита. Измерения электропроводности растворов и мембран проводили с помощью измерителя иммитанса Е7-21 на частоте 1 кГц. Погрешность определения величин β составляла $\pm(2–5)\%$.

Коэффициенты структурного сопротивления мембран были также найдены из последующих измерений удельной электропроводности мембран в 0.1 М растворе хлорида натрия. Для этого образцы ПС, находившиеся в децимолярном растворе кислоты, споласкивали деионизованной водой и помещали в 0.1 М раствор хлорида натрия на несколько суток для приведения в состояние равновесия, после чего проводили измерения электропроводности мембран и расчет значений β. После этих измерений проводили определение удельной электропроводности в более разбавленных (10^{-2}–10^{-4} М) растворах NaCl. С каждым из растворов ПС контактировали не менее двух суток. По окончании измерений транспортных характеристик ПС снова определяли коэффициенты структурного сопротивления в децимолярных растворах NaCl и HCl. Затем отмытые от кислоты (деионизованная вода, контроль по pH и удельной электропроводности) образцы ПС взвешивали во влажном и высушенном до постоянной массы состояниях для нахождения конечных значений объемной пористости $W_{кон}$.

Высушенные образцы ПС после взвешивания растирали в агатовой ступке и для полученных порошков находили величины удельных поверхностей $S_{0\ кон}$ (методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией, погрешность метода $\pm1–2$ м^2/г). Начальные значения удельных поверхностей $S_{0\ исх}$, соответствующие состоянию образцов ПС до контакта с 0.1 М раствором соляной кислоты, были найдены для порошков ПС, полученных из параллельных образцов мембран.

Найденные экспериментально структурные параметры ПС использовали для расчета средних радиусов пор r_{S_0} и коэффициентов извилистости поровых каналов K (отношение длины поры к толщине мембраны). Если рассматривать поровое пространство в рамках модели цилиндрических капилляров, расположенных под углом к поверхности мембраны, то, пренебрегая вкладом внешней поверхности пористых частиц в величину удельной поверхности, получим [17]:

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}. \tag{3}$$

В рамках этой модели величина K может быть найдена по следующему уравнению [17]:

$$K^2 = \beta W. \tag{4}$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения структурных параметров исследованных ПС представлены на рис. 1 и в табл. 1. Анализ СЭМ изображений поверхности образцов 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750 (пример такого изображения приведен на рис. 1*а*) показал, что характер пористой поверхности ПС после дополнительной термообработки практически не отличается от такового для мембран, полученных по стандартным методикам [20]. Результаты измерений объемной пористости ПС показывают (табл. 1), что термическая обработка ПС при 750°С приводит к уменьшению величин $W_{исх}$ для обоих

Таблица 1. Структурные параметры пористых стекол

Мембрана, электролит	d_M, см	$W_{исх}$	$W_{кон}$	$K_{исх}$	$K_{кон}$	$S_{0\,исх}$, $м^2/г$	$r_{S_0,исх}$, нм	$S_{0\,кон}$, $м^2/г$	$r_{S_0,кон}$, нм
8В-НТ (3 М HCl) МИП, NaCl	0.095	0.24	0.28	2.59	2.41	219	1.3	153.5	2.3
8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-1, NaCl	0.095	0.22	0.23	2.21	2.14	110	2.4	90	3.1
8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-2, NaCl	0.096	0.21	0.22	2.26	2.18				
8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП, NaCl	0.099	0.51	0.52	1.29	1.27	48.5	19.7	50	20.2

исследованных параллельных образцов, по-видимому, вследствие исчезновения самых тонких пор. Видно также, что как для образца 8В-НТ (3 М HCl) МИП, так и для ПС 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750, длительный контакт с растворами электролитов приводит к увеличению объемной пористости и снижению коэффициента извилистости, что связано с выходом части вторичного кремнезема из порового пространства. Для стандартного образца, не подвергавшегося термической обработке, увеличение значения W при длительном контакте с растворами электролитов происходит на 17% от исходной величины, а величина K снизилась на 8% от исходного значения. Для образцов ПС, подвергавшихся дополнительной термообработке, изменения структурных параметров во времени существенно меньше – для объемной пористости они составляют 5%, коэффициенты извилистости для ПС, термообработанных при 750°С, снижаются на 1–4%. Изменения морфологии порового пространство исследованных ПС при контакте с электролитом приводят и к уменьшению удельной поверхности, также наиболее выраженному (почти на 30% от исходной величины) для базового микропористого стекла. Для макропористого стекла характер изменений структурных параметров во времени аналогичен таковому для МИП образцов, но сами изменения незначительны (табл. 1) и связаны с процессами растворения кремнеземного каркаса.

Результаты измерений коэффициентов структурного сопротивления для ПС 8В-НТ (3М HCl) МИП в растворах соляной кислоты и хлорида натрия показывают (рис. 1*б*), что наблюдается монотонное снижение величин β во времени более чем на 30% от начального значения, что согласуется с результатами, полученными ранее для аналогичных ПС [20]. Термообработка ПС при 750°С привела как к некоторому уменьшению начальных значений коэффициентов структурного сопротивления, так и к существенному, не наблюдавшемуся ранее, изменению характера зависимости β–t: на начальном участке величины β возрастают при переходе от 0.1 М раствора HCl к 0.1 М раствору NaCl. По-видимому, нахождение в растворе соли в течение 3 сут привело к частичному набуханию спеченного при термообработке вторичного кремнезема. Дальнейший контакт с растворами электролитов для обоих термообработанных образцов приводит к снижению коэффициентов структурного сопротивления на 14–17%, связанному с растворением набухшего вторичного кремнезема и его выходом из порового пространства. Коэффициенты структурного сопротивления для термообработанных образцов примерно в 2 раза меньше, чем для полученного по стандартной методике. Отметим также, что коэффициенты структурного сопротивления образцов 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750 остаются гораздо большими, чем величины β для макропористого стекла 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП. Коэффициент структурного сопротивления МАП образца не зависит от химического состава раствора и остается во времени практически постоянным.

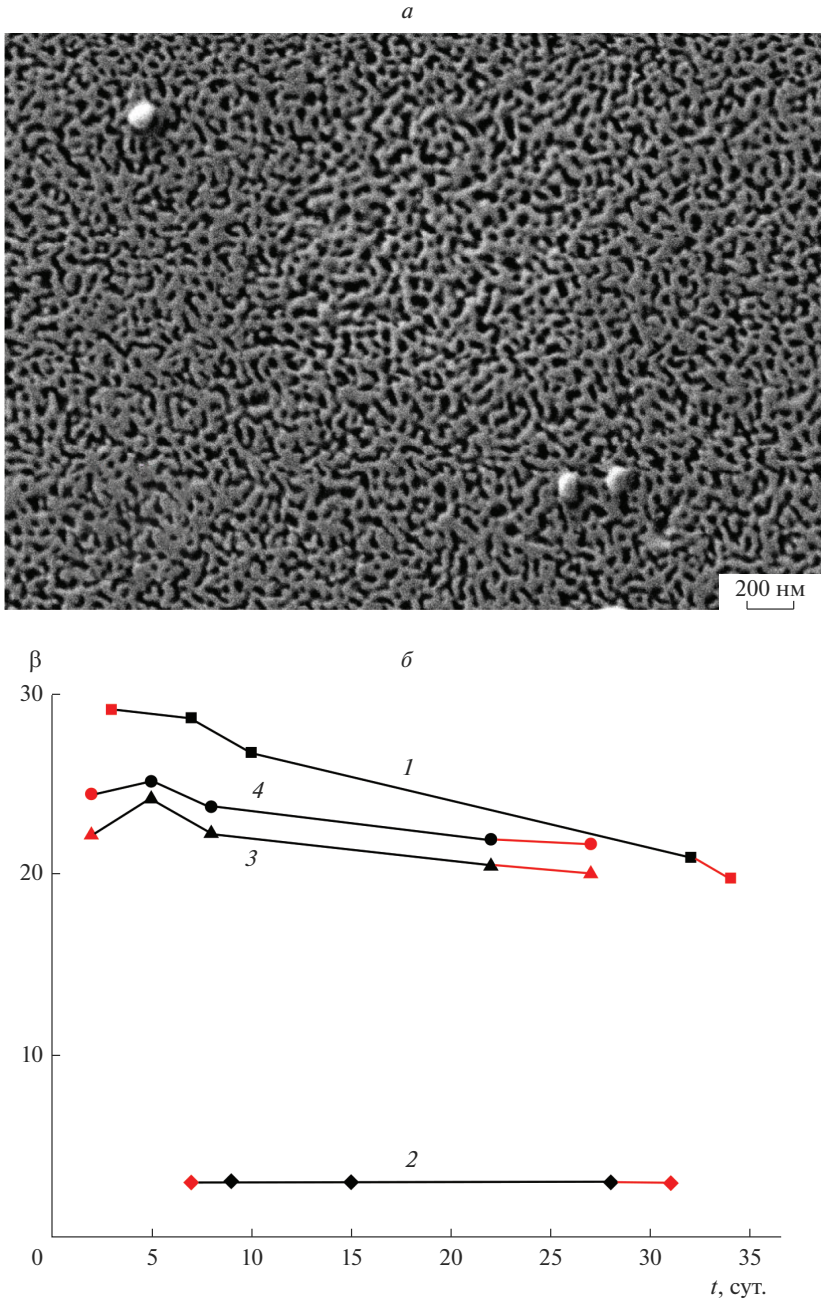


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности образца 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750 (*а*). Зависимости коэффициентов структурного сопротивления от времени контакта с растворами электролитов. *1* – 8В-НТ (3М HCl) МИП; *2* – 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП, *3* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-1; *4* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-2. Красные точки относятся к измерениям в 0.1 М растворе HCl, черные точки соответствуют измерениям в 0.1 М растворе NaCl. Красные участки зависимостей означают нахождение ПС в растворе кислоты, черные – в растворах хлорида натрия (*б*).

Расчет средних радиусов пор ПС из величин удельных поверхностей показывает, что термообработка при 750°С приводит к росту значения r_{S_0} от 1.3 до 2.4 нм, а нахождение в растворах хлорида натрия в течение трех недель приводит к дальнейшему увеличению средних радиусов пор до 2.3 и 3.1 нм для базового и термообработанного образцов соответственно. Средний радиус пор мембраны 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М КОН) МАП, рассчитанный из удельной поверхности, оказался несколько большим, чем величина среднего радиуса пор, найденного из измерений коэффициента фильтрации [17] и равного 16.4 нм. Это различие обычно связывают с тем, что метод фильтрации, в отличие от измерений удельной поверхности пористых частиц, позволяет определить размеры только сквозных пор и не учитывает наличие тупиковых пор.

Коэффициенты эффективности α, равные отношению электропроводностей порового (κ) и равновесного свободного раствора, были рассчитаны по уравнению [19]

$$\kappa = \kappa_V\alpha = \kappa_M\beta. \tag{5}$$

Результаты определения коэффициентов эффективности (рис. 2*а*) показали, что для ПС, термообработанных при 750°С, при концентрациях раствора NaCl > 0.0005 М значения α практически совпадают с величинами для базового МИП стекла, а в самых разбавленных растворах становятся несколько меньше. Проведенные ранее исследования [6] показали, что для силикатных стекол в нейтральной области pH термообработка при температуре 750°С приводит к небольшому росту абсолютной величины поверхностного заряда $|\sigma_0|$, поскольку снижение значений $|\sigma_0|$ за счет частичной дегидроксилизации поверхности компенсируется их ростом за счет увеличения размера поровых каналов. Поэтому причиной наблюдаемых соотношений коэффициентов эффективности базового и термообработанных образцов является влияние двух противоположно действующих факторов: величины α растут при уменьшении количества вторичного кремнезема в порах вследствие увеличения средней подвижностей ионов в поровом пространстве и уменьшаются с ростом размера поровых каналов за счет снижения вклада ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в удельную электропроводность ПС. В области малых концентраций соли, по-видимому, в основном сказывается влияние изменений среднего радиуса пор. Увеличение размеров поровых каналов при переходе от МИП стекол к макропористому стеклу приводит к закономерному уменьшению величины α при С < 0.1 М в согласии с теоретическими представлениями.

Числа переноса противоионов натрия n_+ в исследованных ПС были определены методом мембранного потенциала E_M в концентрационной цепи с переносом [20]:

$$n_+ = \frac{E_M}{\frac{2RT}{F}\ln\left(a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)}\right)}, \tag{6}$$

где $a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)} \simeq 2$ — отношение средних активностей электролита по обеим сторонам мембраны.

Видно (рис. 2*б*), что с ростом концентрации электролита величины n_+ убывают в соответствии с уменьшением вклада ионов ДЭС в процессы мембранного транспорта для всех исследованных систем. В децимолярных растворах значения n_+ практически соответствуют объемным. Видно также, что термообработка базового МИП стекла практически не сказывается на величине числа переноса, а рост среднего радиуса пор приводит для МАП образца к уменьшению значений n_+ и исчезновению идеальной селективности ($n_+ = 1$) мембраны в самом разбавленном растворе. Отметим также, что результаты определения коэффициентов эффективности и чисел переноса противоионов в ПС хорошо согласуются между собой, поскольку оба этих параметра зависят от концентраций и подвижностей ионов в поровом пространстве.

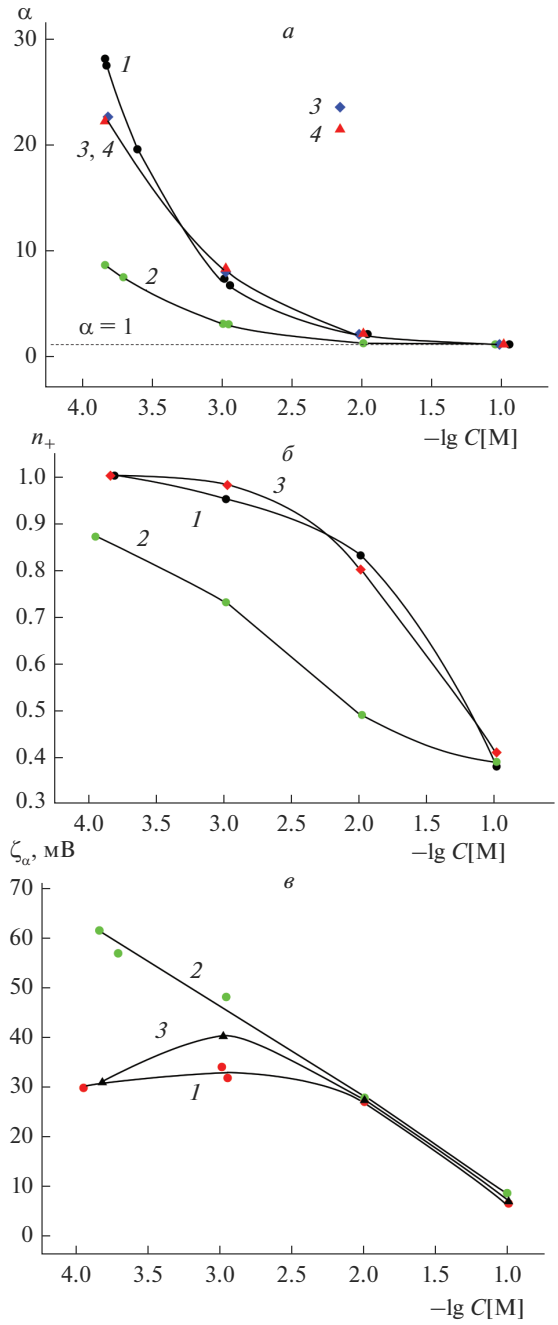


Рис. 2. Зависимости коэффициентов эффективности от концентрации растворов NaCl. *1* – 8В-НТ (3М HCl) МИП; *2* – 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП, *3* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-1; *4* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-2 (*а*). Зависимости чисел переноса ионов Na^+ от концентрации растворов NaCl. *1* – 8В-НТ (3М HCl) МИП; *2* – 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП, *3* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-1 (*б*). Зависимости электрокинетического потенциала от концентрации растворов NaCl. *1* – 8В-НТ (3М HCl) МИП; *2* – 8В-НТ (3 М HNO_3, 0.5 М KOH) МАП, *3* – 8В-НТ (3 М HNO_3) МИП-750-1 (*в*).

Электрокинетические потенциалы ζ_α^* в исследованных системах были найдены методом потенциала течения E_S (хлорсеребряные электроды, мультиметр Fluke 8846A/Su) в нейтральной области pH и рассчитаны с учетом поверхностной проводимости и перекрывания двойных электрических слоев [21]

$$\zeta_\alpha^* = (\eta\kappa E_S/\varepsilon\varepsilon_0 P)/f\left(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*\right), \tag{7}$$

где P – приложенное давление, ε, ε_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно, $f\left(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*\right)$ – функция, учитывающая влияние перекрывания ДЭС на измеряемую величину потенциала течения, $\beta^* = \varepsilon^2\varepsilon_0^2 R^2 T^2 k^2 / F^2\kappa\eta$ – параметр, учитывающий свойства электролита, $k = \left[\left(F^2\sum_i z_i^2 C_i\right)/\varepsilon\varepsilon_0 RT\right]^{1/2}$ – параметр Дебая, η – вязкость флюида, z_i и C_i – заряды и концентрации ионов, входящих в состав электролита.

Во всех исследованных системах (рис. 2*в*) значения ζ_α^* были отрицательны и наблюдалось увеличение их абсолютных значений при уменьшении концентрации раствора в соответствии с теоретическими представлениями о структуре ДЭС. При дальнейшем разбавлении электролита до 10^{-4} М, величины $\left|\zeta_\alpha^*\right|$ для МИП образцов оставались практически постоянными или уменьшались, что может быть связано как с недостатками теории при малых электрокинетических радиусах, так и с изменениями положения границы скольжения в разбавленных растворах. Для макропористого стекла зависимость ζ_α^*–$\lg C$ в исследованном концентрационном диапазоне оставалась линейной. Заметные различия величин электрокинетических потенциалов для базового и термообработанного при 750°С МИП образцов наблюдались в интервале концентраций растворов NaCl 6×10^{-4}–5×10^{-3} М – термообработка образца привела к росту значений $\left|\zeta_\alpha^*\right|$ за счет приближения границы скольжения к поверхности порового канала вследствие спекания вторичного кремнезема в поровом пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование и сопоставление структурных параметров и транспортных характеристик микро- и макропористых стекол, а также термообработанных при 750°С микропористых стекол. Дополнительная температурная обработка микропористых стекол приводит к уменьшению величин удельной поверхности, коэффициента структурного сопротивления и увеличению среднего радиуса пор, что связано с укрупнением глобул тонкодисперсного аморфного кремнезема, содержащегося в поровом пространстве, и с исчезновением малых пор. Выявлено, что структурные параметры микропористых стекол, подвергнутых температурной обработке, изменяются с течением длительного контакта с растворами электролитов в меньшей степени, чем параметры базовых микропористых стекол. Структурные параметры макропористых стекол, из порового пространства которых удален вторичный кремнезем, практически не изменяются. Обнаружено, что величины электропроводностей и чисел переноса противоионов микропористых и термообработанных мембран близки в области концентраций от 0.1 до 0.0001 М растворов NaCl при нейтральных значениях pH, тогда как величины для макропористых мембран значительно меньше. Наблюдаемые закономерности связаны размером пор и влиянием диффузной части двойного электрического слоя в процессы мембранного транспорта. Величины электрокине-

тического потенциала становятся функцией структурных параметров стекол в разбавленных растворах NaCl при C < 0.01 M.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206 – исследование структурных параметров и № 20-03-00544а – исследование электроповерхностных характеристик). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, “Криогенный отдел”.

Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baig N., Kammakakam I., Falath W.* Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges: A review // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 1821–1871.
2. *Antropova T.* Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect // Optica Applicata. 2008. V. 38. № 1. P. 5–16.
3. *Preising H., Enke D.* Relations between texture and transport properties in the primary pore system of catalyst supports. // Colloids and Surfaces A. 2007. V. 300(1–2). P. 21–29.
4. *Hasanuzzaman M., Rafferty A., Sajjia M., Olabi A.-G.* Production and Treatment of Porous Glass Materials for Advanced Usage // Reference Modulein Materials Science and Materials Engineering.
5. *Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., Gorokhovatsky Y, Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I.* An insight into inorganic glasses and functional porous glass-based nanocomposites // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 243. P. 122585–122593.
6. *Ermakova L., Sidorova M., Antropova T., Jura N., Lurie S.* Porous glass membranes as modal disperse systems // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 282–283. P. 279–286.
7. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П.* Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 1. С. 8–16.
8. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
9. *Vasilevskaya T.N., Antropova T.V.* Small_Angle X-Ray Scattering Study of the Structure of Glassy Nanoporous Matrices // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. № 12. P. 2537–2545.
10. *Karnik R., Fan R., Yue M., Li D.Y., Yang P.D.,* Majumdar *A.* Electrostatic control of ions and molecules in nanofluidic transistors // Nano Lett. 2005. V. 5. № 5. P. 943–948.
11. *Hsu W.L., Inglis D.W., Jeong H., Dunstan D.E., Davidson M.R., Goldys E.M., Harvie D.J.E.* Stationary chemical gradients for concentration gradient-based separation and focusing in nanofluidic channels // Langmuir. 2014. V. 30. P. 5337–5348.
12. *Kim D.K., Duan C.H., Chen Y.F., Majumdar A.* Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels // Microfluid. Nanofluid. 2010. V. 9. P. 1215–1224.
13. *Lian C., Liu H.L., Li C.Z., Wu J.Z.* Hunting ionic liquids with large electrochemical potential windows // AIChE J. 2019. V. 65. P. 804–810.
14. *Rolison D.R., Long J.W., Lytle J.C., Fischer A.E., Rhodes C.P., McEvoy T.M., Bourga M.E., Lubers A.M.* Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 1. P. 226–252.
15. *Huang K.D., Yang R.J.* A nanochannel-based concentrator utilizing the concentration polarization effect // Electrophoresis. 2010. V. 29. P. 4862–4870.
16. *Lai C.C., Chang C.J., Huang Y.S., Chang W.C., Tseng F.G., Chueh Y.L.* Desalination of saline water by nanochannel arrays through manipulation of electrical double layer // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 394–400
17. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* Структурные параметры мембран из пористого стекла в водных растворах электролитов, содержащих однозарядные (Na^+, K^+) и трехзарядные (Fe^{3+}) катионы // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 346–360.

18. *Zhdanov S.P.* Porous glasses and their structure // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena: Naturwiss. Reihe. 1987. V. 36, nos. 5–6. P. 817–830

19. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г.* Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3. 1. Структурные и электрокинетические характеристики мембран // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 5. С. 594–601.

20. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl. I. Структурные и транспортные характеристики пористых стекол // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 518–527.

21. *Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N.* Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. № 1. P. 136–149.

EDN: VYJMOK
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 272–282**

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПИРОФОСФАТА ОЛОВА В ОЛОВОЦИНКОВОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2022 г. Г. А. Сычева[1], *, Т. Г. Костырева[1]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*
**e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.
После доработки 31.12.2021 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

Синтезированы стекла в системе $SnO–ZnO–P_2O_5$. Проведено определение химического состава стекла с помощью мокрой химии с применением комплексонометрического, гравиметрического и редокс методов. Методом проявления изучено зарождение кристаллов пирофосфата олова в оловоцинковофосфатном стекле. Определены параметры зарождения кристаллов пирофосфата олова: стационарная скорость зарождения кристаллов и время нестационарного зарождения. Установлено влияние воды, примесей WO_3 и MoO_3 и рентгеновского излучения на параметры зарождения.

Ключевые слова: пирофосфат олова, химический анализ, зарождение кристаллов, влияние воды

DOI: 10.31857/S0132665122030106

ВВЕДЕНИЕ

Стекла и стеклокристаллические материалы, содержащие элементы переменной валентности, играют важную роль в науке и технике. Многие из них обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами, улучшенными прочностными характеристиками, химической и коррозионной стойкостью, повышенной каталитической активностью и т.д. Обоснованием технологии стеклокристаллических материалов является изучение закономерностей гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах различного химического состава в зависимости от времени и температуры [1]. Влиять на зарождение кристаллов можно путем введения в стекло нуклеационных агентов, снижающих поверхностное натяжение σ на границе расплав–зародыш. Из экспериментальных исследований Аппена [2] известно, что такие оксиды, как WO_3, V_2O_5, MoO_3, обладают сильным эффектом снижения поверхностного натяжения щелочных силикатных расплавов, что может привести к изменению значения σ на границе зародыш–стекло. Влиянию на кристаллизацию литиевосиликатных стекол пентаоксидов фосфора, ванадия и элементов VB и VIB подгрупп таблицы Менделеева посвящена работа [3]. Действие концентрации тербия на свойства фосфатного стекла изучено в [4]. Фосфатные стекла еще в начале 60-х гг. XX в. привлекли внимание исследователей как возможные матрицы для захоронения радиоактивных (РАО) и высокоактивных (ВАО) отходов. Их преимуществами были признаны низкая температура плавления и высокая растворимость химических соединений, находящихся в составе отходов [5–7]. В настоящей работе исследовано влияние воды,

примесей WO_3 и MoO_3 и рентгеновского излучения на параметры зарождения кристаллов пирофосфата олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика стекол исходных составов. Стекла синтезировали из фосфорной кислоты (H_3PO_4), углекислого цинка и диоксида олова. MoO_3 вводили в шихту в виде молибденовой кислоты [8], а WO_3 — в виде моновольфрамовой кислоты. Все реактивы имели марку “чда”. Шихту высушивали и затем перемешивали в шаровой мельнице в течение 10 ч. Варку стекол проводили в платиновом тигле при температуре 1170°C в течение 2 ч с автоматическим перемешиванием 30 мин. Стекло вырабатывали быстрым охлаждением расплава на массивную металлическую изложницу.

Химический анализ стекол. При проведении химического анализа использовали классические методы анализа: комплексонометрический, гравиметрический и редокс методы [9–11]. Предварительно было установлено, что данные стекла при нагревании легко растворяются в хлористоводородной кислоте, а олово полностью окисляется до Sn(IV). Для определения содержания компонентов навеску образца растворяли в 10 мл HCl и полученный раствор осторожно (во избежание полимеризации олова) разбавляли в мерной колбе на 250 мл 0.5 н раствором HCl. В аликвотных порциях этого раствора определяли валовое содержание олова, фосфора и цинка. Для определения олова использовали комплексонометрический метод титрования [9]. Предварительные испытания показали, что в присутствии фосфора, для полного протекания реакции комплексонообразования необходимо кипячение анализируемой аликвотной порции (аликвотная часть раствора – объем раствора, номинально необходимый для проведения анализа по конкретной методике, кратный объему раствора) с избытком комплексона III (другие названия: трилон Б, хелатон III – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, представляющая собой белый кристаллический порошок или кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде и щелочах и очень слабо растворяется в спирте, образующие устойчивые комплексные соединения с большинством катионов). Цинк титровали комплексоном III при pH 10 [10]. Точность метода ±0.5% отн.

При определении фосфора использовали метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы вещества, – гравиметрический метод [11].

Свойства стекол в значительной мере зависят от степени окисления элементов, входящих в состав материалов. При разработке метода анализа валентного состояния компонентов в первую очередь приходится решать вопрос о выборе растворителя и устойчивости той или иной степени окисления элемента. В тех случаях, когда определяемая валентная форма неустойчива при вскрытии навески пробы, растворение проводят в присутствии другого элемента, устойчивого в этих условиях и способного эквивалентно восстановить или окислить определяемый элемент. При этом реакция должна протекать количественно и быть избирательной по отношению к определяемому компоненту. Скорость реакции должна быть достаточно высокой по сравнению со скоростью протекания возможных побочных процессов.

Двухвалентное олово является сильным восстановителем, его растворы легко окисляются на воздухе. Известно, что олово эквивалентно окисляется трехвалентным железом, при этом обе валентные формы железа достаточно устойчивы в условиях кислотного разложения материалов. В связи с этим для селективного определения SnO была разработана следующая методика. В коническую колбочку помещали 1 г углекислого натрия (для создания инертной атмосферы), затем вносили навеску стекла, добавляли 5 мл ~ 0.012 М раствора трехвалентного железа и 10 мл HCl (1 : 1). Колбочку закрывали конусной воронкой и нагревали в течение 5 мин. Не удаляя воронки, охлаждали, ополаскивали воронку водой, добавляли 5 мл (1 : 1), 1 мл 0.01% раствора дифе-

Таблица 1. Составы стекол, мол. %

Номер образца	Оксид						Цвет стекла
	SnO	SnO_2	P_2O_5	ZnO	WO_3*	MoO_3*	
	по анализу		по анализу	по анализу	по синтезу сверх 100		
1	45.0	1.5	33.5	20.0	–		Бесцветное
2	43.2	3.5	33.2	20.1	0.5	–	Голубое
3	43.6	3.1	33.1	20.2	2.0	–	Синее
4	42.6	3.6	33.3	20.5		0.5	Бежевое
5	43.3	2.5	33.5	20.7	–	2.0	Коричневое

ниламиносульфоната натрия и титровали раствором бихромата калия до появления фиолетовой окраски. Содержание двухвалентного олова рассчитывали по количеству образовавшегося Fe(II). Предлагаемая методика очень проста в исполнении, не требует специального оборудования (в т. ч. баллона с инертным газом). На одно определение затрачивается 15–20 мин. Точность метода ±0.3 отн. %. Составы исследованных стекол приведены в табл. 1.

Кинетика кристаллизации исследуемых стекол. Поверхностное зарождение. Объемное зарождение кристаллов наблюдали только в стекле 1. В составах 2–5 зарождение кристаллов происходило только с поверхности образцов. При температурах 280–470°C во всех изученных стеклах, согласно рентгенофазовому анализу (РФА), зарождались и росли кристаллы пирофосфата олова. Был использован дифрактометр ДРОН-2, излучение CuK_α, условия съемки: Cu-антикатод, Ni-фильтр, 30 кВ, 20 мА. Индицирование рентгенограмм выполнялось при помощи программы PDWin 3.0, разработанной НПП “Буревестник”.

Рентгенограммы исходных (до термообработки) стекол без примесей и с примесями WO_3 и MoO_3 приведены на рис. 1*а*. На рис. 1*б* представлены дифрактограммы стекла 2 (табл. 1) на разных стадиях термообработки.

Введение примесей как WO_3, так и MoO_3 препятствует объемному зарождения кристаллов. Кристаллизация в стеклах 2–5 идет только с поверхности образцов. На рис. 2 приведен внешний вид кристаллической корочки пирофосфата олова в образце после термообработки при 400°C в течение 456 ч.

Скорость роста кристаллической корки в стекле без примесей (1) при T = 400°C равна 17.4 × 10^{-5} мм/мин, при T = 450°C – 43.4 × 10^{-5} мм/мин.

Кинетика кристаллизации исследуемых стекол. Объемное зарождение. В стекле 1 кристаллы пирофосфата олова зарождались не только на поверхности стекла и росли внутрь образца в виде игл, но и в объеме. Для определения числа зародившихся кристаллов в объеме использовали метод проявления, предложенный Тамманом при исследовании кристаллизации органических веществ и получивший развитие в исследованиях гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах [12]. Суть метода заключается в выращивании при температуре проявления $T_{пр}$ до видимых размеров кристаллов, зародившихся при более низкой температуре. $T_{пр}$ выбирается такой, чтобы скорость роста при ней была бы достаточно высокой, а скоростью зарождения можно было бы пренебречь. В качестве $T_{пр}$ выбрали 420°C. При $T_{пр}$ кристаллы пирофосфата олова в стекле без примесей росли в виде сферолитов. Образцы стекла просматривали на микроскопе “Jenaval” в проходящем свете. Стационарную скорость зарождения $I_{ст}(T)$ рассчитывали как тангенс угла наклона линейного участка зависимости $n(t)$, индукционный период $t_{инд}$ определяли как точку пересечения его продолжения с

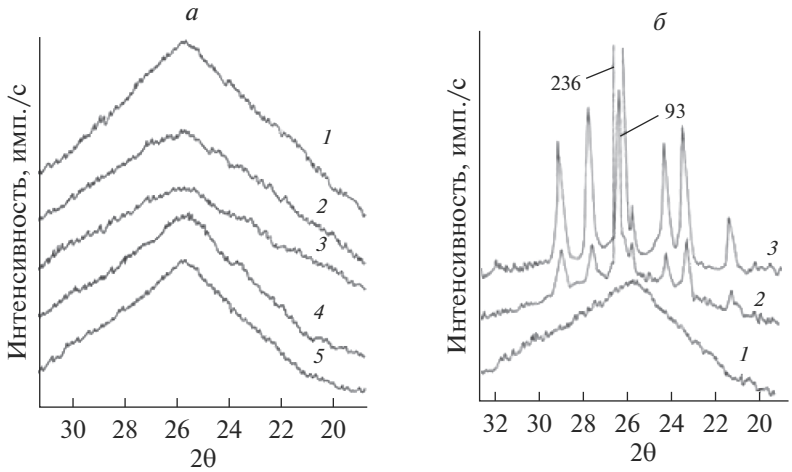


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исходных стекол (номера кривых – номера стекол в табл. 1) (*а*) и стекла 2, термообработанного при 400°С в течение 144 (*1*), 456 (*2*) и 620 ч (*3*) (*б*). Цифры у дифракционных максимумов на рис. 1*б* – обозначают высоту максимума в мм.

осью времени. Максимальная скорость зарождения 15.6×10^{-4} мм$^{-3}$ мин$^{-1}$ наблюдалась при $T = 400$°С.

Результаты количественного рентгенофазового анализа. В силу отсутствия объемного зарождения кристаллов в стеклах с примесями WO_3 и MoO_3 и малых значений скорости зарождения пирофосфата олова процесс кристаллизации в стеклах с примесями изучали с помощью рентгенофазового количественного анализа [13]. Оценку количества образовавшейся кристаллической фазы проводили, используя эталон (максимально закристаллизованный при данной температуре образец) и данные о высоте самого яркого дифракционного пика, определяемого для $Sn_2P_2O_7$ при угле рассеяния $2\theta = 26°$. В качестве величины, характеризующей степень закристаллизованности, использовали отношение $\alpha = V(T, t)/V_{max}$, где $V(T, t)$ – объем образовавшейся фазы пирофосфата олова при температуре T в момент времени t, а V_{max} – объем, соответствующий полной длительности эксперимента [14].

На рис. 3 приведены зависимости степени закристаллизованности α от количества примеси WO_3 и MoO_3 при изотермической выдержке в течение фиксированного времени при температурах 400 и 450°С (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что α уменьшается с увеличением количества примеси WO_3 и MoO_3. Для 400°С при количестве примеси RO_3, равном 1.6–1.65 мол. %, степень закристаллизованности α одинакова независимо от вида примеси.

В табл. 2 приведены значения степени закристаллизованности α для различных температур и времен термообработок стекол 1–5. Из табл. 2 видно, что α максимальна для стекла без примесей и уменьшается с увеличением количества примесей во всем температурном интервале.

Действие рентгеновского облучения на зарождение кристаллов пирофосфата олова. При изучении эффекта уменьшения степени закристаллизованности от времени изотермической выдержки при температуре 500°С обнаружено, что этот эффект более сильно проявился для образца стекла 1, подвергшегося рентгеновскому облучению. При визуальном осмотре образцов обнаружено, что участки стекла, не подвергшиеся

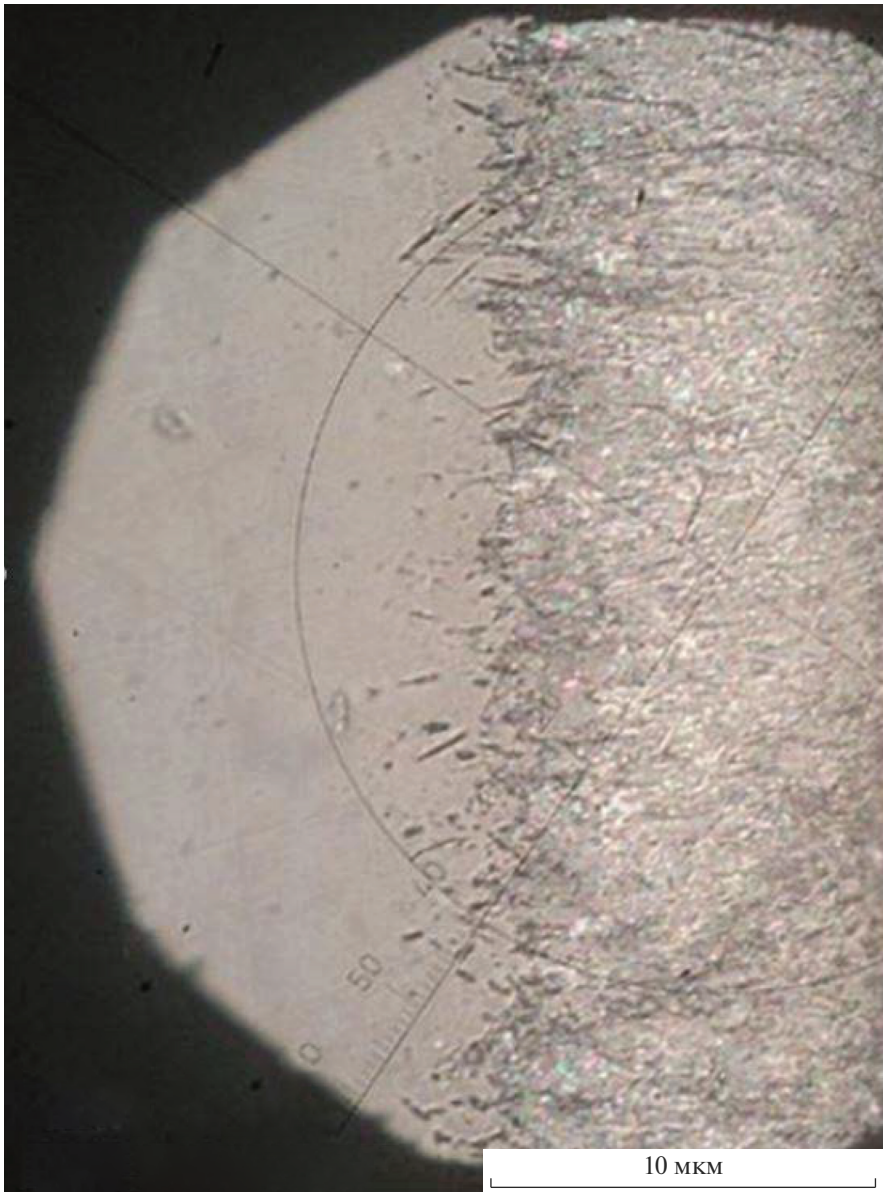


Рис. 2. Внешний вид кристаллической корочки пирофосфата олова в образце после термообработки при 400°С в течение 456 ч.

облучению, закристаллизовались, в то время как облученная часть образцов оставалась прозрачной после выдержки образцов при 400°С в течение 2300 ч и проявлении при 420°С в течение 10 мин. Оцененная скорость зарождения кристаллов в облученной зоне на один порядок ниже по сравнению со скоростью в необлученной зоне (рис. 4). В данном случае следует говорить о подавлении центров кристаллизации излучением, т.е. об аморфизирующем действии рентгеновского излучения на зарождение кристаллов.

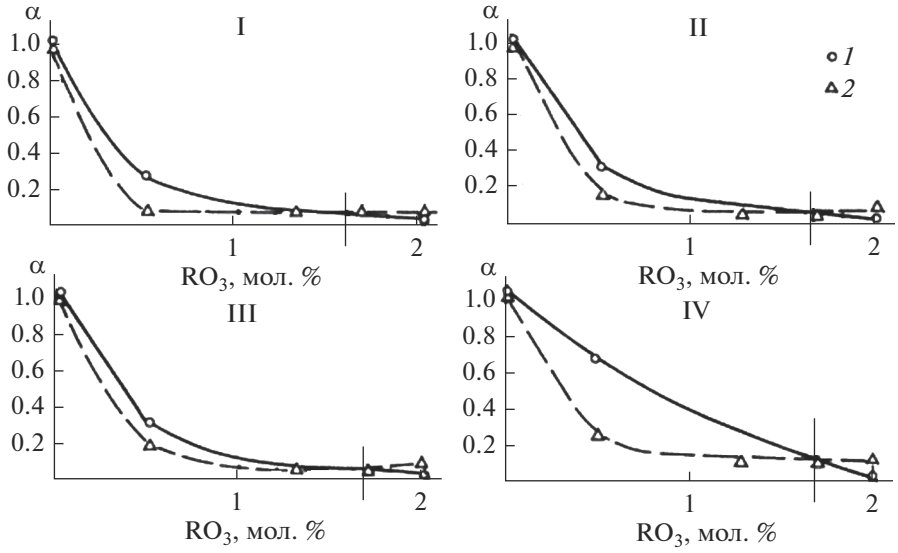


Рис. 3. Зависимость степени закристаллизованности α от количества примеси в стекле, выдержанном при 400°С. Время выдержки, ч: – 144 (I), 456 (II), 620 (III), 933 (IV). Примеси WO_3 (*1* – кружочки) и MoO_3 (*2* – треугольники).

Аналогичное явление было обнаружено и при изучении зарождения кристаллов в натриевоцинковофосфатном стекле в системе $Na_2O–ZnO–P_2O_5$ и $SnO–ZnO–P_2O_5$ в стекле близкого состава.[1]

Влияние воды на зарождение кристаллов пирофосфата олова. Определение содержания воды в пирофосфатных стеклах с помощью химического анализа. Определение содержания воды в твердых телах, являющееся важным для практики, продолжает оставаться одной из наиболее сложных проблем аналитической химии. Это обусловлено многообразием способов, которыми вода может быть связана с матрицей исследуемого вещества. А именно, вода может быть химически связана с матрицей, удерживаться мощными адсорбционными силами, или быть “свободной”. Независимо от выбранного аналитического метода определить, в какой конкретной форме находится вода в исследуемом веществе, трудно. Для фосфатных стекол используется метод, основанный на термическом разложении образца с последующим кулонометрическим измерением содержания воды. В наших экспериментах использовали автоматический кулонометрическиий измеритель влажности газа “Байкал-3” с непрерывной регистрацией. Действие этого прибора основано на адсорбции водяного пара фосфорным ангидридом с последующим электролитическим разложением адсорбированной воды. Индикатором служит стеклянная трубка, содержащая спиральные платиновые электроды, с напыленной между ними пленкой пятиокиси фосфора. Напряжение источника постоянного тока, присоединенного к электродам, выше потенциала разложения воды. Ток электролиза, пропорциональный количеству разлагаемой воды, регистрируется самописцем. Установка включает высокотемпературную электрическую печь, трубку из кварцевого стекла, измеритель влажности газа “Байкал-3”, снабженный самописцем, и осушительную систему, использующую концентрированную сер-

[1] Результаты по указанным системам были опубликованы в журнале “Физика и химия стекла” за 1997 и 2012 г.

Таблица 2. Степень закристаллизованности α для различных температур и времени термообработки стекла

T, °C	*t*, ч	α для стекол				
		1	2	3	4	5
390	144	0.030	0.025	0.020	0.015	0.010
	456	0.260	0.100	0.040	0.020	0.015
	620	0.990	0.300	0.080	0.050	0.020
	933	1.000	0.620	0.260	0.110	0.025
400	20	0.010	0	0	0	0
	150	0.013	0	0	0	0
	180	0.015	0.010	0	0	0
	300	0.100	0.030	0.020	0	0
	450	0.250	0.085	0.070	0.050	0
	620	0.980	0.220	0.130	0.080	0.015
	960	1.000	0.750	0.270	0.120	0.040
450	40	1.000	0.400	0.200	0.100	0.020
	140	1.000	0.800	0.400	0.250	0.150
	190	1.000	1.000	0.500	0.350	0.180
470	1	0.200	0.006	0	0	0
	2	0.340	0.130	0.020	0	0
	3	0.530	0.180	0.080	0.020	0
	10	0.770	0.540	0.420	0.180	0.100
	17.5	1.000	0.920	0.830	0.360	0.220
500	1	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
	1.5	0.750	0.650	0.500	0.300	0.200
	2	1.000	0.950	0.900	0.850	0.800

Таблица 3. Зависимость содержания H_2O, мол. %, от количества водяного пара, продуваемого через расплав за единицу времени

H_2O, мл/ч	30	100	100	125	125	200	200	250
H_2O, мол. %	0.26	0.33	0.33	0.37	0.45	0.45	0.47	0.89

ную кислоту. Вода, выделенная из исследуемого образца при термообработке, переносится потоком гелия в измеритель влажности и подвергается электролизу. Содержание воды в исследуемом образце рассчитывается по площади под пиком, регистрируемым самописцем. Используя построенные калибровочные кривые с помощью веществ с известным содержанием воды (например, кристаллогидрата хлорида бария), получаем значения содержания воды в образце стекла. Интервал измерений составляет 10–500 микрограммов H_2O, что соответствует содержанию воды 0.01–0.95 в 100-граммовом образце. Через 2 ч плавки при 1170°C в расплаве остается ~0.26 мас. % H_2O, через 19 ч – 0.13%. Полностью удалить воду из расплава не удается. Подъем температуры при этом производится медленно во избежание вспучивания шихты. Фриттированную таким образом шихту измельчали и загружали в тигель для плавки. Плавку шихты производили при возможно быстром подъеме температуры. Длительный

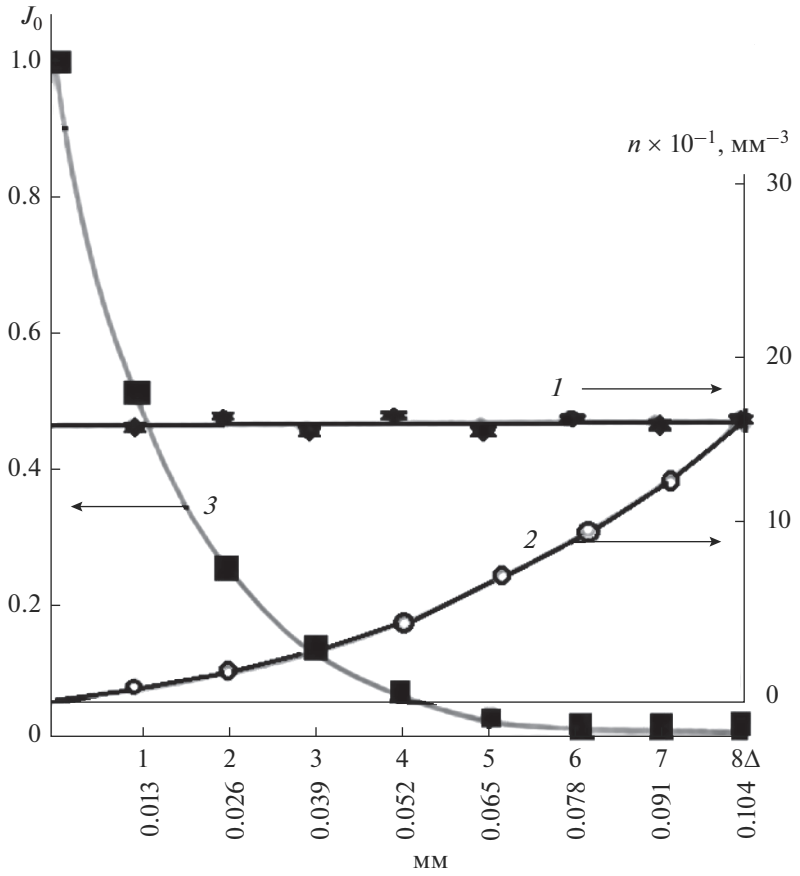


Рис. 4. Зависимость числа *n* проявленных кристаллов пирофосфата олова от глубины образца необлученного (*1*) и облученного в течение 10 мин (*2*). Кривая *3* иллюстрирует ослабление излучения CuK_α при прохождении через образец стекла 1, Δ = 0.013 мм – слой половинного ослабления излучения.

процесс плавки шихты, а также выдержка расплава в печи более 2 ч приводили к интенсивному улетучиванию компонентов стекломассы, особенно оксида фосфора.

Для дальнейших исследований были подготовлены образцы стекла 1 (табл. 1) $45.0SnO{\cdot}1.5SnO_2{\cdot}33.5P_2O_5{\cdot}20.0ZnO$. Воду вводили в образцы путем продувания водяного пара через расплав стекла (барботированием расплава). Расплавы стекол отливали в форму размерами 5 × 25 × 25 мм, что позволяло получать достаточно большие отливки для приготовления образцов как для исследования кристаллизационных свойств, так и для химического анализа. Для снятия термического напряжения проводили отжиг стекол. Режимы насыщения водой полученных образцов отличались друг от друга количеством водяного пара, продуваемого через расплав за единицу времени. Это количество находилось в пределах от 30 до 250 мл воды в ч.

Под микроскопом были обнаружены как полые пузыри, так и пузыри, захватившие в процессе барботирования расплава различные атмосферные газы – активные пузыри. Для того чтобы иметь возможность выяснить влияние воды на зарождение кристаллов пирофосфата олова, мы прибегли к некоторым методическим приемам [15, 16]. Синтез стекол провели в кварцевых тиглях. Кварцевый тигель с имеющимся в нем

Таблица 4. Характеристика слоев стекла для подсчета пузырьковой структуры после синтеза при $T = 1170°C$, $t = 2$ ч

№ i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
l_i, мм	2	10	18	26	34	42	50	58	66	74	82	90	98	106
h_i, мм	0–4	8–12	16–20	24–28	32–36	40–44	48–52	56–60	64–68	72–76	80–84	88–92	96–100	104–108

стеклорасплавом из варочной печи помещали в муфельную печь для отжига с целью снятия имеющихся в стекле напряжений, чтобы предотвратить растрескивание образцов стекол в процессе последующей механической обработки стекла. Из охлажденного тигля затем алмазной пилой вырезали образец в форме параллелепипеда высотой 110 мм. После этого проводили подготовку образцов для изучения образовавшейся в них пузырьковой структуры.

Из образца данного синтеза были получены 14 пластин с расстоянием между ними 4 мм. В результате механической обработки были получены пластины стекла толщиной 4 мм, пригодные для изучения образовавшейся в них пузырьковой структуры. Первый слой в отличие от всех остальных шлифовали и полировали только с нижней стороны. Верхняя сторона слоя прозрачна. Она образуется в процессе синтеза стекла и представляет собой границу между стеклом и атмосферой воздуха. В этом образце, помимо пузырей, находящихся внутри объема образца, можно наблюдать единичные пузыри, вышедшие на поверхность стекла. В табл. 4 приведены положение середины i-го (l_i) слоя, глубины залегания слоев (h_i) и плотности числа пузырьков N_i·мм$^{-3}$ в каждом h_i слое образца, синтезированного при температуре 1170°C в течение 2 ч. Отсчет глубины залегания слоя производили от поверхностного слоя стекла вглубь образца. Порядок числа пузырей в образцах, синтезированных в конкретных температурно-временных условиях, воспроизводили от опыта к опыту.

Затем с помощью оптического микроскопа JENAVAL в проходящем свете определили размеры всех пузырей в конкретном i-м слое образца и построили распределения пузырей по размерам. На рис. 5 представлены распределения пузырей по размерам для стекла 1, синтезированного при температуре 1170°C в течение 2 ч. Величина N на рис. 5 соответствует доле пузырьков, приходящейся на интервал, расположенный вблизи данного размера. Распределения, приведенные на рис. 5 имеют вид несимметричного максимума. Несимметричность максимума по данным [15] обуславливается однонаправленным процессом формирования пузырьковой структуры, в основном только их слиянием. Как видно из рис. 5, максимальное количество пузырьков наблюдали в нижних слоях стекла, с увеличением подъема слоя количество пузырей уменьшается, а их размеры увеличиваются.

На рис. 5*з* приведены гистограммы пузырей, образовавшихся в стекле 1. Гистограмма 1 представляет собой суммарное распределение пузырей по размерам в объеме параллелепипеда, а гистограмма 2 представляет собой суммарное распределение “активных” пузырей.[2]

[2] Как было установлено нами в 2008 г. (журнал “Физика и химия стекла”), именно такие пузыри оказывают влияние на увеличение скорости зарождения кристаллов.

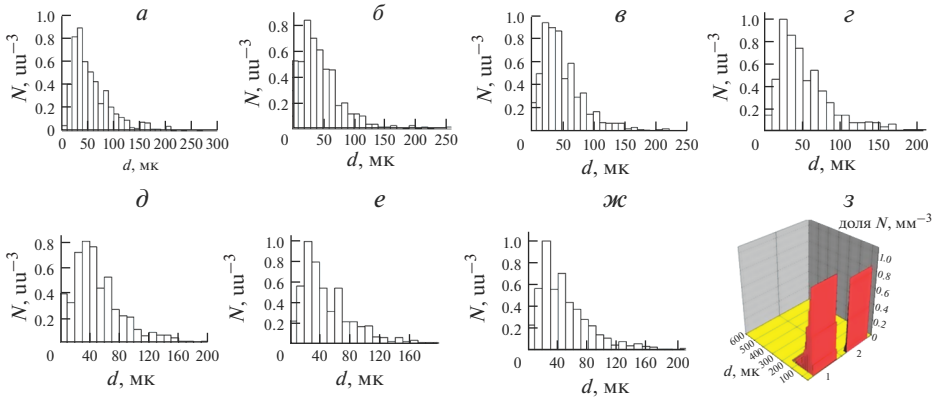


Рис. 5. Гистограммы распределения пузырей по размерам для образцов стекла, синтезированного при 1170°С в течение 2 ч для различных значений глубины залегания слоя от поверхности вглубь образца h_i, (мм): 0–4 (*а*), 8–12 (*б*), 16–20 (*в*), 24–28 (*г*), 32–36 (*д*), 40–44 (*е*), 48–52 (*ж*); суммарное распределение числа пузырьков – *1* и распределение активных (содержащих воду) пузырьков – *2* (*з*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние воды, примесей WO_3 и MoO_3 и рентгеновского излучения на зарождение кристаллов пирофосфата олова в системе $SnO–SnO_2–ZnO–P_2O_5$. Показано, что в стекле без примесей зарождение кристаллов происходит в объеме. Определены параметры объемного зарождения кристаллов пирофосфата олова: температурные зависимости стационарной скорости зарождения и времени нестационарного зарождения. Под действием облучения стационарная скорость зарождения уменьшается на порядок. Введение примесей препятствует объемному зарождению кристаллов. Кристаллизация идет только с поверхности образцов стекол. При малых временах выдержки существует определенное количество примеси (1.65 мол. %), при котором степень закристаллизованности не зависит от вида примеси. Облучение оказывает ингибирующее (уменьшающее кристаллизационную активность) влияние облучения на зарождение кристаллов пирофосфата олова. Барботирование расплава стекла парами воды приводит к увеличению скорости зарождения пирофосфата олова за счет появления катализированного парами воды дополнительного числа активных пузырей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290088-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gurzow I., Toshev S.* The kinetics of nucleation and the formation of glass-ceramic materials // Advances in nucleation and crystallization in glasses. Columbus, Ohio: Amer. Ceram. soc., 1971. 290 p.
2. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 351 с.
3. *Harper H., McMillan P.V.* The formation of glass-ceramic microstructures // Phys. Chem. Glasses. 1972. V. 13. № 4. P. 97–101.
4. *Babkina A., Kulpina E., Sgibnev Y., Fedorov Y., Starobov A., Palashov O., Niconorov N., Ignatiev A., Zyryanova K., Oreshkina K., Zhizhin E., Pudikov D.* Terbium concentration effect on magneto-optical properties of ternary phosphate glass // Optical Materials. 2020. V. 100. P. 109692.

5. *Брежнева Н.Е., Озиранер С.Г., Минаев А.А., Кузнецов Д.Г.* Свойства фосфатных и силикатных стекол для отверждения радиоактивных отходов // Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA. 1976. V. 2. P. 85–94.
6. *Sales B.C., Boatner L.A.* Lead-Iron Phosphate Glass // Radioactive Waste Forms for the Future. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.Y., 1988. P. 193–231.
7. *Stefanovsky S.V., Ivanov I.A., Gulin A.N.* Aluminophosphate Glasses with High Sulfate Content // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 353. P. 101–106.
8. *Schlesinger M.E., Lynch D.C.* Effect of VB and VIB oxides on nucleation parameters in lithium disilicate glass // J. Non-Crystalline Solids. 1989. V. 108. № 3. P. 237–248.
9. *Пирютко М.М., Костырева Т.Г.* Изучение поведения олова в условиях его определения в минеральных объектах // Журн. аналитической химии. 1982. Т. 37. № 9. С. 1644–1647.
10. *Schwarzenbach G., Flaschka H.* The complexometric Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag. 1965. 360 p.
11. *Пирютко М.М., Голубева Л.Г.* Определение фосфора в силикатах фосфорномолибденовохинолиновым методом // Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. № 8. С. 927–928.
12. *Тамман Г.* Стеклообразное состояние. М., Л.: ОНТИ Главная редакция общетехнической литературы. 1953. 136с.
13. *Китайгородский И.И., Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я.* Исследование возможности применения количественного рентгенофазового анализа к стеклокристаллическим материалам // Изв. АН СССР. Неорган. Матер. 1966. Т. 2. №4. С. 726–737.
14. *Зевин Л.С., Завьялова Л.Л.* Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра. 1974. 184 с.
15. *Васнецова В.Б., Шардаков Н.Т., Кудяков В.Я., Дерябин В.А.* Формирование пузырьковой структуры в пленках стеклообразующих расплавов // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 373–377.

EDN: YWRTHD
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 283–292**

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Nd^{3+}-ДОПИРОВАННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

© 2022 г. Е. В. Мальчукова[1, *], Н. Г. Тюрнина[2], Е. И. Теруков[1, 3]

[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия*

[3]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия*

**e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru*

Поступила в редакцию 26.07.21 г.
После доработки 05.08.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Исследована взаимосвязь между оптическими свойствами и структурными изменениями алюмоборосиликатного (АБС) стекла, допированного ионами Nd^{3+}. Проведен анализ спектров люминесценции и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в зависимости от концентрации Nd_2O_3 и дозы облучения. Обнаружены вариации формы полосы излучения, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и соотношения его штарковских компонент как при увеличении концентрации допанта, так и при увеличении дозы облучения. Анализ спектров ЭПР в области радиационных дефектов боросиликатной матрицы (g ~ 2), измеренных при температуре гелия, выявил модификации сигнала парамагнитной активности, приписываемой этим дефектам. Обнаружено отсутствие структуры полосы ЭПР, за которую ответственны бор–кислород-дырочные центры (BOHC) боросиликатного стекла. Также наблюдалась зависимость формы и положения этого сигнала от концентрации Nd_2O_3. Полученные результаты согласуются с наличием различных локальных окружений иона Nd^{3+} в структуре многокомпонентного боросиликатного стекла.

Ключевые слова: алюмоборосиликатное стекло, редкоземельные элементы, оксид неодима, спектры люминесценции, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0132665121060226

ВВЕДЕНИЕ

Стекла, допированные редкоземельными (РЗ) элементами, представляют особый интерес во многих технических областях: оптоволоконная связь (волоконные световоды и оптические усилители), удаленные химические датчики и твердотельные лазеры для медицинских приложений [1–4]. Известно, что на спектроскопическое поведение РЗ ионов сильно влияет их локальное окружение и распределение в матрице стекла [5]. Взаимосвязь между структурой основной матрицы и свойствами допирующих ионов важна для различных технических применений. Ионы РЗ элементов используются в качестве примесей в стеклах в основном по двум причинам. Во-первых, их четко определенные и легко детектируемые энергетические уровни могут служить в качестве структурных зондов для окружающей среды, в которой находится РЗ допант, и, во-вторых, модификации структуры уровней энергии РЗ ионов (а значит, и их по-

глощательной и излучательной способности), связанные со стекломатрицей, могут привести к интересным приложениям. Электронные спектры РЗ ионов изучались ранее, величины оптических зон запрещенных энергий для различных стекол были оценены в [6]. Спектроскопическое поведение иона Nd^{3+} в оксидных стеклах, а именно в натрий-боросиликатных [7] и алюмоборосиликатных [8] матрицах, изучено детально. Установление связи между оптическими характеристиками иона Nd^{3+}, как допирующей примеси, с изменениями в структуре алюмоборосиликатного стекла может быть интересно в связи с применением данных матриц как в качестве материалов для оптоэлектроники и LED-технологий, так и в качестве матриц для иммобилизации ядерных отходов [9–11].

Таким образом, цель данного исследования – комплексный анализ оптических и структурных характеристик 5-и компонентного алюмоборосиликатного стекла, с различным содержание оксида неодима, подвергнутого ионизирующему облучению (β-радиация).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный состав стекломатрицы (мол. %): $59.77SiO_2$, $4.00Al_2O_3$, $22.41B_2O_3$, $12.12Na_2O$, $1.70ZrO_2$ был допирован оксидом неодима (Nd_2O_3) в следующих количествах: 0.1, 0.2, 0.6 и 1.0 (мол. %). Стекла были получены путем плавления смеси порошков при температуре 1500°C в воздушной атмосфере печи. Методика синтеза подробно изложен в работах [9–11]. Смесь сначала нагревали при 750°C в течение 10 ч на воздухе, плавили при 1500°C в течение 2 ч. И отливали на медную пластину. Перед резкой стекло отжигали при температуре 500°C в течение 1–2 ч для удаления внутренних напряжений. Каждый образец был отполирован до толщины 0.56 ± 0.05 мм на ручном шлифовальном круге, в качестве абразива использовался карбид кремния, имеющий средний размер зерна 10 мкм (1000 зернистости). Облучение стекол проводилось электронами с энергией 2.5 МэВ (14 мкА), генерируемыми ускорителем Ван де Граафа (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France). Температура образца во время облучения поддерживалась около 50°C с помощью охлаждения держателя образца водой. Используемая толщина позволяет получать однородное облучение по всему объему стекла. Доза облучения составляла до 4×10^9 Гр. Спектры оптического пропускания измеряли на спектрофотометре Agilent Varian Cary 5000 с шагом 1 нм в диапазоне от 200 до 1500 нм. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре (X полоса ($\nu \approx 9.420$ ГГц)). Для определения сигнала парамагнитного резонанса РЗ ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Для измерения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт (чтобы избежать насыщения детектируемого сигнала). Все полученные ЭПР спектры нормировались на массу образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптические свойства необлученных и облученных Nd^{3+}-допированных алюмоборосиликатных стекол

На рис. 1 показаны спектры пропускания необлученного и облученного алюмоборосиликатного стекла, содержащего 1 мол. % Nd_2O_3. Для сравнения также представлено пропускание недопированных необлученного и облученного (10^9 Гр) образцов стекла. Из представленных спектров видно, что введение ионов Nd^{3+} сдвигает спектр пропускания алюмоборосиликатного стекла в коротковолновую область (рис. 1, кривая *1*), увеличивая тем самым оптическую ширину зоны запрещенных энергий данной матрицы (рис. 1, кривая *2*). Действие высокой дозы облучения не оказывает заметного

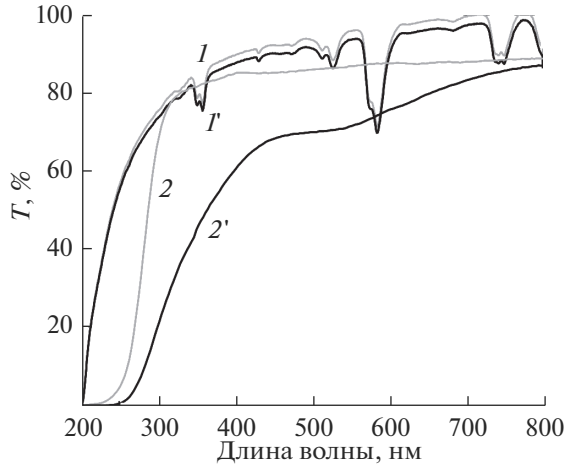


Рис. 1. Спектры пропускания необлученного (*1*) и облученного (*1'*) алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами Nd^{3+}; спектры пропускания необлученного недопированного (*2*) и облученного недопированного (*2'*) алюмоборосиликатного стекла.

влияния на ультрафиолетовую границу пропускания (рис. 1, кривая *1'*) в отличие от недопированного облученного стекла (рис. 1, кривая *2'*).

На рис. 2*а* представлены спектры люминесценции алюмоборосиликатных стекол, допированных различными концентрациями оксида неодима. Интенсивная полоса при 890 нм и широкая слабая по интенсивности полоса при 1050 нм, приписываемые переходам $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в ионе Nd^{3+}, идентифицированы на этих спектрах. Полоса излучения, соответствующая переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, имеет выраженную структуру (рис. 2*а*, *б*).

Как видно на рис. 2*а*, интенсивность перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1050 нм), который обычно рассматривается в качестве потенциального лазерного перехода из-за большого поперечного сечения излучения, крайне мала. Интенсивность перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (885 нм) в исследуемом стекле на порядки превосходит таковую для “лазерного”. Выход люминесценции иона Nd^{3+} в АБС стекле зависит от концентрации Nd^{3+} (рис. 2*а*). Кроме того, наблюдается увеличение ширины полосы излучения, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, (рис. 2*с*), что может означать изменения в локальном окружении иона Nd^{3+}, сопровождающиеся вариацией Nd–O связи.

На рис. 3 представлен спектр люминесценции облученного Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла. Как видно на рис. 3, ширина и форма линии излучения, приписываемой переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, меняется под действием облучения. Действительно, ширина полосы люминесценции значительно возрастает для доз радиации выше 10^7 Гр (рис. 3*б*).

Мы оценили отношение Штарковских компонент $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ перехода (885 нм) в зависимости от дозы облучения (рис. 3*с*). Как обнаружено, увеличение дозы радиации приводит к росту данного отношения. Подобная тенденция наблюдается для всех исследованных концентраций Nd_2O_3. Были также сделаны оценки Штарковского расщепление указанных компонент и их изменения с увеличением дозы облучения (рис. 4).

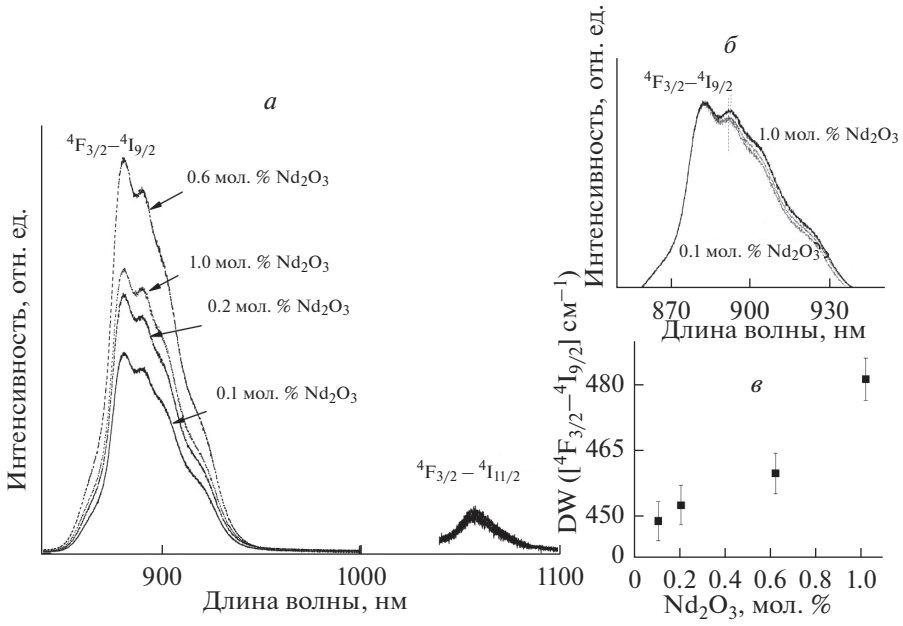


Рис. 2. Спектры люминесценции АБС стекла, допированного ионами Nd^{3+}, для различных концентраций Nd_2O_3 (*а*); полоса излучения, соответствующая $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ переходу иона Nd^{3+} в зависимости от Nd_2O_3 концентрации (*б*); ширина полосы излучения, соответствующая переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, как функция Nd_2O_3 концентрации (*в*).

Разложение спектра люминесценции ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) было проведено с помощью функции Гаусса.

Результаты моделирования представлены на вставке к рис. 4. Каждый спектр был аппроксимирован в диапазоне 850–950 нм с учетом расщепления $^4I_{9/2}$ уровня под действием поля окружающих лигандов на 5 компонент без какого-либо ограничения по интенсивности, положения максимума или ширины пиков. Как показано на вставке к рис. 4, для невысоких доз облучения штарковское расщепление (ΔI_2) флуктуирует около средней величины, анонсируя только небольшие изменения в окружении иона Nd^{3+}. Однако увеличение значения (ΔI_2) становится значительнее для высоких доз радиации (более 10^8 Гр). Сравнение формы полосы люминесценции, соответствующей переходу $^4F_{3/2}$–$^4I_{9/2}$ в ионе Nd^{3+} для различных концентраций Nd_2O_3 и доз облучения продемонстрировало увеличение ширины полосы излучения, а также бóльшую величину Штарковского расщепления (рис. 3*б*, 4),

Изменения в структуре Nd^{3+}-допированного АБС стекла под действием облучения

Изменения в структуре исследуемой матрицы также могут быть установлены с помощью анализа спектров ЭПР. Согласно [12], кроме нескольких РЗ элементов таких, как ионы Eu^{2+} и Gd^{3+}, которые проявляют парамагнитную активность при комнатной температуре, ион Nd^{3+}, являясь парамагнитным (S = 3/2), может быть обнаружен

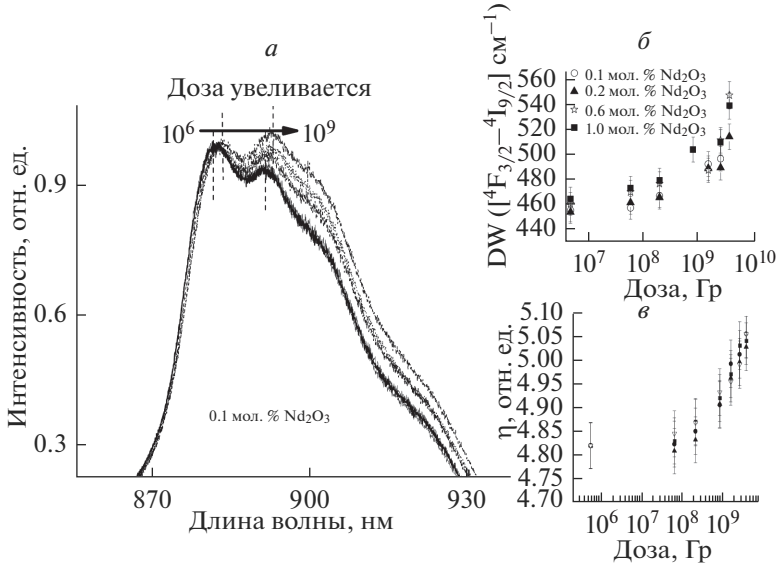


Рис. 3. Спектры излучения облученного 1.02 мол. % Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от дозы облучения (*а*); зависимость ширины полосы люминесценции ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) от дозы облучения (*б*); эволюция соотношения Штарковских компонент (η) перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ с дозой облучения (для всех концентраций Nd_2O_3) (*в*).

только при низких температурах. Наши измерения проводились при гелиевой температуре ($T = 4.2$ K); спектры ЭПР необлученного и подвергнутого облучению Nd^{3+}-допированного АБС стекла представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5*а*, спектр ЭПР Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла представлен широкой асимметричной линией при $g \sim 3.0$ (2000 Гаусс), перекрывающейся с узкой линией при $g \sim 4.3$ (1550 Гаусс), приписываемой неконтролируемой примеси железа (Fe^{3+}). Полученный спектр подобен резонансу, полученному для фосфатных и боратных стекол, допированных ионами Nd^{3+} [13]. Заметно, что при увеличении концентрации неодима, наблюдается увеличение интенсивности сигнала при 2000 Гаусс. Воздействие ионизирующей радиации (~10^9 Гр) не изменяет ни форму, ни интенсивность данного сигнала во всем исследуемом диапазоне концентраций Nd_2O_3. Однако появляется новый сигнал ЭПР в районе g ~ 2 (~3500 Гаусс) (рис. 5*б*).

Изменение условий регистрации спектра ЭПР в этой области (P = 1 мВт) позволяет получить спектр ЭПР, представленный на рис. 6*а*. Как видно, при комнатной температуре сигнал ЭПР при $g \sim 2.0$ обладает хорошо “разрешенной” структурой (рис. 6*а*). Однако при понижении температуры до гелиевой (4 K) структура сигнала “теряется”: наблюдается широкая полоса при $g \sim 2.0$ без каких-либо “намеков” на различимую структуру (рис. 6*б*). При этом форма и положение наблюдаемого резонанса проявляют зависимость от концентрации Nd_2O_3 (рис. 6*б*)

В то же время, общее количество дефектов убывает при повышении концентрации Nd_2O_3 (рис. 6*а*).

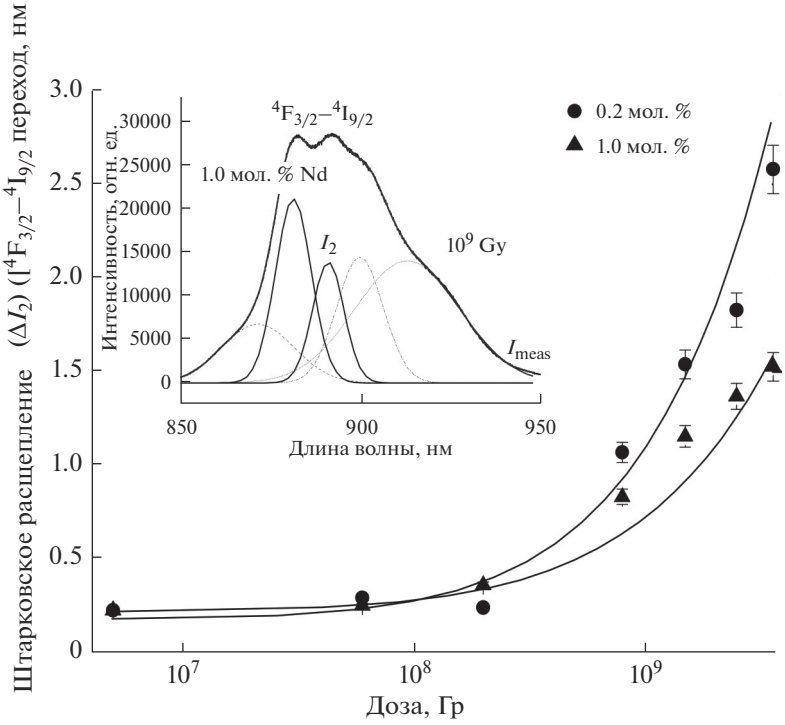


Рис. 4. Эволюция энергии Штарковского расщепления ($^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$) с дозой облучения; на вставке – пример “фиттинга” кривой, характеризующей расщепление для двух концентраций Nd_2O_3.

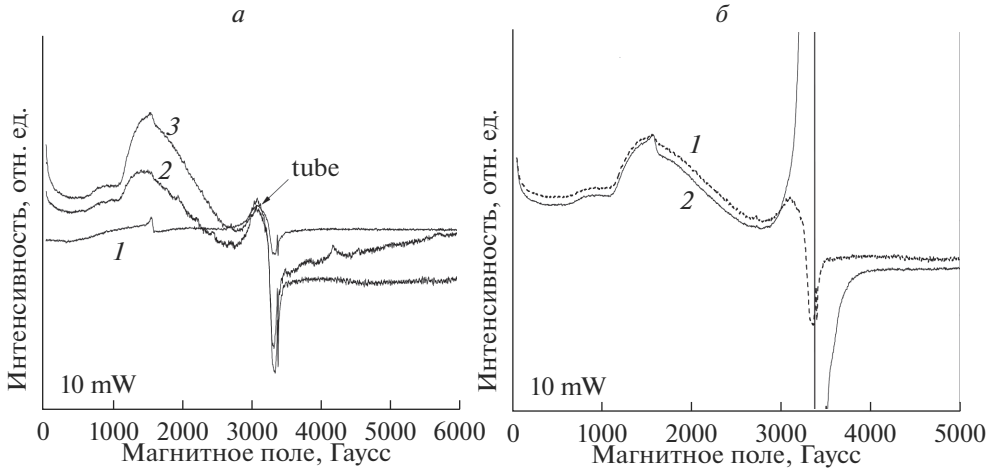


Рис. 5. Спектры ЭПР необлученного Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентрации Nd_2O_3 (недопированный – *1*; 0.2 мол. % Nd_2O_3 – *2*; 0.6 мол. % Nd_2O_3 – *3*) (*а*), спектры ЭПР облученного (10^9 Гр) 0.6 мол. % Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла (*2);* по сравнению с необлученным (*1*) (*б*).

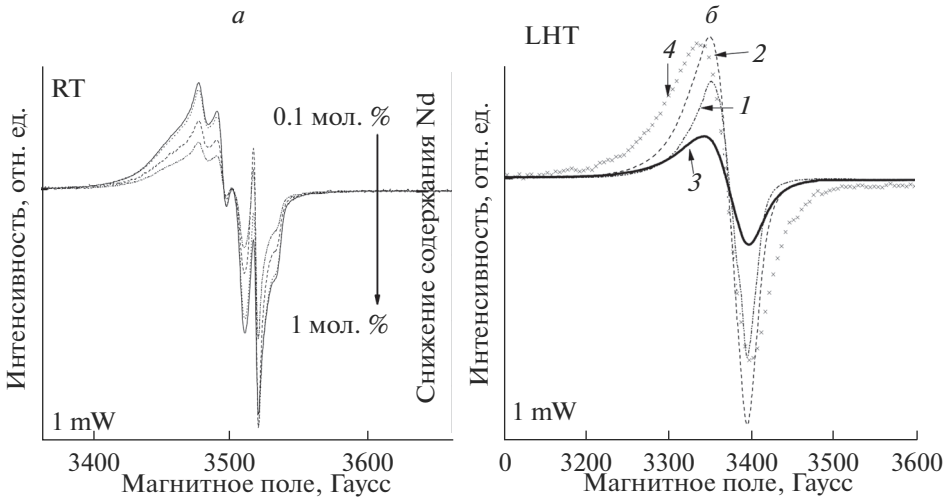


Рис. 6. Спектры ЭПР радиационных дефектов Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла, измеренные при комнатной температуре (*а*), спектры ЭПР радиационных дефектов Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла (0.1 мол. % Nd_2O_3 (*1*); 0.2 мол. % Nd_2O_3 (*2*); 0.6 мол. % Nd_2O_3 (*3*); 1.0 мол. % Nd_2O_3 (*4*)), измеренные при температуре гелия (*б*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа спектров пропускания (рис. 1) можно сделать вывод о влиянии допирующей примеси ионов Nd^{3+} на оптические характеристики алюмоборосиликатного стекла. Можно увидеть, что для Nd-допированного необлученного стекла наблюдается уширение оптической зоны запрещенных энергий по сравнению с недопированным стеклом (рис. 1, сдвиг спектра *1* по отношению к спектру *2*). Следующим важным наблюдением является то, что, по-видимому, оптическая зона Nd-допированного алюмоборосиликатного стекла практически не изменяется при воздействии высокой дозы ионизирующего облучения (рис. 1, спектр *1'*). Известно, что присутствие ионов-модификаторов (например, натрия) в стекломатрице сильно влияет на ширину запрещенной зоны и смещает край полосы поглощения к бóльшим длинам волн. Так, в стеклах с низким содержанием алюмосиликатов кальция это явление объясняется разрывом химических связей и появлением в структуре большого числа немостиковых кислородов (NBO), в основном связанных с атомами Al или Si [14, 15]. В то же время исследование эффектов облучения в алюмоборосиликатных стеклах, проведенное с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [16, 17], свидетельствует об увеличении степени полимеризации структуры алюмоборосиликатного стекла, вызванной миграцией ионов натрия, и сопутствующим образованием молекулярного кислорода. Эти явления также обусловливают модификации кислородного окружения бора из тетраэдрической позиции в тригональную $B^{IV} \rightarrow B^{III}$. В связи с этим, можно предположить, что внедрение ионов Nd^{3+} в структуру алюмоборосиликатного стекла не сопровождается образованием NBO, что, как видно из спектров пропускания (рис. 1), находит отражение в сдвиге УФ края поглощения в коротковолновую область и свидетельствует об увеличении ширины оптической зоны Nd^{3+}-допированной алюмоборосиликатной матрицы.

Были также обнаружены модификации полосы излучения в спектре люминесценции Nd^{3+}-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентра-

ции Nd_2O_3 и дозы облучения (рис. 2–4). Изменение положения максимума, формы и интенсивности полос поглощения позволяют получить информацию о вариациях в структуре его ближайшего окружения, в то время как характеристики его излучения зависят от локального окружения иона в матрице, поля лигандов вокруг него, силы связей, т.е. в значительной степени определяются влиянием матрицы, в которую помещены. Так, изменения в оптическом спектре иона Nd^{3+}, соответствующие сверхчувствительным переходам $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, были обнаружены в Nd^{3+}-допированных алюмоборосиликатных стеклах в зависимости от концентрации Nd_2O_3 [8]. Была предложена следующая модель для описания окружения иона Nd^{3+} в указанных стеклах: алюмоборосиликатное стекло рассматривается как сочетание боратного и силикатного окружений. Ионы Nd^{3+} преимущественно располагаются в боратном окружении алюмоборатного расплава; ион Nd^{3+} образует связи со своим окружением из двух тригональных боров (B^{III}) и одного тетрагонального (B^{IV}), где Al^{IV} замещает B^{IV}. Увеличение концентрации ионов Nd^{3+} приводит к размещению избытка ионов Nd^{3+} в силикатном окружении локальной структуры — $Nd–Q_3$ и $Nd–Q_2$ [8]. В то же время в 7-и оксидном алюмоборосиликатном стекле [7] результаты оптического поглощения и EXAFS спектроскопии показали, что ионы Nd^{3+} имеют тенденцию “навязывать” свое собственное окружение в исследуемых стеклах вне зависимости от природы присутствующего в сетке стекла иона-модификатора. Изменение ширины полосы излучения, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (рис. 2*б*, *с*) при увеличении концентрации Nd_2O_3 определенно могут быть связаны с изменениями локального окружения вокруг этого иона и вариациями Nd–O связи, поскольку в оксидных стеклах тип (мостиковый или немостиковый), число и расположение ионов кислорода является определяющим фактором для формы спектроскопической полосы [18]. В особенности если принять во внимание, что несколько трехкоординированных боров могут стать четырехкоординированными за счет геттерирования междоузельных атомов кислорода в процессе плавления и изменить, тем самым, симметрию окружения ионов Nd^{3+}. Влияние облучения приводит к подобным, только более выраженным изменениям в спектре люминесценции (рис. 3*б*, *с*). Согласно результатам ЯМР под действием ионизирующей радиации наблюдаются трансформации черырехкоординированного бора (B^{IV})) в трехкоординированный (B^{III}) [19]. На основании результатов, полученных из оптических спектров люминесценции и пропускания для необлученных и облученных алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Nd^{3+}, можно заключить, что ионы неодима “навязывают” свое окружение в стекле.

Следует заметить, что изменения поля лигандов, окружающих ион Nd^{3+} в АБС стекле находят отражения в оптических спектрах и могут быть рассмотрены с помощью анализа Штарковского расщепления [8]. Наблюдаемое расщепление полос люминесценции обычно отождествляется с штарковским расщеплением $^4F_{3/2}$ уровня [8, 20]. Расщепление $^4F_{3/2}$ уровня под действием кристаллического поля матрицы, в которую помещается РЗ ион, предполагает изменение в симметрии ближайшего окружения иона Nd^{3+}. Так, например, величина штарковского расщепления для перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ была рассчитана (и сопоставлена с экспериментальными данными) в зависимости от композиции стеклянной матрицы, содержащей ионы Nd^{3+} [20]. Как указывается в [20], величина штарковского расщепления неодинакова для силикатных, фосфатных и боратных стекол, что обусловлено различной симметрией поля лигандов вокруг иона Nd^{3+}.

Принимая во внимание тот факт, что РЗ ионы относятся к категории “промежуточных” ионов при построении “сетки” (структуры) стекла, а их положение в структуре стекла определяется силой поля локального окружения, координационным числом и

энергией связи, следует отметить, что действие радиации приводит к увеличению силы поля окружающих лигандов (увеличение Штарковского расщепления (рис. 4)), соответствующее повышению симметрии локального окружения иона Nd^{3+}. Подобный результат не является неожиданным, т.к. для ионов Gd^{3+} и Eu^{2+}, находящихся в структуре АБС стекла мы действительно обнаружили два типа различных положений этих ионов в терминах локального окружения – высоко- и низкосимметричного (подверженных соответственно сильному и слабому полю окружающих лигандов) [10]. Кроме того, согласно данным Мессбауэровской спектроскопии, ион Nd^{3+} в лазерных фосфатных стеклах является стеклообразователем с C3h или D3h точечной симметрией [22].

Таким образом, если в необлученных стеклах, допированных ионами Nd^{3+}, методом EXAFS-спектроскопии было обнаружено слабое разупорядочение координационной оболочки кислородов, а координационное окружение – состоящим из 8–9 немостиковых кислородов [18], то действие радиации, по-видимому, проявляется в изменении числа окружающих лигандов и, очевидно, приводит к понижению координационного числа (т.е. к уменьшению числа немостиковых кислородов, что и подтверждается результатами по увеличению ширины оптической зоны). Изменение локального окружения РЗ иона связано, как представляется, с эффектом увеличения полимеризации АБС стекла. Вопрос о том, как именно изменяется Nd^{3+} окружение в АБС стекле под действием радиации остается пока открытым, что не в последнюю очередь связано со способностью данного РЗ иона “диктовать” свое собственное положение (в терминах локального окружения) в стекле [7, 18].

Известно, что исследования, проведенные с помощью ЭПР спектроскопии, являются способом получения информации о структуре материалов. Из рис. 5*а* видно, что спектр для необлученного стекла, допированного неодимом, может быть описан широкой одиночной полосой, асимметричной по форме, приписываемой ионам Nd^{3+}, наложенной на относительно узкую линию при $g = 4.3$, соответствующую примеси Fe^{3+}, что может быть сопоставимо с результатами, представленными в [13]. После облучения новая линия ЭПР, форма и ширина которой изменяются в зависимости от концентрации Nd_2O_3 (рис. 6*б*), возникает при $g \sim 2.01$ и обычно связывается с дефектами, созданными во время облучения (рис. 5*б*) [16, 21]. При комнатной температуре этот сигнал представлен типичной хорошо разрешенной полосой радиационно-наведенных бор–кислород дырочных дефектов, количество которых слегка понижается при увеличении концентрации Nd_2O_3 (рис. 6*а*). Однако при этом ни форма, ни положение ЭПР сигнала не изменяются. Для измерений, проведенных при низкой температуре, поведение спектра ЭПР меняется. Различная эволюция, как мы думаем, может объясняться перестройкой координационного окружения Nd^{3+} в алюмоборосиликатной матрице при облучении. Хотя взаимодействие парамагнитного иона Nd^{3+} с радиационными дефектами не исключается. Возможно, ^{11}B, ^{17}O, ^{23}Na и ^{29}Si MAS-NMR исследование Nd-допированного АБС стекла помогут проверить эту гипотезу путем определения изменений окружений бора и кремния в зависимости от содержания неодима в стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что встраивание ионов Nd^{3+} в матрицу алюмоборосиликатного стекла оказывает влияние на его оптические и структурные характеристики: увеличение концентрации Nd_2O_3 приводит к уширению оптической зоны запрещенных энергий алюмоборосиликатного стекла, а также изменяет форму и ширину полосы люминесценции ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ перехода (885 нм)); в зависимости от дозы β-облучения наблюдается изменение величины Штарковского расщепления $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ перехода; локальное окружение ионов Nd^{3+} (симметрия и сила поля) в алюмоборосиликатном стекле зависит от концентрации неодима.

Таким образом, можно заключить, что эволюция как оптических, так и структурных модификаций связана с вариациями локального окружения ионов неодима в боросиликатной структуре. Полученные результаты подтверждают гипотезу о способности данного РЗ иона “диктовать” свое собственное положение (в терминах локального окружения) в стекле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamrádek M., Kašík I., Peterka P., Aubrecht J., Podrazký O., Honzátko P., Mrázek J., Kubeček V.* Silica- and germanate-based rare earth doped glasses for fiber lasers // Proc. SPIE 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications, 2018. 106832L.
2. *Caldiño U., Bettinelli M., Ferrari M., Pasquini E., Pelli S., Speghini A., Righini G.C.* Rare Earth Doped Glasses for Displays and Light Generation // Advances in Science and Technology. 2014. V. 90. P. 174–178.
3. *Rao M.S., Gandhi Y., Sanyal B., Bhargavi K., Piasecki M., Veeraiah N.* Studies on γ-ray induced structural changes in Nd^{3+} doped lead alumino silicate glasses by means of thermoluminescence for dosimetric applications in high dose ranges // J. Alloy. Compd. 2014. V. 616. P. 257–262.
4. *Okada G., Morrell B., Koughia C., Edgar A., Varoy C., Belev G., Wysokinski T., Chapman D., Kasap S.* Spatially resolved measurement of high doses in microbeam radiation therapy using samarium doped fluorophosphate glasses // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 121105.
5. *Weber M.J.* Science and technology of laser glass // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 123. P. 208–222.
6. *Ratnakaram Y.C., Viswanadha A.R.* Electronic spectra and optical band gap studies in neodymium chlorophosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277(2–3). P. 142–154.
7. *Quintas A., Majerus O., Lenoir M., Caurant D., Klementiev K., Webb A.* Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 98–104.
8. *Li H., Li L., Vienna J.D., Quian M., Wang Z., Darab J.G., Peeler D.K.* Neodymium (III) in aluminoborosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 278. P. 35–57.
9. *Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I.* Diversity of Local Environments of RE Ions in Aluminoborosilicate Glasses // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 770–775.
10. *Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G.* β-Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopes // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. P. 297–303.
11. *Malchukova E. and Boizot B.* Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. P. 1299–1303.
12. *Mirsa S.K., Isber S.* EPR of the Kramers ions Er^{3+}, Nd^{3+}, Yb^{3+} and Ce^{3+} in $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ and $Y_2(SO_4)_3{\cdot}8H_2O$ single crystals: Study of hyperfine transitions // Physica B. 1998. V. 253. P. 111–122.
13. *Mehta V., Gourier D., Mansingh A., Dawar A.L.* EPR of Nd^{3+} ions in phosphate and borate glasses // Sol. State Comn. 1999. V. 109. P. 513–517.
14. *Neuville D.R., Cormier L., Flank A.M., Briois V., Massiot D.* Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy // Chem. Geol. 2004. V. 213. P. 153–163.
15. *Cormier L., Neuville D.R. and Calas G.* Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 110–114.
16. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G.* Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 580–584.
17. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G.* Raman study of β-irradiated glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 268–272.
18. *Gatterer K., Pucker G., Jantscher W., Fritzer H.P., Arafa S.* Suitability of Nd(III) Absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system $Na_2O–B_2O_3–SiO_2$ // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. P. 189–199.
19. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G.* Migration and segregation of sodium under β-irradiation in nuclear glasses // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 500–504.
20. *Lu K., Dutta N.K.* Spectroscopic properties of Nd-doped glass for 944 nm laser emission // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 3079–3083.
21. *Malchukova E.,* Influence of the Doping Ion Nature and Content on Defect Creation Processes under the Effect of Ionizing Radiation in Aluminoborosilicate Glasses // INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER. In book: Recent Techniques and Applications in Ionizing Radiation Research (150 p.). 2020. Ch9. P. 133–150.
22. *Winterer M., Morsen E., Mosel B.D., Muller-Warmuth W.* A new probe for local structure: paramagnetic hyperfine structure in Nd^{3+} Mossbauer spectra // Hyperfine Inter. 1991. V. 67. P. 641–653.

EDN: HXABAB
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 293–306**

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КОММЕРЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

© 2022 г.
С. П. Богданов[1, *], В. Я. Шевченко[2], В. Л. Уголков[2], Н. А. Христюк[1], С. Н. Перевислов[2], М. М. Сычев[1, 2], А. В. Ножкина[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[3]Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента, ул. Гиляровского, 65, Москва, 107996 Россия

**e-mail: BogdanovSP@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.
После доработки 14.01.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

В работе изучена стойкость к окислению различных марок коммерческих порошков алмаза. Методами оптической и электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и термического анализов изучена кинетика окисления алмаза на воздухе. Исследована взаимосвязь размера алмазных зерен, их морфологии и примесного состава с температурой, тепловыделением и скоростью процесса. Установлено, что основной фактор, влияющий на поведение алмаза при его горении – это тип присутствующих в порошках примесей, а затем размеры зерен и их морфология. Обнаружен сложный многоступенчатый характер процесса окисления.

Ключевые слова: алмаз, морфология, примеси, окисление

DOI: 10.31857/S0132665122030027

ВВЕДЕНИЕ

Экстремальные условия эксплуатации современных конструкционных материалов требуют от них выдающихся механических и термических свойств. Сочетание высокой твердости, модуля упругости, теплопроводности ставит алмаз среди известных в технике материалов на первое место. Однако изготовление изделий из алмаза имеет низкую технологичность, обусловленную трудностью обработки алмазных кристаллов, а высокая цена и небольшие размеры дополнительно ограничивают область применения таких изделий.

Для оптимизации этих противоречивых ограничений изучены многочисленные методы получения алмазосодержащих композитов. Необходимость высоких температур и, как следствие, термодинамической метастабильности алмаза, высоких давлений при спекании алмазосодержащих композитов методом горячего прессования, сужает возможности этого процесса [1, 2]. Перспективным приемом, позволяющим консолидировать алмазные зерна в габаритные изделия сложной формы, является метод инфильтрации пористой алмазной заготовки расплавленным кремнием [3]. Любые приемы спекания пористых дисперсных систем сталкиваются с проблемой наличия в них сорбированного воздуха. Сопутствующим процессом при спекании алмазных композиций может быть окисление порошков алмаза.

Впервые наиболее полно окисление алмаза было исследовано при его нагревании в вакуумной камере при парциальном давлении кислорода 533 Па Эвансом и Фалом [4]. Они обнаружили образование аморфного углерода и графита на поверхности алмаза при температуре нагревания выше 500°С. Авторы установили, что кислород является катализатором процесса перехода метастабильного алмаза при данных условиях температуры (*T*) и давлении (*P*) в термодинамически стабильный графит с последующим образованием CO и CO_2. В работах [5, 6] по исследованию взаимодействия алмазов с металлами показано, что химически активные к углероду металлы также являются катализаторами графитизации алмазов.

Исследование кинетики окисления синтетических алмазов марок АСО и АСМ различного гранулометрического состава от 2–3 до 200–250 мкм в работе [7] показало, что стойкость к окислению на воздухе в значительной степени снижается при уменьшении размера частиц. Но наиболее подробно кинетика окисления алмазных порошков от зернистости 250/200 (рис. 1*в*) к меньшим зернистостям 28/20 мкм (рис. 1*б*) и 3/2 мкм (рис. 1*а*) приведена авторами работы [8]. Для удобства мы представили их в виде кинетических кривых (рис. 1). Можно наблюдать, что более мелкодисперсные порошки окисляются с большей скорость, чем крупные зернистости. На основании представленных термограмм, авторы отмечают [8], что температура начала окисления зернистости 3/2 мкм равна 500°С, максимум скорости окисления при 600°С. Можно отметить, что зерна размером 3/2 мкм при температуре 500°С имеют степень окисления до 6.6%. Крупные зернистости начинают окисляться при больших температурах от 510°С для АСМ 28/20 мкм до 630°С для АС32 250/200 мкм. Соответственно сдвигаются и температуры “максимального развития окисления” от 680°С (для 28/20) до 880°С (для 250/200).

Энергия активации реакции окисления алмазного порошка также зависит от диаметра частиц – для АСМ 0.3/0 *E*акт = 19.2 кДж/моль, а для АСМ 14/10 *E*акт = 158 кДж/моль [9]. Для более мелких частиц процесс идет в диффузионной области, а для более крупных – переходит в кинетическую. Исследование окисления алмазов статического синтеза методами дифференциального термического анализа ДТА [10] и масс-спектрометрии [11] показало, что окисление начинается уже при 773 К и достигает максимальной скорости при 1073–1173 К [11]. Потеря массы при 1673 К за 2 ч составляет 63.3%, а при нагревании в токе воздуха 80 л/ч при 1323 К образец полностью окисляется [10].

Исследование взрывных алмазов АВ так же показало, что скорость окисления зависит от зернистости порошков, особенно при низких температурах [12]. Было замечено, что микропорошки из этих алмазов обладают более высокой окисляемостью, чем порошки из алмазов того же гранулометрического состава, полученные при статических давлениях. Расчеты, полученные методом ДТА, дали значения кажущейся энергии активации *E*a = 257 кДж/моль, lgA = 5.73 [13] на основании которых можно предположить, что окисление взрывных алмазов идет в кинетической области (т.е. ограничено скоростью химического взаимодействия).

Для практического применения алмазных порошков и композитов на их основе не менее важно знать, как влияет на стойкость к окислению не только дисперсность алмазных зерен, но и их габитус и наличие характерных примесей. Мало изучено влияние морфологии алмазных порошков на процесс их окисления.

Цель нашей работы – исследование окисления алмаза при нагревании его в воздушной среде при атмосферном давлении.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сложность выбора исходных материалов для изготовления алмазосодержащего композита связана с тем, что отечественные фирмы-поставщики алмазных порошков в большинстве случаев не являются их производителями, а порошки маркируют в со-

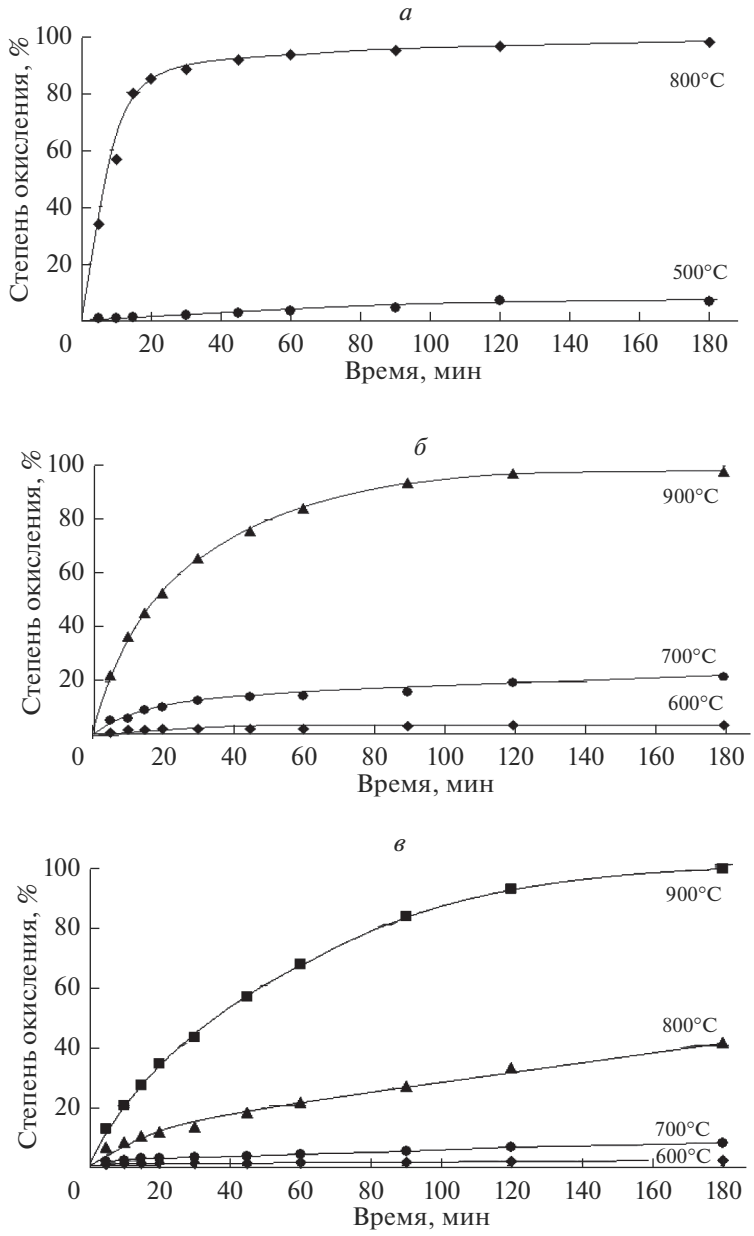


Рис. 1. Степень окисления алмазов различных марок по данным [8]: АСМ 3/2 (*а*), АСМ 28/20 (*б*), АС32 250/200 (*в*).

ответствии с ГОСТ 9206-80 “Порошки алмазные. Технические условия” (без данных о производителе и торговой марке). В результате порошки с одинаковой маркировкой могут существенно отличаться по свойствам. Нами использованы алмазные порошки, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Исследуемые алмазные порошки

Марка	Зернистость, мкм	Цвет	Поставщик
АСМ	3/1	Светло-серый	Intech-diamond
АСМ	3/2	Темно-серый	Веневский завод алмазного инструмента
АСМ	7/5	Темно-серый	
АСМ	14/10	Темно-серый	
АСМ	28/20	Темно-серый	
АСМ	28/20	Светло-серый	Intech-diamond
АСМ	50/40	Черный	ФГБНУ ТИСНУМ
АС6	100/80	Черный	
АС160	250/200	Желто-зеленый	Intech-diamond
MBD12	250/215	Желтый	ZheCheng HongXiang Superhard Material Co., Ltd. (Китай)

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфология порошков изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SBH.

Состав примесей в алмазных порошках различных производителей и зернистостей определяли в два этапа: определение несгораемого остатка после окисления навески образца на воздухе при температуре 1300°С на установке комплексного термического анализа STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH. Анализ элементного состава золы проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SBH с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) AZtec X – Act.

На дифрактометре Rigaku Smartlab 3 методом полнопрофильного анализа изучены следующие характеристики кристаллической решетки исследуемых порошков из синтетических алмазов: параметр элементарной ячейки “a”, величина микронапряжений $\Delta a/a$ и размер областей когерентного рассеивания L.

Термогравиметрические исследования алмазных порошков были выполнены на установке комплексного термического анализа STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “ТГ + ДСК”. Образцы, взвешенные с точностью до ±0.01 мг, помещали в открытые алундовые тигли и подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20°С в мин в потоке воздуха (50 см^3/мин) в интервале от 40 до 1490°С. Продукты разложения анализировали с помощью соединенного с печью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C той же фирмы, при этом анализировали все массы в интервале от 1 до 121 массо-зарядных единиц в виде записи соответствующего ионного тока (кривая IC). При анализе производили одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески (кривая ДСК) и изменений энтальпии, сопровождающих термические трансформации, в микроваттах на миллиграмм (кривая ДСК).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология алмазных порошков. Морфология порошков приведена на рис. 2–5. Порошки производства Веневского завода алмазного инструмента представлены агломератами, сростками и монокристальными зернами осколочной формы, не имеющими четкой огранки, цвет – от темно-серого для мелких зернистостей до черного у крупных зернистостей. Грани шероховатые. Такие алмазные микропорошки – это ма-

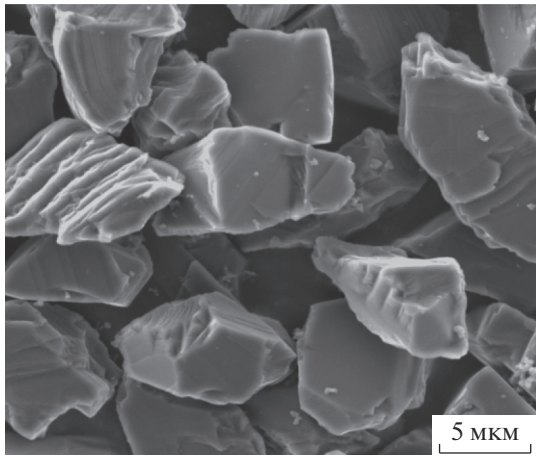


Рис. 2. СЭМ фото порошка АСМ 10/7.

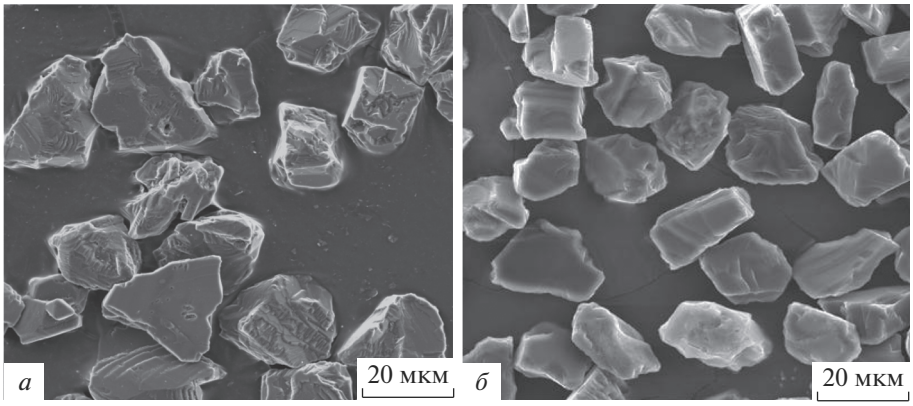


Рис. 3. СЭМ фото порошков 28/20 мкм марки АСМ (темный) (*а*), марки АСМ (светлый) (*б*).

териал, полученный отсевом мелких фракций из общего объема синтезированных алмазов методом высоких давлений и температур (HPHT).

Микропорошок АСМ зернистости 28/20 мкм фирмы Интекс – это преимущественно монокристаллические зерна, не имеющие определенной огранки (рис. 3*б*). Светло серый цвет порошков говорит о том, что они выращены в иной ростовой среде, по сравнению с порошками Веневского завода.

Марка MBD12 представлена исключительно хорошо ограненными кристаллами золотистого цвета преимущественно с гранями куба {100}, октаэдра {111} и небольшими гранями ромбододекаэдра {110} (рис. 5*б*). Доля агрегатов не более 2%. Порошок марки AC160 представляет собой темные желто-зеленые изометрические (коэффициент формы 1–1.1) зерна размером 250/215 мкм. Доля монокристаллов не более 65%, в т. ч. с правильной огранкой, как у MBD12, только 15%. Доля сростков до 20%, доля агрегатов (рис. 5*а*) до 15%. В ограненных монокристаллах преобладают грани октаэдра {111} и куба {100}, встречаются грани ромбододекаэдра {110}.

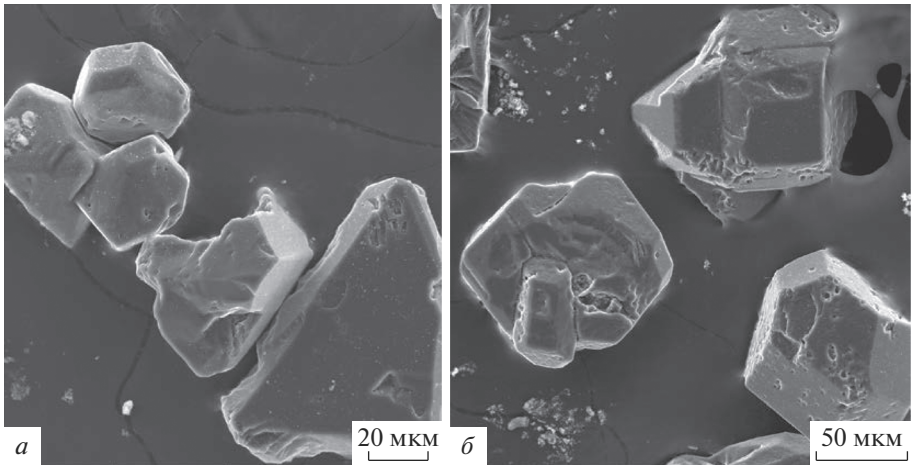


Рис. 4. СЭМ фото порошков АСМ 50/40 мкм (*а*), АС6 100/80 мкм (*б*).

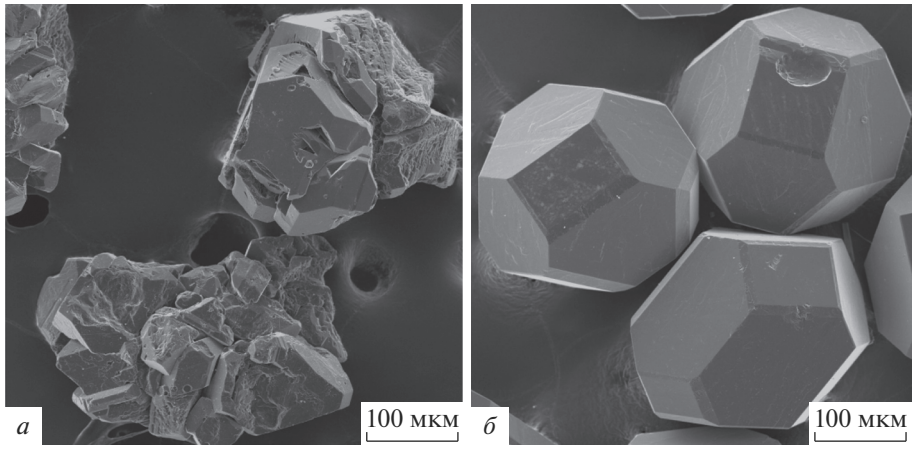


Рис. 5. СЭМ фото алмазных зерен марки АС160 (*а*), марки MBD12 (*б*).

Примеси в порошках алмаза. ГОСТ 9206-80 “Порошки алмазные. Технические условия” регламентирует содержание примесей только для микропорошков. Сущность метода заключается в сжигании навески микропорошка и определение масс до и после сжигания. Определяют суммарное количество несгораемых примесей без дифференциации их по элементам. В алмазных зернах крупнее 60 мкм проверка на содержание таких примесей в объеме зерен не предусмотрена. Такой подход объясняется чрезвычайно малым содержанием примесей в зернах. В микропорошках количество несгораемых примесей не превышает 2%. Однако, такие микропримеси могут оказывать существенное влияние на свойства материала.

В настоящей работе определен состав примесей в алмазных порошках различных производителей и зернистостей (табл. 2).

Обнаруженные примесные металлы можно разделить на две группы: примеси, попадающие в алмазы из контейнера, снаряженного для синтеза алмазов и помещенного

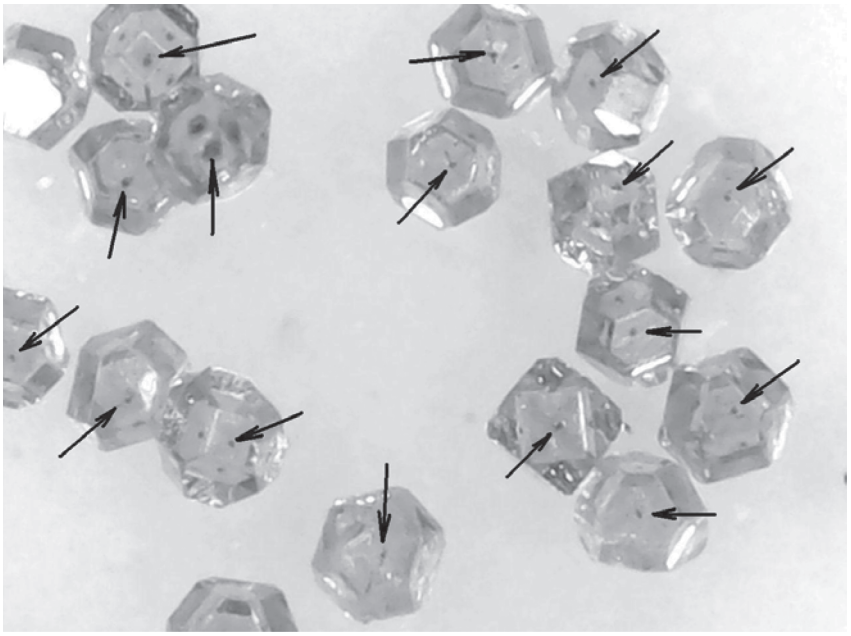


Рис. 6. Зерно алмаза 250/215 мкм марки MBD12, стрелками показаны следы зародышей кристаллов.

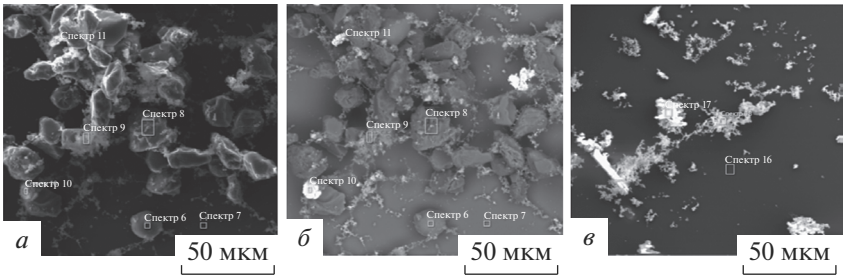


Рис. 7. СЭМ фото золы после сгорания алмазных порошков АСМ 28/20: “светлый” во вторичных электронах (*а*), “светлый” в отраженных электронах (*б*), “темный” во вторичных электронах (*в*).

в аппарат высокого давления (АВД). Это: кальций, натрий, калий, которые являются составляющими материала контейнера. Эти примеси располагаются не в кристаллах алмаза, они присутствуют в виде отдельной фазы или заключены между зернами агрегатов. Примеси, захваченные кристаллами из расплава ростовой среды. Эти примеси являются “визитной карточкой” технологии HPHT. Наиболее распространенной средой для кристаллизации алмаза служит раствор углерода в металлах группы железа – Fe, Ni, Co.

Анализ металлов, обнаруженных в исследованных порошках, свидетельствует о том, что они были произведены по различным технологиям. Алмазные порошки и микропорошки Веневского завода алмазного инструмента выращены путем растворения графита в расплаве Ni–Mn.

Таблица 2. Содержание примесей в алмазных порошках

Марка алмаза	Несгораемый остаток, вес. %	Содержание элементов в золе, вес. %										
		Ca	Na	K	Fe	Ni	Mn	Al	Cr	Zr	Nb	Ta
АСМ 28/20 темный	0.46	1.4			1.0	35.3	39.0	0.2				
АСМ 28/20 светлый	0.05	0.4	2.6	7.3	0.9	0.6	0.2	9.2	0.3	1.9	1.8	Отдельные частицы оксида тантала
АСМ 50/40	0.38	1.3			1.0	33.3	36.1	0.3				
АС6 100/80	Не опред.	1.8	1.4	0.3	1.2	35.5	39.3	0.2	0.5			
АС160 250/200	1.19				48.3	16.6			1.0			
MBD12 250/215	0.71	0.3			38.7	16.8	1.2	0.8	1.1			

Большое содержание в золе порошка АСМ 28/20 производителя “Intech-diamond” таких металлов как Al, K и практически отсутствие Fe, Ni, Mn говорит о том, что средой кристаллизации служил расплав солей щелочных и щелочноземельных металлов. Видно, что зола более легкоплавкая, чем зола от порошков, выращенных из металлических расплавов (рис. 7), что привело к образованию крупных оплавленных сферических частиц. В золе присутствуют металлы Zr, Nb не характерные для среды кристаллизации синтетических алмазов. Необычна локализация Ta – металл содержится в отдельных частицах (ярко белые частицы на рис. 7*б*), содержащие 66.8% тантала и 23.6% кислорода.

Монокристаллы размеров более 200 мкм обеих марок выращены из раствора углерода в металлическом расплаве Fe–Ni. После выгорания углеродной матрицы на рис. 8 хорошо видно, что частицы примесного металла в алмазных порошках MBD12 250/215 были сосредоточены компактно (вероятно, в области затравочного кристалла), а в алмазных порошках марки АС160 примеси были распределены во всем объеме.

Характеристики кристаллической решетки исследуемых порошков. Результаты исследования алмазов методом полнопрофильного анализа, полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Smartlab 3, подтвердили высокую чистоту всех изученных ал-

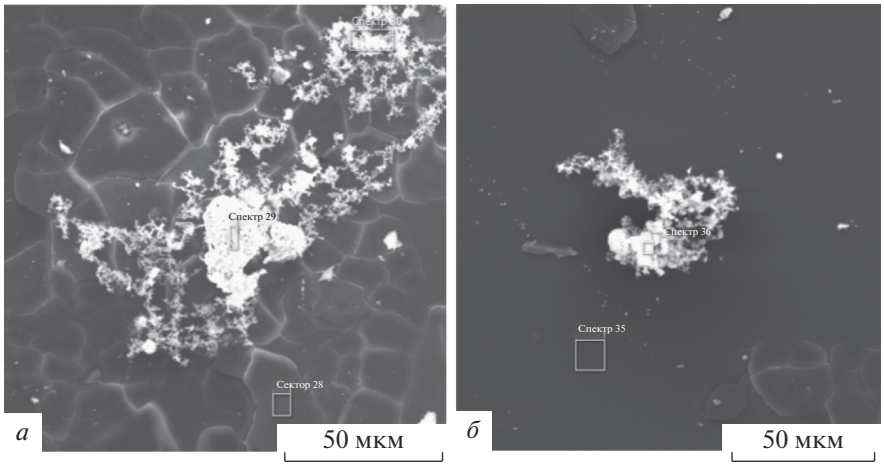


Рис. 8. СЭМ фото золы после сгорания алмазных кристаллов: АС160 250/200 (*а*), MBD12 250/215 (*б*).

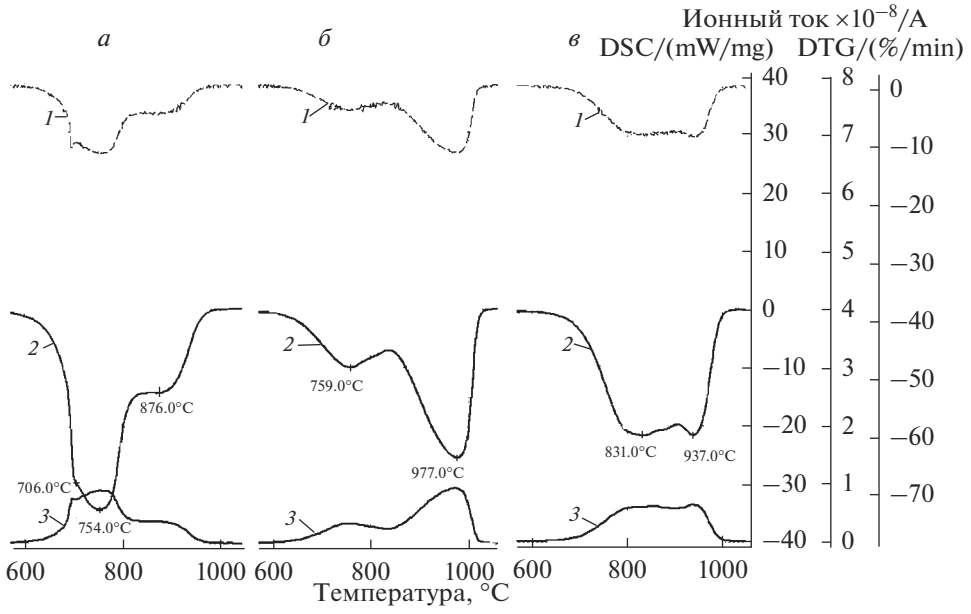


Рис. 9. Окисление алмазных порошков АСМ различной зернистости: 7/5 мкм (*а*), 14/10 мкм (*б*), 28/20 мкм (темный) (*в*). *1* – кривая ДТГ, *2* – кривая ДСК, *3* – ионный ток CO_2.

мазных порошков. На дифрактограммах присутствовали только пики, принадлежащие алмазу, примесных фаз не обнаружено. Следовательно, содержание примесей в этих кристаллах незначительно и практически не влияет на появление неалмазного углерода на поверхности алмаза при нагревании на воздухе.

Параметр элементарной ячейки "*a*", величина микронапряжений $\Delta a/a$ и размер областей когерентного рассеивания L представлены в табл. 3. Полученные результаты хорошо согласуются с данными о примесях в кристаллах алмаза. Повышенное значение параметра элементарной ячейки порошков, выращенных из металлических расплавов, может быть связано с внедрением металлов катализаторов в кристаллическую решетку в процессе синтеза алмазов методом HPHT. Значительные размеры ОКР и небольшие микронапряжения в зернах 250/200 мкм говорят о достаточном совершенстве кристаллов.

Термогравиметрические исследования алмазных порошков. Полученные в результате термогравиметрического исследования алмазных порошков кривые (ионный ток, изменения массы образца (кривая ДТГ) и изменения энтальпии (кривая ДСК)) приведены на рис. 9–12.

Эксперименты показали, что при нагревании порошков алмаза, выращенных из раствора углерода в металлическом расплаве Ni–Mn (Веневского завода алмазного инструмента), до температуры 1490°C наблюдается несколько экзотермических эффектов (рис. 9, 10) положение максимумов которых приведено в табл. 4. Температуры начала окисления тонких микропорошков, всех изученных зернистостей, примерно одинаковая до 504–526°C. У алмазных порошков зернистостью 50/40 и 100/80 температура начала окисления снижается, что можно объяснить их более дефектной структурой. При этом наиболее выраженный эффект, наоборот, смещается в сторону большей температуры 1029–1046°C (рис. 11).

Таблица 3. Характеристики кристаллической решетки исследуемых алмазных порошков

Образец	Зернистость, мкм	“*a*”, нм	$\Delta a/a$	*L*, нм
АСМ темный	3/2	0.35659	0.012	22
АСМ	7/5	0.35645	0.002	31
АСМ	14/10	0.35643	0.007	36
АСМ темный	28/20	0.35642	0.003	24
АСМ светлый	28/20	0.35600	–0.001	40
АСМ	50/40	0.35643	0.032	27
АС6	100/80	0.35707	–0.0045	34
АС160	250/200	0.35702	0.0006	700
MBD12	250/200	0.35702	–0.0001	более 900

Окисление светлого микропорошка зернистости 28/20, принципиально отличается от процесса в предыдущих материалах. Имеется один выраженный максимум на кривой DSC при температуре 1008°C (рис. 11).

Крупные монокристальные зерна 200–250 мкм окисляются труднее, имеют более высокую температуру начала процесса 670–680°C, а максимум скорости окисления

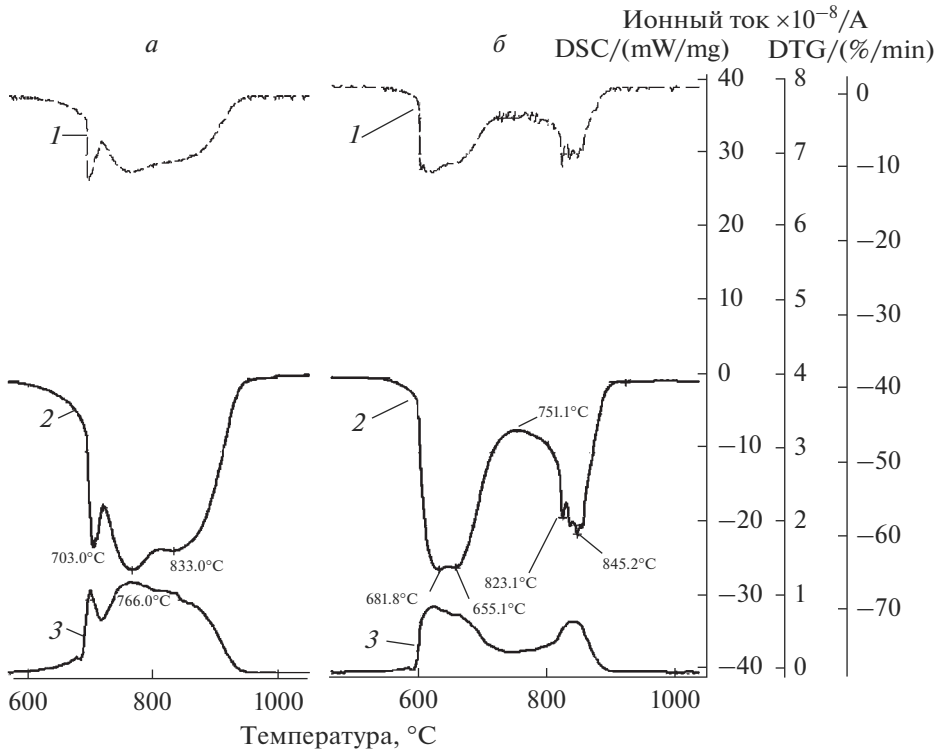


Рис. 10. Окисление алмазных порошков различных марок: АСМ 3/2 темный (*а*), АСМ 3/1 светлый (*б*). *1* – кривая ДТГ, *2* – кривая ДСК, *3* – ионный ток CO_2.

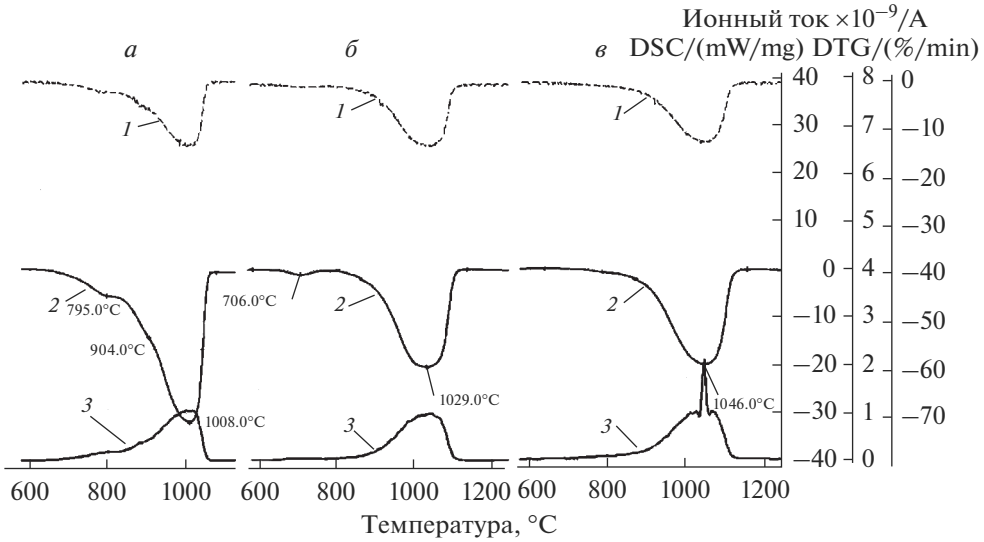


Рис. 11. Окисление алмазных порошков различных марок и зернистости: АСМ 28/20 мкм (светлый) (*а*), АСМ 50/40 мкм (*б*), АС6 100/80 мкм (*в*). *1* – кривая ДТГ, *2* – кривая ДСК, *3* – ионный ток CO_2.

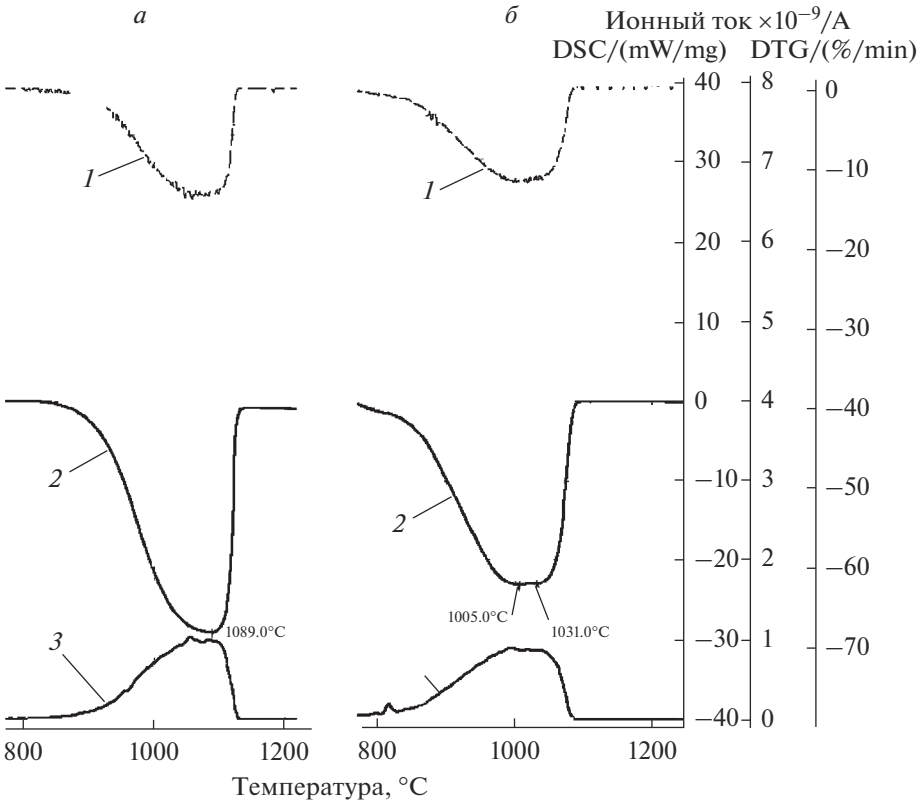


Рис. 12. Окисление алмазных порошков различных марок: ACM160 (*а*), MBD12 (*б*). *1* – кривая ДТГ, *2* – кривая ДСК, *3* – ионный ток CO_2.

Таблица 4. Экзотермические эффекты при окислении углеродных материалов

№	Материал	Температура окисления, °C						Убыль массы, %	Тепловой эффект, Дж/г
		начало	максимумы эффектов						
1	АСМ 3/1 светлый	463	632	655	823	845		97.82	12988
2	АСМ 3/2 темный	504	703	766	833			100	15267
3	АСМ 7/5	504	706	754		876		99.51	17251
4	АСМ 14/10	526		759			977	100	13331
5	АСМ 28/20 темный	574			833		937	99.56	14810
6	АСМ 50/40	380	706				1029	99.62	9480
7	АС6 100/80	499		784			1046	100	9312
8	АСМ 28/20 светлый	532			795	904	1008	99.95	
9	MBD12 250/215	684					1089	99.29	12693
10	АС160 250/200	673				1005	1031	98.81	11748

сдвинут до 1090°C. Более качественные порошки марки MBD12 устойчивее, чем порошки АС160 (рис. 12).

Обобщая результаты комплексного термического анализа поведения алмазных порошков при окислении, следует отметить, что характер поведения материалов при нагревании сильно отличается для алмазных порошков различных зернистостей и производителей. Наблюдается существенное отличие между различными марками алмазных порошков при одинаковой зернистости. В табл. 5 представлены результаты комплексного исследования пяти марок синтетических алмазов, выполненные в данной работе.

Анализ полученных комплексных результатов показал, что одним из основных факторов, влияющих на поведение алмаза при его окислении на воздухе, является метод получения, т.е. доля и природа присутствующих в порошках примесей, а также размер зерен и их морфология.

В работе обнаружен сложный многоступенчатый характер процесса окисления, который пока трудно объяснить. Авторы [14] отмечали присоединение к поверхности алмаза кислородных групп с образование поверхностных окислов. В продолжение этих исследований была определена энергия активации хемосорбции и показано ее линейное увеличение от степени заполнения поверхности кислородом, предполагается, что фиксация кислорода происходит только на поверхности {111} [15].

Изучение окисления синтетических алмазов, осажденных из газовой фазы, показало, что окисление начинается при 873 K, а при 1123 K происходит изменение механизма процесса и наряду с окислением наблюдается и графитизация алмаза [16]. Известно, что графитизацию алмаза катализируют химически активные к углероду примеси или покрытия [5, 6, 17]. Например, в работе [18] показано, что скорость окисления алмазов, синтезированных на основе железо-никель выше, чем скорость окисления алмазов, синтезированных на основе никель-марганца. На влияние примесей при окислении алмаза указывают авторы [19]. Процесс окисления алмазных поликристаллов АРК4 и влияние на него состава сплава-катализатора изучали в работе [20], где так же подтверждено влияние примесей.

Наличие граней куба у зерен порошка марки MBD12 способствует повышению температуры начала окисления, так как химическая стойкость [100] выше, чем у граней октаэдра [111]. Поэтому по сравнению с остальными порошками порошки марки

Таблица 5. Влияние основных характеристик алмазных порошков различных марок на процесс их окисления на воздухе

Марка алмаза	Несгораемый остаток, мас. %	*T* начала окисления, °C	*L*, нм	$\Delta a/a$	Содержание элементов в золе, мас. %				
					Fe	Ni	Mn	Al, Cr, Zr, Nb	Ta
АСМ 28/20 темный	0.46	574	24	0.003	1.0	35.3	39.0	Al 0.2	
АСМ 28/20 светлый	0.05	532	40	–0.001	0.9	0.6	0.2	Al 9.2 Cr 0.3 Zr 1.9 Nb 1.8	Отдельные частицы оксида тантала
АС6 100/80	Не определено	499	34	–0.0045	1.2	35.5	39.3	Al 0.2 Cr 0.5	
АС160 250/200	1.19	673	700	0.0006	48.3	16.6		Cr 1.0	
MBD12 250/215	0.71	684	Более 900	–0.0001	38.7	16.8	1.2	Al 0.8	

MBD12 имеют преимущество в процессе нагревания на воздухе, проявляющееся в самой высокой температуре начала окисления из всех исследованных порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окисление синтетических алмазов зависит от температуры нагревания, давления кислорода в системе, примесей металлов в алмазах и морфологии кристаллов.

Наблюдается существенное отличие между различными марками алмазных порошков при одинаковой зернистости.

Комплексное исследование характеристик порошков из синтетических алмазов свидетельствует об определяющем влиянии примесей на процесс окисления алмазных порошков.

Определены температуры начала окисления алмазных порошков различных марок: минимальная – 499, максимальная – 684°C. Определены две группы примесных металлов в исследуемых алмазных порошках: попадающие в алмаз из материала реакционной ячейки, находящейся в аппарате высокого давления, в котором происходит синтез алмаза, – Ca, K, Na, они присутствуют в виде отдельной фазы или заключены между зернами агрегатов; захваченные кристаллом из ростовой среды: Fe, Co, Ni, Mn.

Наибольшим совершенством обладают порошки из синтетических алмазов марки MBD12 200/250. Они имеют максимальное значение температуры начала окисления на воздухе алмазных порошков, равное 684°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н.В. Новиков // Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
2. *Shevchenko V.Ya., Perevislov S.N.* Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russian J. Inorganic Chemistry. 2021. V.66. № 8. P. 1107–1114.
3. *Шевченко В.Я., Перевислов С.Н., Уголков В.Л.* Физико-химические процессы взаимодействия в системе углерод (алмаз) – кремний // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 257–272.
4. *Evans T., Phaal C.* The kinetics of the diamond-oxygen reaction // Conference on Carbon. 1961. V. 5. № 1. P. 147–153.

5. *Отопков П.П., Ножкина А.В., Васильева Л.А.* Влияние термообработки на физико-химические свойства алмазов. Физико-химические свойства алмазов // Тр. ВНИИАлмаз. М. 1974. С. 15–24.
6. *Nozhkina A.V., Laptev A., Ralchenko V., Bolshakov A., Khomich A., Komlenok M., Conte G.* Diamond surface graphitization by catalytic action of metal films for electric contacts // Diamond and carbon materials-2013" Riva Del Garda, Italy, 2–5 sept. 2013.
7. *Горбачев В.М.* Кинетика окисления синтетических алмазов различного гранулометрического состава // Сверхтвердые материалы. 1981. № 4. С. 16–18.
8. Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н.В. Новикова // Киев: Наукова думка, 1987. 192 с.
9. *Клевцур С.А, Лохов Ю.Н., Спасский М.Р., Евко Э.И.* Влияние дисперсности микропорошка алмаза на скорость его окисления // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1598–1602.
10. *Ogorodnik V.V., Pugach E.A., Postolova G.S.* Application of DTA-DTG-TG complex thermal analysis to study diamond oxidation processes // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 705–708.
11. *Kozeluha V., Drexler J., Havlicek J.* An evaluation of the heat stability of synthetic diamonds by means of mass spectrometer QMG 311 // High Pressures. High Temp. 1986. V. 18. № 3. P. 347–349.
12. *Пугач Э.А., Андреев В.Д., Огородник В.В., Лукаш В.А., Филипченко С.И.* Кинетика окисления алмазов АВ // Сверхтвердые материалы. 1980. № 4. С. 10–13.
13. *Бреусов О.Н., Волко В.М., Стрижкова И.Г., Таций В.Ф.* Применение ДТА для изучения кинетики окисления алмаза // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 837–841.
14. *Sappok R., Boehm H.P.* Chemie der oberflashe des diamanten-II. Bildung, eigenschaften und structur der oberflachenoxide // Carbon. 1968. V. 6. № 5. P. 573–588.
15. *Touhara H., Okino F.* Property control of carbon materials by fluorination // Carbon. 2000. V. 38. P. 241–267.
16. *Успенская К.С., Толмачев Ю.Н., Федосеев Д.В.* Окисление и графитизация алмаза при низких давлениях // Журн. физической химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 495–496.
17. *Ножкина А.В.* Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами // Сб. "Вячеслав Петрович Елютин" издательский дом "Руда и металлы". М.: МИСиС, 2005. С. 158–165.
18. *Ильницкая Г.Д., Исонкин А.М., Зайцева И.Н.* Влияние дисперсности алмазов, синтезированных в разных ростовых системах, на процесс их графитизации в воздушной среде // Прогресивні технології і системи машинобудування. 2013. Вип. 1(45)–2(46). С. 118–123.
19. *Елютин А.В., Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Манухин А.В.* Влияние металлической фазы в поликристалле алмаза на процесс его окисления // Доклады академии наук. 2000. Т. 375. № 4. С. 457–461.
20. *Лаптев А.И.* Процессы и технологии синтеза алмазных поликристаллических композиционных материалов на основе разработанных сплавов-катализаторов Ni–X (Mo, Cr, Ti, B): автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.16.06; М.: МИСиС, 2009. 49 с.

EDN: GXXFYV
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 307–324**

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2022 г.
Л. П. Мезенцева[1, *], А. В. Осипов[1], В. Л. Уголков[1], И. Ю. Кручинина[1, 2], П. И. Иванова[1], Т. В. Хамова[1], А. С. Любимцев[1]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

**e-mail: la_mez@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.
После доработки 28.01.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

Рассмотрен оригинальный подход к синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xAl(OH)_3$ для получения керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3. Золь-гель синтез проводили раздельно с использованием обратного осаждения компонентов. Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ. Керамические композиты с микротвердостью до 30–40 ГПа были получены путем предварительной термической обработки порошков и последующего ступенчатого спекания в интервале температур 1000–1600°C. Поверхность разрушения керамических образцов при различных температурах спекания исследованы с помощью электронной микроскопии. Керамические образцы демонстрировали низкую теплопроводность при различных температурах и открытую пористость (3–5%). Методом выщелачивания изучена химическая стабильность образца $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ в растворе смеси солей NaCl и Na_2SO_4. Полученный набор свойств керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 позволил предложить эти материалы в качестве тепловых барьеров роторов высокоскоростных турбогенераторов, а также в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, теплопроводность, микротвердость по Виккерсу, поверхность разрушения, химическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132665122030076

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных и прикладных задач на период до 2025 г. в рамках решения научной проблемы создания метода синтеза новых материалов и нанокомпозитов с "прорывным" уровнем свойств, позволяющим не менее чем на порядок повысить ресурс, надежность и безопасность изделий нового поколения в энергетике, машиностроении, космической, медицинской и других областях было создание и использование многокомпонентных сплавов, покрытий и металлических композитов с заданными свойствами для реализации энергоэффективных технологий производства и потребления энергии.

В настоящее время одним из направлений альтернативной энергетики является отказ от увеличения удельной мощности крупных агрегатов и повышение интереса к

установкам малой и средней мощности, разработка генераторов и двигателей специального назначения, способных работать напрямую с высокоскоростными турбинами без использования редуктора в широком диапазоне мощностей от десятков до сотен киловатт при скоростях вращения от 15000 до 90000 мин$^{-1}$.

Материалы, используемые в турбинах, должны быть легкими и прочными. Для получения приемлемой эффективности работы энергетическое оборудование должно эксплуатироваться при температурах 1200–1500°C без применения дополнительных систем охлаждения, что делает целесообразным использование керамических материалов.

Как было указано в [1], оксид-оксидные керамические композиты обладают большим потенциалом для использования в газовых турбинах благодаря их характеристикам, таким как высокая прочность и модуль упругости, устойчивость к окислению и т.д.

Авторы данной работы предлагают использовать композиты в качестве теплозащитных систем не только в турбинах, но и в электрогенераторах. В генераторе большая часть тепловых потерь производится обмоткой статора. Между статором и вращающимся ротором с постоянными магнитами имеется только тонкий воздушный зазор. В этом случае тепловые барьеры могут быть использованы для защиты постоянных магнитов от перегрева статора.

Турбогенератор отличается высокой эффективностью преобразования механической энергии в электрическую. Конструктивно генератор можно разделить на неподвижный статор с обмоткой и вращающийся ротор с постоянными магнитами. Потери в генерирующем оборудовании делятся на магнитные (потери в стали), электрические (тепловые), механические (потери трения о воздух). В турбогенераторах с постоянными магнитами, расположенными на вращающемся роторе, большая часть тепловых потерь производится сердечником и обмоткой статора. Материалы статора выдерживают высокие температуры: максимальная рабочая температура изоляции обмотки класса *F* составляет 155°C, окисление стального сердечника начинается примерно при 200°C. В то же время постоянные магниты, прикрепленные к ротору, могут иметь более низкую рабочую температуру, иногда не выше +80°C.

Наличие постоянного магнитного поля и отсутствие проводников на роторе приводит к пренебрежимо малому уровню потерь на роторе. Ротор может нагреваться фактически за счет тепловых потоков, которые поступают от статора, отделенного от ротора тонким воздушным зазором.

Для уменьшения нагрева ротора и защиты постоянных магнитов от температур, превышающих их рабочую температуру, можно использовать керамические тепловые барьеры на основе монацита типа $LaPO_4$ [2–4]. Толщина теплового барьера ограничена размером воздушного зазора. Для установки теплового барьера необходимо увеличить ширину воздушного зазора, что может снизить плотность магнитного потока и вызвать падение выходного напряжения. Поскольку ротор турбогенератора вращается с высокой скоростью, необходимо обеспечивать высокую механическую прочность теплового барьера.

Анализ механических свойств показал, что прочность керамических материалов достаточна для того, чтобы выдерживать центробежные растягивающие усилия. Схема моделирования режимов работы турбогенератора включала различные экстремальные условия эксплуатации. Статор нагревался в течение многих часов работы, затем частота вращения генератора становилась равна нулю и вентиляция воздушного зазора также обращалась в ноль. В модельном эксперименте рассчитано, что дополнительный немагнитный слой теплоизоляции 1 мм не будет препятствовать работе генератора. Слой изоляции толщиной 1 мм должен обеспечивать перепад температуры не менее 16°C (рис. 1). В этом случае температура постоянных магнитов будет находиться в интервале 80–100°C, что является приемлемым режимом работы для постоянных магнитов NdFeB, используемых в газовых турбинах.

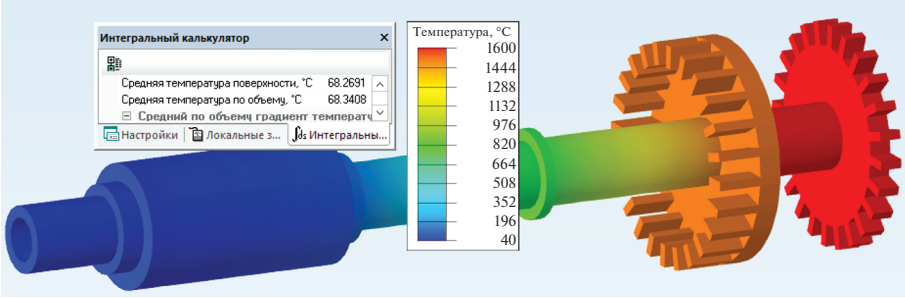


Рис. 1. Распределение температуры в вале турбины. Температура магнитов ротора электрогенератора составляет +68°C. Справа за колесом с лопастями расположена камера сгорания.

Одним из возможных теплоизоляцонных материалов могут быть керамические композиты на основе ортофосфата лантана с добавками оксида алюминия ($LaPO_4/Al_2O_3$), обладающие рядом ценных свойств – стойкостью к окислению, химической, термической и радиационной стойкостью, низкой теплопроводностью [5, 6]. С другой стороны, в некоторых публикациях рассматривались композиты на основе Al_2O_3 с добавками $LaPO_4$ для улучшения обрабатываемости материала на его основе.

Так, в [5] рассмотрены композиты на основе Al_2O_3 с добавками 5, 10, 20 и 40 мас. % $LaPO_4$. В этой работе фосфат лантана был получен золь-гель методом с использованием смеси раствора нитрата лантана и H_3PO_4 (85%) и дальнейшим осаждением путем добавления водного раствора аммиака. Полученный гексагональный порошок $LaPO_4{\cdot}0.5H_2O$ затем подвергали термической обработке при 700°C для последующего получения композитов. Для получения композитов $Al_2O_3/LaPO_4$ коммерческий порошок Al_2O_3 смешивали с прокаленным $LaPO_4$. Композитный порошок подвергали измельчению в водной среде для гомогенизации, сушили и затем спекали при 1500°C в течение 3 ч. После спекания композиты демонстрировали мелкозернистую микроструктуру, хорошую стойкость к тепловому удару и минимальные трещины. Никакого взаимодействия между компонентами не наблюдалось.

Композиты $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 ($x = 0$–1.0) были получены в [6] из смеси порошка $LaPO_4$ (тип монацита), полученного путем механохимической активации порошка $LaPO_4{\cdot}0.5H_2O$ (тип рабдофанита), и готового реактива Al_2O_3. Соответствующие смеси прессовали в таблетки, прокаливали при 500°C в течение 1 ч, а затем нагревали от 1400 до 1600°C в течение 3 ч на воздухе. Здесь также не наблюдалось взаимодействия между компонентами. Авторы отметили, что плотная керамика на основе $LaPO_4$ с Al_2O_3 ($x = 0$–0.7), спеченная при 1600°C, может быть обработана с использованием обычных рабочих инструментов из WC.

Для приготовления смесей Al_2O_3 и $LaPO_4$ (10, 20, 30, 40 мас. %) в [7] использовали готовый реактив Al_2O_3 и порошок $LaPO_4$, который был синтезирован путем растворения La_2O_3 в разбавленной фосфорной кислоте. Синтезированный в виде осадка порошок $LaPO_4$ промывали, сушили и прокаливали при 1000°C в течение 2 ч, а затем размалывали в шаровой мельнице вместе с порошком оксида алюминия для получения требуемых смесей. Эти смеси подвергали сухому прессованию, а затем горячему прессованию в графитовых пресс-формах в атмосфере азота при температуре 1450°C в течение 2 ч. Спекание осуществляли поэтапно от комнатной температуры до 1200°C, а затем до 1450°C по 2 ч на каждой стадии. Авторы отметили, что никакой реакции между

компонентами при спекании до 1450°C не происходило. В качестве наиболее важного преимущества отмечена превосходная обрабатываемость композитов $Al_2O_3/LaPO_4$. Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа показали, что фаза $LaPO_4$ располагается вдоль границ зерен Al_2O_3.

Работа [8] была посвящена изучению радиационных повреждений при облучении Au и Xe в многофазной керамике, состоящей из стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3) оксида циркония (ZrO_2), Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ и $LaPO_4$, где роль $MgAl_2O_4$ и $LaPO_4$ заключалась в стабилизации структуры при облучении. Было обнаружено, что $LaPO_4$ (тип монацита) не повреждается при облучении ксеноном, но облучение золотом, по-видимому, вызывает плавление $LaPO_4$, а затем перекристаллизацию.

Керамические композиты на основе $LaPO_4$ были предложены в качестве керамических матриц для отверждения и утилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).[1] Керамические матрицы были получены спеканием наноразмерных порошков состава $0.8LaPO_4–0.2Al_2O_3$, $0.8LaPO_4–0.2Y_2O_3$ и $0.8LaPO_4–0.2ZrO_2$ при различных температурах. Порошки-прекурсоры $0.8LaPO_4{\cdot}nH_2O–0.2Al(OH)_3$, $0.8LaPO_4{\cdot}nH_2O–0.2Y(OH)_3$ и $0.8LaPO_4{\cdot}nH_2O–0.2ZrO(OH)_2$ были синтезированы золь-гель методом, включающим раздельное и обратное осаждение (флокуляцию) компонентов. Керамические образцы были получены путем термической обработки порошков-прекурсоров при температуре 850°C и дальнейшего спекания в интервале температур 1000–1600°C. Композиты были предложены в качестве керамических матриц для захоронения высокоактивных отходов (ВАО). Эксперименты по выщелачиванию показали довольно хорошую стойкость керамических матриц в водных растворах NaCl и Na_2SO_4, имитирующих подземный рассол, характерный для предполагаемого места захоронения ВАО. Скорость выщелачивания (R) ионов La^{3+}, Al^{3+}, Y^{3+} и Zr^{4+} из керамических матриц оказалась низкой (значения R составляли $10^{-4}–10^{-10}$ г/(см^2 сут)).

Кроме того, керамика на основе Al_2O_3 с добавками $LaPO_4$ (10, 20, 30, 40 и 50 мас. %) была предложена в качестве биокерамики [9]. Для получения композитов $Al_2O_3–LaPO_4$ ортофосфат лантана ($LaPO_4$) синтезировали путем реакции между La_2O_3 и H_3PO_4, описанной в [10], а затем готовый реактив Al_2O_3 смешивали с $LaPO_4$ с помощью магнитной мешалки в течение 1 ч [9]. Полученные осадки высушивали, прессовали в таблетки и спекали при 1400, 1450, 1500, 1550 и 1600°C в течение 2 ч на каждом этапе. До этой температуры взаимодействия между компонентами не наблюдалось. Композитная керамика, спеченная при этих температурах, хорошо поддавалась механической обработке [9].

Ранее полученные результаты наших исследований показали, что керамические образцы на основе наноразмерных порошков $Ln'PO_4–Ln''PO_4(–H_2O)$ были термически и химически стабильны, обладали высокой микротвердостью (20–30 ГПа) и низкой открытой пористостью (0.1–0.2%) [11, 12]. Но прочность на изгиб для всех исследованных керамических образцов не превышала 30–32 МПа, что было значительно меньше значений, доступных в литературе (выше 100 МПа). Это может быть связано с анизотропным ростом зерен керамических образцов при повышении температуры термообработки и ее продолжительности, поскольку ортофосфаты редкоземельных элементов являются моноклинными (La–Dy) или тетрагональными (Ho–Lu, Y и Sc).

Исследования керамических композитов на основе моноклинного $LaPO_4$ с добавками Al_2O_3, направлены на улучшение физико-механических свойств керамики $LaPO_4$ специального назначения (керамические тепловые барьеры, керамические матрицы для захоронения ВАО и т.д.).

[1] Mezentseva L.P. et al. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45. № 6. P. 565–572.

В отличие от работ, перечисленных выше, подход в данной работе основан на золь-гель синтезе порошков-прекурсоров, который заключался в раздельном осаждении $LaPO_4 \cdot nH_2O$ и гидроксида алюминия в требуемой пропорции с использованием так называемого метода "обратного осаждения (или флокуляции)" для обоих компонентов и последующего поэтапного спекания порошков $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xAl(OH)_3$ для получения керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, где мольная доля $x = 0.0$, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7 и 1.0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили La_2O_3 (Ла-1 ТУ 48-194-81, 99.99%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (марки "чда", ≥98%), $NH_4H_2PO_4$ (марки "хч", 99.5%), азотная кислота (марки "хч", 70%), водный раствор аммиака (марки "хч", 25%) и дистиллированная вода.

Золь-гель процесс включал следующие реакции и был подобен процессам, подробно описанным в [13]:

$$La_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2La(NO_3)_3 + 3H_2O, \quad (1)$$

$$La(NO_3)_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow LaPO_4\downarrow + NH_4NO_3 + 2HNO_3, \quad (2)$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3 + 9H_2O. \quad (3)$$

Реакцию (1) проводили при ~90°C и постоянном перемешивании; HNO_3 разбавляли дистиллированной водой в отношении 1 : 1. Реакции (1, 2) и (3) проводили отдельно с использованием метода обратного осаждения (или флокуляции), т.е. водные растворы $La(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ по каплям добавляли в водные растворы осадителей ($NH_4H_2PO_4$ или NH_4OH). Затем коллоидный раствор $Al(OH)_3$ по каплям добавляли в коллоидный раствор $LaPO_4 \cdot nH_2O$ при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Полученную смесь осаждали добавлением NH_4OH для достижения pH ≈ 8, а образованный гель композита-прекурсора $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xAl(OH)_3$ оставляли созревать в течение 24 ч. Созревший осадок промывали, фильтровали, сушили при 110°C в течение 6 ч в сушильном шкафу с конвекцией воздуха и измельчали в вибромельнице (агат) для удаления агломератов и получения высокодисперсных порошков $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xAl(OH)_3$, где $x = 0.0$, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7 и 1.0.

Полученные порошки (некомпактированные) прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения $Al(OH)_3$ и в то же время для сохранения высокой дисперсности образующихся композиций $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3. После измельчения порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур 1000–1600°C на воздухе для получения керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056$ Å), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагревания – 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 150°C в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели

Брюнауэра–Эммета–Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVAWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Процесс спекания порошков, спрессованных в таблетки (5 × 0.8 мм) под давлением 8–10 МПа, изучали с помощью дилатометра DIL 402 C (NETZSCH) до 1500°C; скорость нагревания составляла 20°C/мин.

Открытую пористость керамических образцов измеряли гидростатическим методом, а распределение пористости в керамическом композите $0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$ оценивали с помощью рентгеновской компьютерной томографии (IMAGIX, North Star Imaging, Великобритания).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия), и DuraScan 10 G5 (EMCOTEST, Австрия).

Поверхность разрушения керамических образцов исследовали с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200 SEM (США) и атомно-силового микроскопа (NTEGRA, Россия).

Теплопроводность керамических образцов определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия) в интервале температур 25–250°C.

Химическую стабильность композитов в водном растворе смеси солей NaCl и Na_2SO_4 оценивали с помощью экспериментов по выщелачиванию. Концентрации ионов La^{3+} и Al^{3+} в контактном растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Измерения ICP-MS проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы порошков серии $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$xAl(OH)_3$, полученных описанным выше методом, показаны на рис. 2. Они демонстрируют наличие гексагонального $LaPO_4{\cdot}nH_2O$ при температуре синтеза (комнатной температуре) для $x = 0.0$–0.7 (рис. 2, *1–4*) с уширенными рефлексами и хорошо кристаллизованного моноклинного $Al(OH)_3$ (рис. 2, *5*). Следует отметить, что рефлексы $Al(OH)_3$ не наблюдаются в представленных рентгеновских дифрактограммах (рис. 2, *1–4*) из-за его высокой дисперсности в порошкообразных композициях (в отличие от индивидуального $Al(OH)_3$ (*5*)), что подтверждается их высокой удельной поверхностью (табл. 1). Этот результат отличается от представленного в [14], где аморфный $Al(OH)_3$ был получен золь-гель методом с использованием $Al(NO_3)_3$ и NH_4OH, но при этом удельная поверхность 60 и 85 $м^2/г$ (pH = 7) при температуре синтеза 50°C близка нашим данным (76.6 $м^2/г$). Что касается удельной поверхности наноразмерного порошка $LaPO_4{\cdot}nH_2O$, то ее значение можно сравнить с 76 $м^2/г$, приведенным в [15] для гексагонального $LaPO_4{\cdot}nH_2O$, полученного измельчением смеси $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ и Na_2HPO_4 в течение 3 ч в планетарной шаровой мельнице; ~78.4 $м^2/г$ [16], полученного реакцией между $LaCl_3{\cdot}7H_2O$ и разбавленной H_3PO_4 или $(NH_4)_2HPO_4$, описанной в [17]; или 78 $м^2/г$ для гексагонального $LaPO_4{\cdot}nH_2O$, полученного добавлением La_2O_3 в водный раствор H_3PO_4 и дальнейшим нагреванием смеси при 150°C в течение 3 ч [18].

Кривые ДСК/ТГ некоторых композиций $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$xAl(OH)_3$, представленные на рис. 3, демонстрируют сложный эндотермический эффект в широком ин-

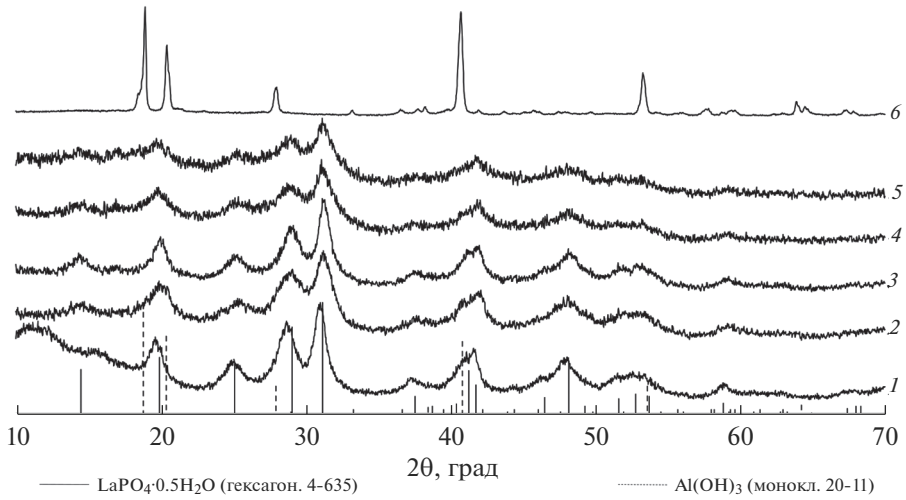


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков-прекурсоров $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$xAl(OH)_3$, где x = 0.0 (*1*), 0.15 (*2*), 0.2 (*3*), 0.5 (*4*), 0.7 (*5*), 1.0 (*6*), и штрих-диаграммы $LaPO_4{\cdot}nH_2O$ и $Al(OH)_3$ из базы данных ICDD-PDF.

тервале температур до 600°C, связанный с процессом дегидратации компонентов и разложением $Al(OH)_3$. Индивидуальный хорошо кристаллизованный $Al(OH)_3$ (рис. 2, *5*) теряет воду и OH-группы до 400°C; этот процесс сопровождается аморфизацией продукта. Затем удаляются остатки OH-групп до ~800°C, при этом постепенно образуется Al_2O_3 (рис. 3*б*). Начало кристаллизации образующегося высокодисперсного Al_2O_3 (рис. 4, *4*) можно наблюдать в виде экзотермического эффекта выше 1263°C (рис. 3*б*). Вид кривых ДСК/ТГ вполне совпадает с результатами термического анализа $Al(OH)_3$, представленными в [19]. В композициях эти процессы происходили при более низких температурах: кристаллизация оксида алюминия в высокодисперсных порошках наблюдалась при 976°C для $0.8LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$0.2Al(OH)_3$, при 975°C для $0.5LaPO_4{\cdot}nH_2O$–

Таблица 1. Площадь удельной поверхности наноразмерных порошков, полученных золь-гель синтезом и дальнейшим прокаливанием при 850°C (2 ч)

Образец	Условия получения	Удельная поверхность, $м^2/г$
$LaPO_4{\cdot}nH_2O$, гексагон.	Золь-гель	82.0 ± 1.5
$LaPO_4$, монокл.	850°C, 2 ч	51.1 ± 1.5
$0.8LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$0.2Al(OH)_3$	Золь-гель	197.6 ± 3.9
$0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$	850°C, 2 ч	77.6 ± 1.6
$0.5LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$0.5Al(OH)_3$	Золь-гель	130.1 ± 2.6
$0.5LaPO_4$–$0.5Al_2O_3$	850°C, 2 ч	85.7 ± 1.7
$0.3LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$0.7Al(OH)_3$	Золь-гель	142.1 ± 2.8
$0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$	850°C, 2 ч	84.4 ± 1.7
$Al(OH)_3$, монокл.	Золь-гель	76.6 ± 1.5
Al_2O_3, куб.	850°C, 2 ч	115.6 ± 2.3

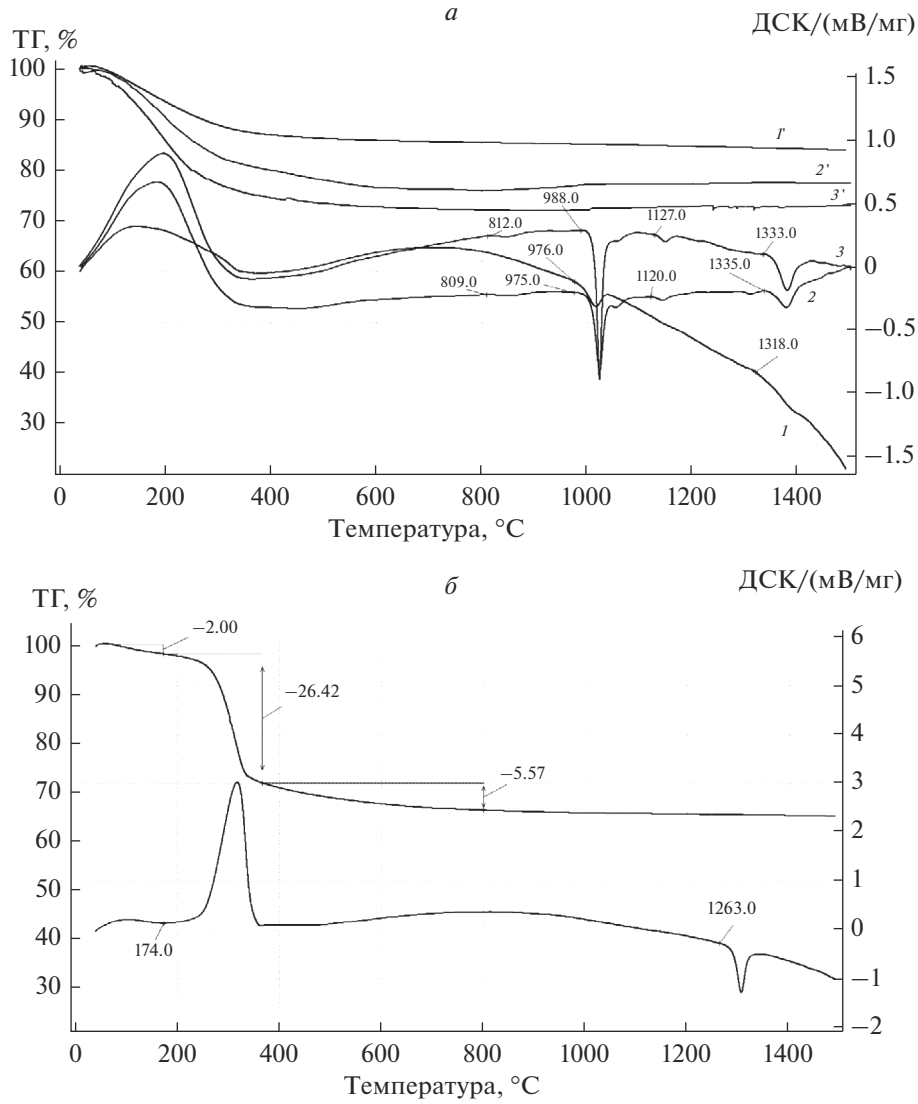


Рис. 3. Кривые ДСК порошков $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xAl(OH)_3$ для $x = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*) и соответствующие им кривые ТГ (*1'*, *2'*, *3'*) (*а*), кривые ДСК и ТГ порошка $Al(OH)_3$ (*б*).

$0.5Al(OH)_3$ и 988°С для $0.3LaPO_4 \cdot nH_2O$–$0.7Al(OH)_3$ (рис. 3*а*). Переход кубического оксида алюминия в ромбоэдрическую форму наблюдается, по-видимому, при 1335 и 1333°С для $0.5LaPO_4 \cdot nH_2O$–$0.5Al(OH)_3$ и $0.3LaPO_4 \cdot nH_2O$–$0.7Al(OH)_3$ соответственно.

Исходя из результатов ДСК/ТГ (рис. 3), полученные порошки-прекурсоры предварительно нагревали при 850°С в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения $Al(OH)_3$ при сохранении высокой дисперсности образующихся композиций $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3. Высокая удельная поверхность ряда порошков подтверждает это (табл. 1). Значение удельной поверхности для моноклинного $LaPO_4$ в этой

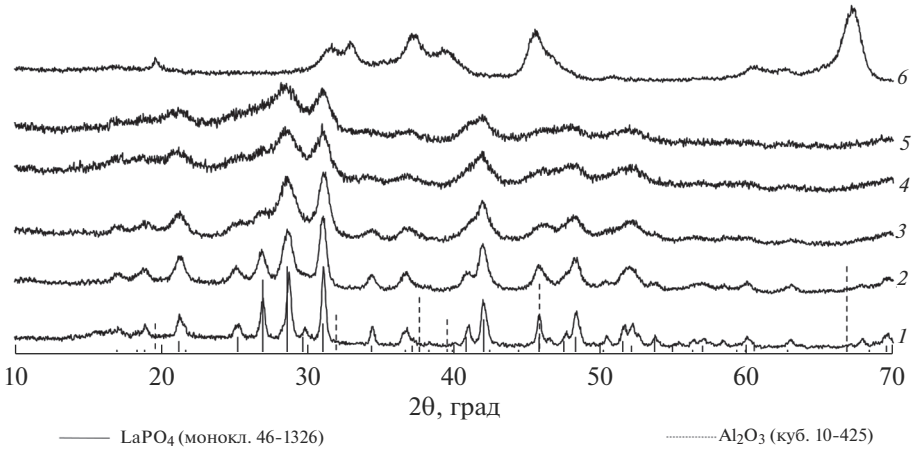


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 после прокаливания при 850°C (2 ч) для $x = 0.0$ (*1*), 0.15 (*2*), 0.2 (*3*), 0.5 (*4*), 0.7 (*5*), 1.0 (*6*), и штрих-диаграммы $LaPO_4$ и Al_2O_3 из базы данных ICDD-PDF.

таблице хорошо согласуется с величиной 59.6 м^2/г, приведенной для $LaPO_4$ после измельчения в шаровой мельнице [6]. Рефлексов кубического γ-Al_2O_3 в композициях еще не наблюдалось (рис. 4), что может быть связано с его высокой дисперсностью в композиционных смесях.

Прокаленные порошки после измельчения прессовали в таблетки и ступенчато спекали при 1000, 1200, 1300 (по 24 ч) и 1600°C (1 ч). Рентгеновские дифрактограммы образцов керамики $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 представлены на рис. 5*а*–*г*. При 1200°C индивидуальный Al_2O_3 перешел из кубической в ромбоэдрическую форму, и рефлексы ромбоэдрического α-Al_2O_3 наблюдаются для композитов с $x = 0.2$, 0.5 и 0.7 (рис. 5*б*). Это хорошо соответствует результатам ДСК, где начало экзотермического эффекта, связанного с кристаллизацией Al_2O_3, наблюдалось при 1263°C (рис. 3), и из-за его высокой дисперсности в композитах (табл. 1) он не был зафиксирован рентгеновской дифракцией до 1200°C (рис. 5*б*). При 1300°C рефлексы α-Al_2O_3 стали более узкими и интенсивными и могли наблюдаться дополнительно у образца при $x = 0.15$ (рис. 5*в*). Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, спеченных при 1600°C (1 ч) (рис. 5*г*), не отличаются от таковых после спекания при 1300°C (24 ч) (рис. 5*в*). Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в [20] о полиморфизме оксида алюминия. Взаимодействия между $LaPO_4$ и Al_2O_3 не наблюдалось до 1600°C.

Поверхность разрушения керамических образцов $LaPO_4$ и $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$, спеченных при различной температуре, представлена на рис. 6. Сравнение этих изображений показывает, что зерна $LaPO_4$ интенсивно росли с температурой (рис. 6*а*, *в*, *д*) и даже при 1600°C имели пористую микроструктуру (рис. 6*д*). Интенсивный рост зерен $LaPO_4$ был подтвержден изображениями атомно-силовой микроскопии (рис. 7). На этом рисунке представлены 3D и 2D изображения поверхности разрушения керамических образцов $LaPO_4$ после спекания при 1000 и 1300°C (24 ч). Добавление Al_2O_3 к $LaPO_4$ заметно улучшило микроструктуру керамических композитов, ингибируя рост

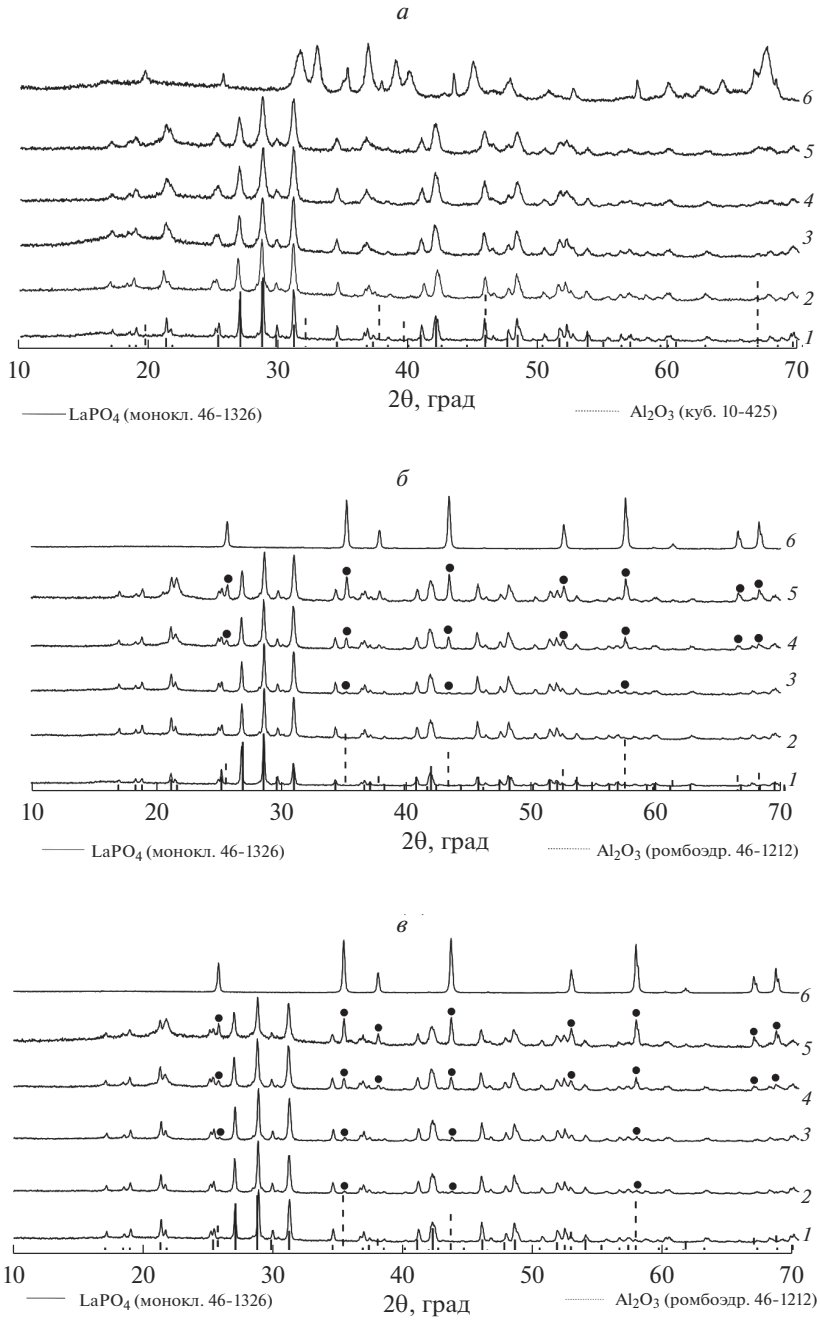


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 после спекания при температурах: 1000°C (24 ч) (*а*), 1200°C (24 ч) (*б*), 1300°C (24 ч) (*в*) и 1600°C (1 ч) (*г*) для $x = 0.0$ (*1*), 0.15 (*2*), 0.2 (*3*), 0.5 (*4*), 0.7 (*5*), 1.0 (*6*), и штрих-диаграммы $LaPO_4$ и Al_2O_3 из базы данных ICDD-PDF. • – ромбоэдрический α-Al_2O_3.

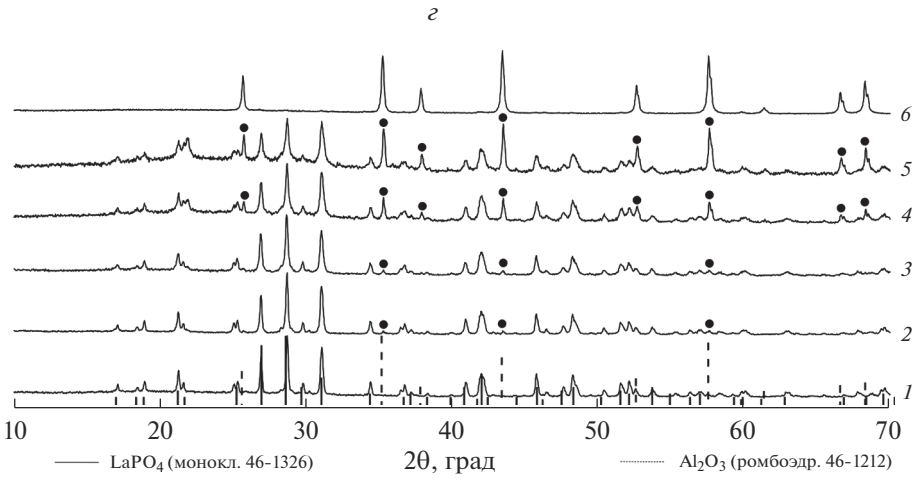


Рис. 5. Окончание.

зерен $LaPO_4$ и уменьшая пористость образцов (рис. 6*б*, *г*, *е*). Аналогичные результаты были получены для образцов керамики $LaPO_4$, $0.8LaPO_4$–$0.2Y_2O_3$ и $0.8LaPO_4$–$0.2ZrO_2$, спеченных при 1000 и 1300°C в течение 24 ч.

Следует отметить, что микроструктура керамического композита $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ (рис. 6*е*) очень похожа на представленную в [7] для композита 40 мас. % $LaPO_4/Al_2O_3$, где авторы подчеркнули принадлежность режима разрушения к трансгранулярному разрушению и предположили, что это может быть основной причиной того, что добавление $LaPO_4$ улучшило обрабатываемость керамики на основе Al_2O_3.

Микрофотографии спеченных при 1600°C в течение 2 ч образцов керамики $LaPO_4$, $Al_2O_3/LaPO_4$ (50 : 50 мас. %) и 70 : 30 мас. % были проиллюстрированы в [21]. Микрофотографии также показывают удлиненные зерна $LaPO_4$ и ингибирующее действие добавок Al_2O_3 на рост зерен $LaPO_4$. Что касается композита состава 70 : 30 мас. %, рассмотренного в [21], то керамический образец, полученный в нашей работе с аналогичным составом, выглядит более гладким, однородным (рис. 8*а*, *б*). Это может быть связано с очень низкой открытой пористостью керамического образца $0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$ (рис. 9), обусловленной высокой дисперсностью исходного порошка (рис. 2, *4* и рис. 4, *4*).

Рентгеновская компьютерная томография показала, что открытая пористость керамического образца $0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$ сосредоточена в основном по периферии образца (запрессованного в таблетку и спеченного при 1300°C), в то время как открытая пористость внутри образца была близка к нулю (рис. 9). Это, по-видимому, связано с технологией одноосного прессования порошка в таблетки перед спеканием. Таким образом, открытая пористость, оцениваемая гидростатическим методом, относится в большей степени к поверхностным слоям образцов, а усредненная величина колеблется от 3 до 5%.

Получены высокие значения микротвердости по Виккерсу образцов керамики после спекания при различных температурах (табл. 2), которые превышали данные, имеющиеся в литературе. Например, для $LaPO_4$ эти значения составляли <4 ГПа [5], 5.7 ГПа [22] или 4.86 ГПа [23]. Для композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 – 5.7 ($x = 0$), 8.1 ($x =$

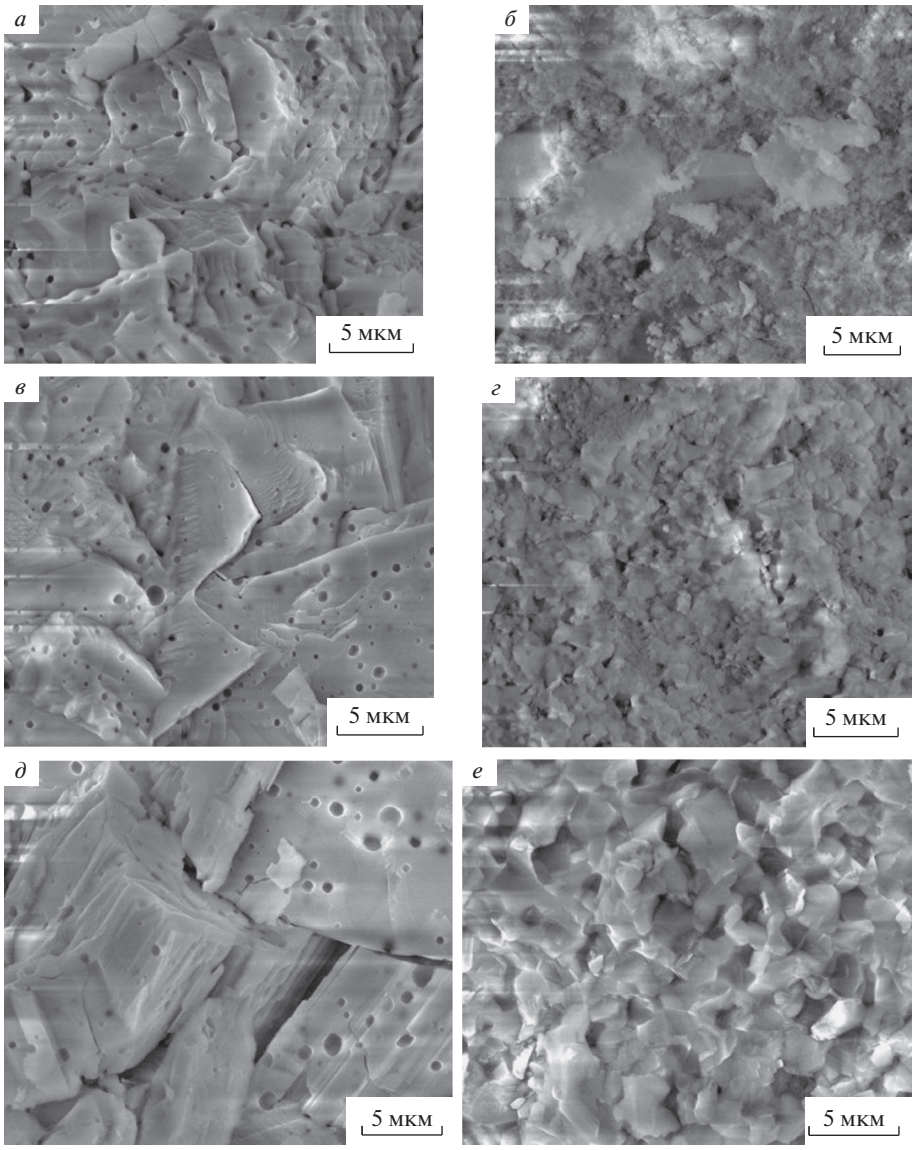


Рис. 6. Поверхность разрушения керамических образцов, спеченных при различной температуре: 1000°C, 24 ч, $LaPO_4$ (*а*); $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ (*б*); 1300°C, 24 ч, $LaPO_4$ (*в*); $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ (*г*); 1600°C, 1 ч, $LaPO_4$ (*д*); $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ (*е*). СЭМ.

= 0.3), 11.5 ($x = 0.7$) и 16.5 ГПа ($x = 1$) [6]. В [24] – от 5.5 ГПа для $LaPO_4$ до 18.6 ГПа для Al_2O_3. В [25] для композитов $Al_2O_3/LaPO_4$ эти значения составили ~10.75 ГПа (10 мас. % $LaPO_4$), 9.5 ГПа (20 мас. % $LaPO_4$), 6.5 ГПа (30 мас. % $LaPO_4$) и 5.5 ГПа (40 мас. % $LaPO_4$).

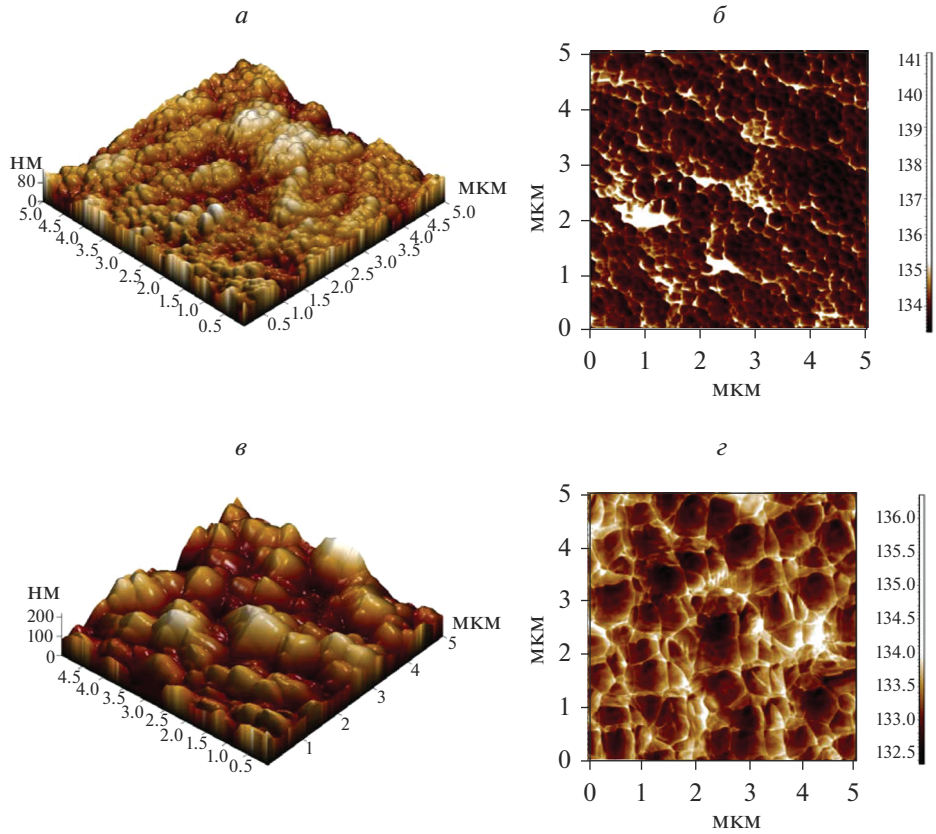


Рис. 7. Поверхность разрушения керамического образца $LaPO_4$, спеченного при различной температуре: 1000°C, 24 ч (*а*, *б*) и 1300°C, 24 ч (*в*, *г*). Атомно-силовая микроскопия, 3D (*а*, *в*) и 2D (*б*, *г*) изображения.

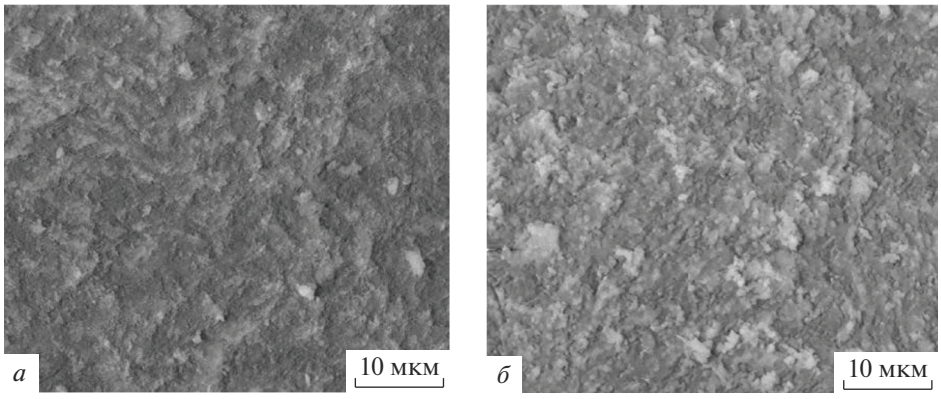


Рис. 8. Поверхность разрушения керамического образца $0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$, спеченного при различной температуре: 1300°C, 24 ч (*а*), 1600°C, 1 ч (*б*). СЭМ.

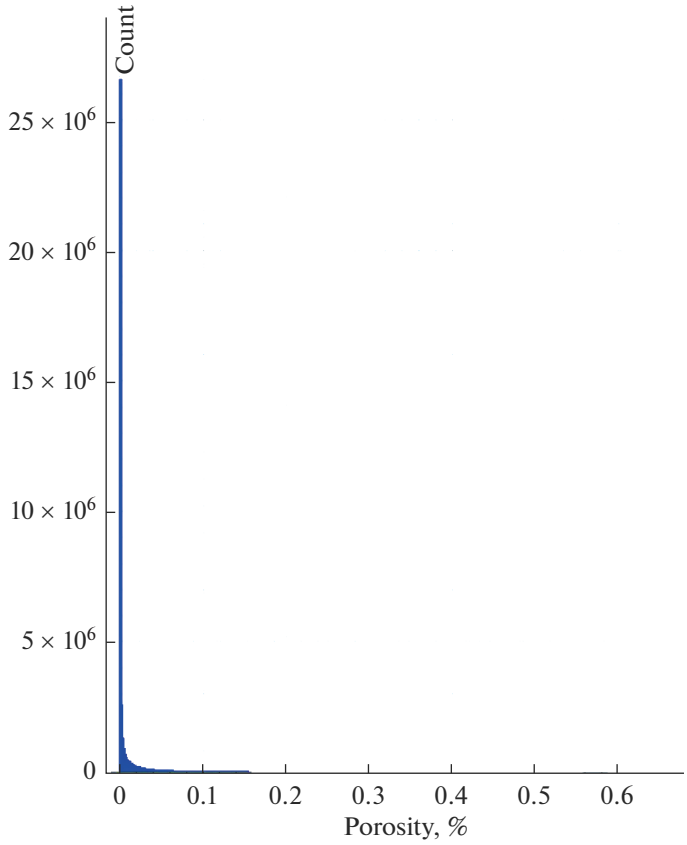


Рис. 9. Распределение пористости в керамическом образце $0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$ (рентгеновская компьютерная томография).

Значения теплопроводности спеченных керамических композитов, приведенные в табл. 3, заметно возрастают по мере увеличения количества Al_2O_3 и снижаются с ростом температуры.

Наши результаты аналогичны данным при 25°C, представленным в [6] для некоторых керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, а именно: 5.0 ($x = 0$), 11.8 ($x = 0.3$), 30 ($x = 0.7$) и 43 Вт/(м K) ($x = 1$).

В рамках работы была проведена серия тепловых расчетов для керамических образцов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 при различной толщине теплозащитного слоя. Для каждого образца определяли распределение температуры и температурный градиент в слое изоляции. Результаты приведены в табл. 4.

На основе всех этих результатов было установлено, что композиты $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 могут обеспечивать требуемую рабочую температуру постоянных магнитов NdFeB. Композиты с большим содержанием $LaPO_4$ лучше всего подходили для этой роли. Композиты с незначительным содержанием $LaPO_4$ демонстрировали более высокую теплопроводность во всем диапазоне температур и поэтому требовали более толстого слоя теплоизоляции, что значительно увеличивало бы немагнитный зазор, и, как

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, спеченных в интервале температур 1000–1300°C (24 ч) и при 1600°C (1 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1				
	ПМТ 3				DuraScan 10 G5
	Температура спекания, °C				
	1000	1200	1300	1600	1600
$LaPO_4$	10.6	21.5	25.7	30.2	–
$0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$	8.1	18.4	23.2	26.9	31.4
$0.5LaPO_4$–$0.5Al_2O_3$	7.4	15.1	19.2	24.2	32.2
$0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$	7.1	12.2	17.6	23.5	30.3
Al_2O_3	6.7	9.8	15.2	20.1	–

Таблица 3. Величины теплопроводности спеченных при 1300°C керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, полученные при различных температурах

Образец	Теплопроводность, Вт/(м K)					
	Температура измерения, °C					
	25	50	100	150	200	250
$LaPO_4$	4.7	4.6	4.3	3.9	3.5	3.3
$0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$	9.5	9.4	9.1	8.6	8.2	7.7
$0.5LaPO_4$–$0.5Al_2O_3$	21.2	21.0	18.6	16.4	15.1	13.7
$0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$	25.8	25.6	23.9	22.5	19.7	17.8
$0.2LaPO_4$–$0.8Al_2O_3$	34.3	34.0	30.8	28.2	24.3	21.4
Al_2O_3	41.0	40.8	38.4	35.2	32.7	30.6

следствие, приводило к снижению индукции в зазоре и снижению мощности генератора, что было неприемлемо.

Опыты по выщелачиванию показали высокую устойчивость керамических образцов (матриц) $LaPO_4$ и $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ по отношению к водным растворам, содержащим хлорид и сульфат натрия. Были отмечены крайне низкие значения стационарной скорости выщелачивания La^{3+} в интервале 10^{-8}–10^{-9} г/(см^2 сут) из $LaPO_4$ и

Таблица 4. Теплопроводность спеченных при 1300°C керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 и температурный градиент в керамическом слое

Образец	Теплопроводность при 100°C, Вт/(м K)	Температурный градиент в керамическом слое в 1 мм	Требуемая толщина слоя для получения температурного градиента 16°C, мм
$LaPO_4$	4.3	16	1.0
$0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$	9.1	7.6	2.1
$0.5LaPO_4$–$0.5Al_2O_3$	18.6	3.7	4.3
$0.3LaPO_4$–$0.7Al_2O_3$	23.9	2.9	5.6
$0.2LaPO_4$–$0.8Al_2O_3$	30.8	2.2	7.2
Al_2O_3	38.4	1.8	8.9

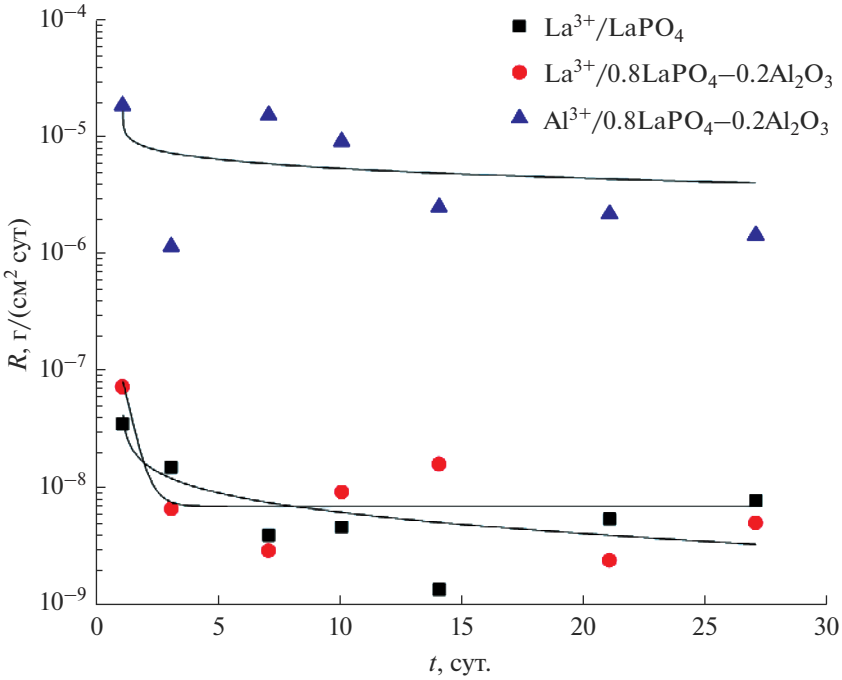


Рис. 10. Зависимости скорости выщелачивания ионов La^{3+} и Al^{3+} от времени (t) в контактном растворе NaCl и Na_2SO_4 из керамических матриц (R) $LaPO_4$ и $0.8LaPO_4–0.2Al_2O_3$.

$10^{-8}–10^{-9}$ г/(см^2 сут) из $0.8LaPO_4–0.2Al_2O_3$, а также Al^{3+} в интервале $10^{-5}–10^{-6}$ г/(см^2 сут) из $0.8LaPO_4–0.2Al_2O_3$ (рис. 10), причем, как видно из рисунка, скорости выщелачивания снижаются со временем для всех анализируемых ионов. Ранее полученные результаты по выщелачиванию для образцов системы $La_{1-x}Dy_xPO_4$ в аналогичном растворе NaCl и Na_2SO_4 находились даже на более низком уровне, чем в данном случае ($10^{-13}–10^{-12}$ г/(см^2 сут)). Такая химическая устойчивость фосфатных и композитных керамических матриц, по-видимому, связана с образованием малорастворимых двойных сульфатов натрия и лантаноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные исследования проводились с целью разработки керамических композитов специального назначения. Наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O–xAl(OH)_3$ были синтезированы с использованием оригинального подхода к золь-гель методике. Керамические композиты $(1 - x)LaPO_4–xAl_2O_3$, где мольная доля $x = 0.0$, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7 и 1.0, были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур 1000–1600°C. Благодаря такому подходу композиты демонстрировали высокую микротвердость (до 30–40 ГПа) и низкую открытую пористость (усредненная величина от 3 до 5%). Микрофотографии исследованных керамических образцов показали ингибирующее действие добавок Al_2O_3 на рост зерен $LaPO_4$. Низкая теплопроводность (≤9.1 Вт/(м · K)) керамических композитов с высоким содержанием $LaPO_4$ может быть преимуществом при проектировании систем тепловых барьеров.

3D-моделирование теплового поля высокоскоростного турбогенератора показало, что 1-миллиметровый тепловой барьер из композита с высоким содержанием $LaPO_4$ способен снизить температуру постоянных магнитов на 16°C. Полученный набор свойств керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3 позволил предложить эти материалы в качестве тепловых барьеров роторов высокоскоростных микрогазотурбинных генераторов. На основе полученных характеристик синтезированных и охарактеризованных образцов керамики построены тепловые модели. Оценена их применимость в качестве тепловых экранов для новой концепции способа охлаждения (введения термических барьеров для разделения теплопотоков) в энергетических высокооборотных минитурбогенераторных установках нового поколения.

Таким образом, керамические материалы на основе системы $(1 - x)LaPO_4$–xAl_2O_3, обладающие низкой теплопроводностью, представляют большой интерес для концепции современной децентрализованной энергетики, направленной на создание компактных устройств, в качестве термических барьеров для разделения тепловых потоков в проектируемых агрегатах с целью обеспечения их эффективного охлаждения.

Кроме того, высокая химическая стойкость керамического образца $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$ показала, что подобные образцы могут быть пригодны для использования в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00488-а) и по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 0081-2022-0008).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят старшего преподавателя Санкт-Петербургского государственного технологического института (СПбГТИ(ТУ)) А.А. Акатова за помощь в проведении экспериментов, частично выполненных на кафедре инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии.

Авторы благодарят также И.Н. Протасову и М.А. Ковалева за ряд исследований с использованием оборудования, принадлежащего ООО “МЕЛИТЕК” (Россия), крупнейшему дилеру исследовательского оборудования и услуг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Y., Liu H.-T., Cheng H.-F., Wang J.* Research progress on oxide/oxide ceramic matrix composites // J. Inorg. Chem. 2014. V. 29. № 7. P. 673–680.
2. *Levi C.G.* Emerging materials and processes for thermal barrier systems // Curr. Opin. Solid St. M. 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
3. *Ren X., Zhao M., Pan W.* Thermal conductivity and mechanical properties of YSZ/$LaPO_4$ composites // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. № 5. P. 2243–2251.
4. *Yang J., Wan C., Zhao M., Shahid M., Pan W.* Effective blocking of radiative thermal conductivity in $La_2Zr_2O_7$/$LaPO_4$ composites for high temperature thermal insulation applications // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 15. P. 3809–3814.
5. *Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Sintering and thermal shock resistance properties of $LaPO_4$ based composite refractories // Trans. Indian Ceram. Soc. 2014. V. 73. № 2. P. 161–164.
6. *Min W., Miyahara D., Yokoi K., Yamaguchi T., Daimon K., Hikichi Y., Matsubara T., Ota T.* Thermal and mechanical properties of sintered $LaPO_4$–Al_2O_3 composites // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 5–6. P. 939–945.
7. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Jiang M., Cao Z.* Microstructure and mechanical properties of machinable Al_2O_3/$LaPO_4$ composites by hot pressing // Ceram. Int. 2003. V. 29. № 1. P. 83–89.
8. *Men D., Patel M.K., Usov I.O., Toiammou M., Monnet I., Pivin J.C., Porter J.R., Mecartney M.L.* Radiation damage in multiphase ceramics // J. Nucl. Mater. 2013. V. 443. № 1–3. P. 120–127.
9. *Badolia A., Sarkar R., Pal S.K.* Reactive alumina–$LaPO_4$ composite as machinable bioceramics // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. № 4. P. 975–983.

10. *Badolia A., Sarkar R., Pal S.K.* Lanthanum phosphate containing machinable alumina ceramics for bio-medical applications // Trans. Ind. Ceram. Soc. 2014. V. 73. № 2. P. 115–120.
11. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Akatov A., Doil'nitsyn V., Maslennikova T., Yakovlev A.* Synthesis and thermal behavior of nanopowders in $LaPO_4$–YPO_4(–H_2O), $LaPO_4$–$LuPO_4$(–H_2O) and YPO_4–$ScPO_4$(–H_2O) systems for ceramic matrices // J. Nanomed. Res. 2017. V. 6. № 1. 6 p.
12. *Уголков В.Л., Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Попова В.Ф., Масленникова Т.П., Акатов А.А., Доильницын В.А.* Синтез нанопорошков и физико-химические свойства керамических матриц систем $LaPO_4$–YPO_4–(H_2O) и $LaPO_4$–$HoPO_4$–(H_2O) // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 1. С. 31–37.
13. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L.* Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
14. *Монин А.В., Земцова Е.Г, Швейкина Н.Б., Смирнов В.М.* Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2010. № 4. С. 154–157.
15. *Diaz-Guillén J.A., Fuentes A.F., Gallini S., Colomer M.T.* A rapid method to obtain nanometric particles of rhabdophane $LaPO_4{\cdot}nH_2O$ by mechanical milling // J. Alloy Compd. 2007. V. 427. № 1–2. P. 87–93.
16. *Bregiroux D., Lucas S., Champion E., Audubert F., Bernache-Assollant D.* Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics $REPO_4$ with RE = La, Ce or Y // J. Europ. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 3. P. 279–287.
17. *Lucas S., Champion E., Bregiroux D., Bernache-Assollant D., Audubert F.* Rare earth phosphate powders $RePO_4 \cdot nH_2O$ (Re = La, Ce or Y)–Part I. Synthesis and characterization // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1302–1311.
18. *Anfimova T., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J.* Thermal stability and proton conductivity of rare earth orthophosphate hydrates // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. V. 9. № 5. P. 2285–2300.
19. *Касьянова Л.З., Каримов О.Х., Каримов Э.Х.* Регулирование физико-химических свойств термоактивированного тригидрата алюминия. // Башкирский хим. журн. 2014. Т. 21. № 3. С. 90–94.
20. *Косенко Н.Ф.* Полиморфизм оксида алюминия // Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 5. С. 3–16.
21. *Majeed M.A., Vijayaraghavan L., Malhotra S.K., Krishnamoorthy R.* Characterization and machining of alumina ceramic reinforced with lanthanum phosphate // J. Mater. Process. Tech. 2009. V. 209. № 5. P. 2499–2507.
22. *Babelot C., Bukaemskiy A., Neumeier S., Modolo G., Bosbach D.* Crystallization processes, compressibility, sinterability and mechanical properties of La-monazite-type ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 4. P. 1681–1688.
23. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Cao Z., Luo Y.* Synthesis and sintering of $LaPO_4$ powder and its application // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 79. № 1. P. 30–36.
24. *Du A., Pan W., Ahmad K., Shi S., Qu Z., Wan C.* Enhanced mechanical properties of machinable $LaPO_4/Al_2O_3$ composites by spark plasma sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. V. 6. № 2. P. 236–242.
25. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J.* Effect of $LaPO_4$ content on the microstructure and machinability of $Al_2O_3/LaPO_4$ composites // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 4. P. 822–827.

EDN: GHGMSQ
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 325–333**

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ ZrB_2–SiC–$MoSi_2$

© 2022 г. Е. С. Мотайло[1, *], Л. А. Лисянский[1], С. В. Вихман[1], Д. Д. Несмелов[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: ceramic-department@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.05.21 г.
После доработки 28.07.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Исследованы спекаемость и механические характеристики полученных спеканием материалов в системе ZrB_2–SiC–$MoSi_2$. Определены плотность, линейный коэффициент термического расширения 4.9–6.1 × 10^{-6} K^{-1}, предел прочности при изгибе образцов керамик (σ_{max} = 460 МПа) и модуль упругости (до 360 МПа), исследована микроструктура. Фазовый состав некоторых керамик, кроме исходных компонентов, содержит новые фазы – MoB, ZrC и $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$.

Ключевые слова: карбид кремния, дисилицид молибдена, диборид кремния, прочность, модуль упругости, коэффициент линейного термического расширения

DOI: 10.31857/S0132665121060263

ВВЕДЕНИЕ

Керамические конструкционные материалы, эксплуатируемые при высоких температурах в окислительных средах, должны обладать нетривиальным комплексом механических, физико-химических, теплофизических и других характеристик. Анализ термодинамически стабильных систем соединений для создания материалов с таким комплексом свойств указывает на перспективность применения химических соединений эвтектических систем. В литературе описаны фазовые равновесия в квазибинарных эвтектических системах SiC–$Me^{VI}Si_2$ [1–4], SiC–Me^dB_2 [5] и Me^dB_2–$Me^{VI}Si_2$ [6, 7], где Me^{VI} – Mo и W, а Me^d – d-металлы IV–VI групп. Большинство систем являются термодинамически стабильными при температурах ниже ликвидуса, что дает основание рассматривать их в качестве основы для высокотемпературных керамических материалов. Важнейшая область применения подобных материалов – создание деталей и узлов летательных аппаратов, подвергающихся экстремальным воздействиям температуры, воздушных и газовых потоков, механических нагрузок. Одним из важных свойств материалов, предназначенных для авиационно-космической отрасли, является плотность. При создании композиционных керамик, в состав которых входят химические соединения с различной плотностью, появляется возможность ее регулирования в зависимости от концентрации исходных компонентов.

Материалы системы SiC–$Me^{VI}Si_2$ обладают относительно невысокой плотностью (в зависимости от концентрации SiC – 3.3–6.2 г/см^3). Керамика системы SiC–Me^dSi_2 обладает хорошей стойкостью к окислению до температуры около 1600–1700°C [8]. Несмотря на то, что существующая в системах Si–C–Me^{VI} тройная фаза Новотного [9, 10]

не находится непосредственно на разрезе $SiC-Me^{VI}Si_2$, в реальных условиях при синтезе и спекании материалов на основе SiC и $MoSi_2$ может наблюдаться формирование $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$, обладающей высокой стойкостью в условиях нагрева на воздухе.

Среди систем $Me^dB_2-Me^{VI}Si_2$ [11–13] наиболее широко изучены материалы системы ZrB_2-MoSi_2 [12, 13]. Такая керамика имеет более высокую плотность (6.08–6.26 г/см^3), чем композиты на основе $SiC-MoSi_2$, однако она также находит применение при создании элементов реактивных двигателей и теплонагруженных элементов конструкции летательных аппаратов – носовых обтекателей, кромок крыла и т.д. Это обусловлено, в первую очередь, высокой температурой плавления ZrB_2 (3250°C) и связанным с этим сохранением высокого уровня прочности при экстремальных температурах. Однако ZrO_2, образующийся при окислении ZrB_2, не формирует сплошной оксидной пленки, что ограничивает применимость таких материалов в окислительной среде. Решением этой проблемы является создание материалов на основе систем Me^dB_2-SiC [14–19]. При окислении таких материалов формируются хорошо защищающие поверхность от дальнейшего взаимодействия с кислородом боросиликатные стекла при температурах около 1200°C и силикат Me^dSiO_4 при более высоких температурах.

В последние годы наблюдается рост интереса к материалам систем с 2-мя и более числом компонентов, в частности, системам $Me^dB_2-SiC-MoSi_2$, где Me^dB_2 – тугоплавкий борид металла IV–V групп [20–28]. Переход от квазибинарных систем к квазитройным не только позволяет интегрировать характеристики рассмотренных квазибинарных систем, но и реализовать ряд специфических преимуществ многокомпонентных эвтектик. Свойственное эвтектическим системам снижение температуры появления жидкой фазы (по сравнению с чистыми компонентами) позволяет активировать процессы уплотнения при спекании (горячем прессовании, SPS), а многокомпонентность системы создает заметный эффект взаимной блокировки роста зерен каждой из фаз [29]. Вследствие этого после спекания формируется структура керамики с минимальной пористостью. При этом наблюдается 2–5 кратный рост размера фазовых составляющих в процессе спекания, что примерно в 5–10 раз меньше роста зерен однофазных материалов в аналогичных условиях. Хорошей иллюстрацией описанных явлений служат данные работы [20], авторы которой горячим прессованием получали материал на основе системы $ZrB_2-SiC-MoSi_2$, продемонстрировавший предел прочности при изгибе до 863 ГПа, твердость до 16.8 ГПа и трещиностойкость до 3.7 Мпа · м$^{1/2}$. При изучении аналогичного материала, полученного свободным спеканием в работе [30], достигнута прочность при изгибе 480 МПа при относительной плотности выше 99%. Высокую плотность продемонстрировали материалы в системе $MoSi_2-SiC-TiB_2$ [31]. При этом наивысшие показатели механических характеристик (предел прочности на изгибе – 520 МПа, твердость – 22.1 ГПа) показал материал, содержащий 50, 15 и 35% (об.) $MoSi_2$, SiC, и TiB_2 соответственно, полученный свободным спеканием при 1950°C.

Материалы на основе $MoSi_2$, SiC и диборидов переходных металлов перспективны в качестве защитных покрытий. Так, в работах [32–36] описано получение защитных покрытий для C/C композитов, стойких против окисления до температуры 1500°C.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что системы $Me^dB_2-SiC-MoSi_2$ представляют большой интерес для создания на их основе композиционных керамик рассчитанных для эксплуатации при высоких температурах.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки ZrB_2 производства АО “ДЗХР” с размером частиц d_{50} = 7–10 мкм, содержанием основной фазы не менее 98%, SiC марки Sika Sintex 13C

Таблица 1. Объемные соотношения компонентов в составах системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$

№	1	2 (E1)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiC	11	10	26	80	20	5	12	60	22	33	40	45	20	20	15
$MoSi_2$	86	84	66	10	69	78	70	20	43	33	20	10	15	10	8
ZrB_2	3	6	8	10	11	17	18	20	34	34	40	45	65	70	77

(Saint-Gobain) чистотой 98.5% (d_{50} = 1.15 мкм), $MoSi_2$, содержащий не менее 98% основной фазы (d_{50} = 10–15 мкм). Измельчение порошков осуществляли с помощью лабораторной вибрационной мельницы в среде растворителя БР-2 мелющими телами из высокоплотного SiC при массовом соотношении материала (M), среды помола (F) и мелющих тел (B) M : F : B = 1 : 1 : 10 в течение 48 ч. Размер частиц после помола составил ≤3 мкм, что подтверждено данными, полученными на лазерном анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-7500nano. Вследствие абразивного износа мелющих тел в смесь дополнительно внесено 3 мас. % SiC, что учтено при дозировании навесок. Смешение компонентов в соотношениях согласно табл. 1 осуществляли в барабанном смесителе. В качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного SiC.

Из молотых порошков одноосным полусухим прессованием при давлении 70 МПа получали образцы в виде дисков диаметром 15 мм и высотой 4 мм и прямоугольных призм длиной 32 мм, шириной 4 мм и высотой 4 мм. Вторичную консолидацию керамических материалов проводили спеканием без приложения внешнего давления. Образцы спекали в вакуумной печи сопротивления СШВЭ 1.2.5 (СНВГ 1.2.1) при давлении остаточных газов 10^{-2} Па с изотермической выдержкой в течение 1 ч при температурах 1750°C (все составы) и 1820°C (составы 1, 5).

Рентгенофазовый анализ спеченных образцов осуществляли с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (CuK_α-излучение с Ni–фильтром, шаг 0.01°). Анализ структуры и микрорентгеноспектральный анализ проводили на аншлифах с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3SBH с детектором Aztec X-Act (Oxford Instruments).

Теплопроводность образцов материалов определена методом лазерной вспышки на аппарате NETZSCH LFA 457 MicroFlash. Теплопроводность измеряли на дисках диаметром 12.5 мм.

Коэффициент линейного термического расширения материалов измеряли на приборе Shimadzu TMA-60 при нагревании от комнатной температуры до 1000°C.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Твердость материалов измеряли методом Виккерса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1 2007 на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 1.96 Н (0.2 кг с) в течение 15 с. Для каждого образца измерение отпечатка пирамиды Виккерса проводили на различных участках 5–10 раз. Твердость высчитывали по формуле:

$$HV = \frac{1854.4P}{d^2}, \tag{1}$$

где P – приложенная нагрузка, Н; d – диагональ отпечатка, мкм.

Трещиностойкость K_{1C} измеряли по схеме Палмквиста при нагрузке 14.7 Н (1.5 кг с). Для каждого образца измерение проводили на различных участках 5–10 раз. Длину трещин измеряли по электронным микрофотографиям, и дальнейший расчет проводили согласно формуле [37]:

$$K_{1C} = 0.0889\sqrt{\frac{HVP}{4l}}, \tag{2}$$

Таблица 2. Плотность, пористость и усадка образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ после спекания

№	1	2 (E1)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\rho_{каж}$, ±0.1 г/см^3	5.5	4.0	4.7	5.3	5.6	5.5	4.9	5.3	2.5	5.4	4.1	5.2	4.7	5.8	5.8
$\rho_{отн}$, ±1%	93	71	86	80	82	83	89	>99	65	95	93	>99	97	>99	>99
Усадка об, ±2%	45	35	43	42	43	44	43	46	17	45	41	46	45	48	43
$П_{откр}$, ±0.1%	4.8	5.2	4.2	11.4	9.9	3.2	4.3	2.6	9.5	2.1	3.3	2.8	3.9	1.6	1.3
Побщ, ±2%	8	22	15	24	21	16	9	7	29	19	12	4	6	1	3
Lср, ±0.5 мкм	2.1	3.0	3.1	2.0	7.4	1.4	1.6	2.3	1.7	2.7	13.0	2.1	1.8	1.4	1.3

где P – нагрузка, Н; l – измеренная длина трещины от угла отпечатка, мкм.

Модуль упругости измеряли на спеченных образцах на приборе неразрушающего акустического контроля ЗВУК-130 методом резонанса.

Предел прочности при поперечном изгибе определен по модели трехточечного изгиба на образцах в виде прямоугольных призм 5 × 5 мм, длиной 30 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечная температура спекания выбрана путем измерения усадки образцов. Значения объемной усадки составили более 40% для составов, содержащих менее 60 об. % карбида кремния (табл. 2). В области составов, содержащих от 15 до 40 об. % $MoSi_2$ на спеченных образцах получена относительная плотность, превышающая расчетную, что обусловлено химическим взаимодействиям между компонентами с образованием новых фаз с большей плотностью, чем у исходных компонентов. С помощью РФА (состав 9, рис. 1) обнаружены фазы борида молибдена тетрагональной модификации (плотность 8.65 г/см^3) и карбида циркония кубической модификации (6.73 г/см^3). Аналогичные результаты зафиксированы для состава 14. Возможной причиной образования указанных компонентов, следы которых зафиксированы для образцов составов 4, 8, 9, 13, 14, может являться восстановление поверхностных оксидных слоев на частицах дисилицида молибдена в процессе совместной термообработки с диборидом циркония, который, в свою очередь, затрачивая бор на образование борида молибдена, вступает в реакцию с углеродом, источником которого наиболее вероятно является капсельный припас. Для материалов с преимущественным содержанием дисилицида молибдена, содержащих малые количества диборидного компонента (составы 1–3, табл. 1) с помощью РФА (рис. 1) установлено образование гексагонального $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$ с плотностью 7.9 г/см^3, что может быть связано с дефицитом кремния в дисилициде молибдена, в связи с частичным окислением на стадиях помола и перемешивания, сопровождающимся образованием Mo_5Si_3 при повышенных температурах, и внедрением углерода с образованием фазы Новотного.

Результаты определения модуля упругости материалов (табл. 3) показывают его зависимость от общей пористости образцов, и, в меньшей степени, от содержания высокомодульного компонента – ZrB_2. Однако для составов, содержащих большие количества диборида определены наиболее высокие величины модуля упругости (E), достигающие 75% от теоретической величины (составы 13 и 14). В отличие от них, образцы составов 10 и 11, также характеризующиеся высокой величиной относительной плотности, обладают заметно меньшими значениями относительного модуля упругости ($E_{отн}$), которые составляют 45 и 60% от расчетного, вероятно, это связано с образованием продуктов взаимодействия между фазами, о которых упоминалось выше. Наибольшую прочность при изгибе показали образцы, содержащие более 60 об. % ZrB_2.

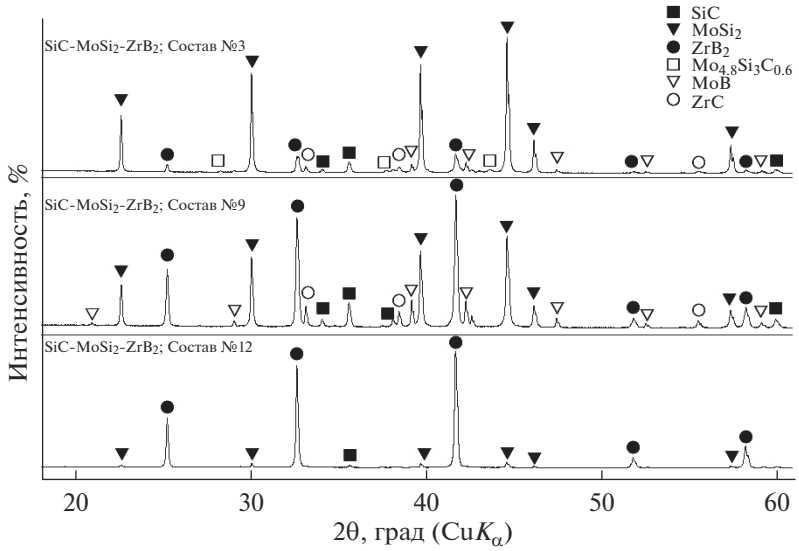


Рис. 1. Дифрактограммы образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$.

Данные образцы характеризуются высокими значениями относительной плотности (>95%) и минимальными размерами зерен компонентов (менее 1 мкм у диборида циркония и менее 1.5 мкм у дисилицида молибдена), и минимальной общей пористостью, не превышающей 3–5%, при этом средний размер пор составляет 1.4–1.8 мкм (рис. 2).

Увеличение концентрации диборида циркония в составах с преимущественным содержанием дисилицида молибдена повышает твердость материалов. Несмотря на то, что состав 8 содержит 60 об. % карбида кремния (наиболее твердого компонента), он продемонстрировал низкие показатели твердости, что связано с его небольшой относительной плотностью – 94%. Твердость составила 10 ГПа при величине K_{1C} = 6.8 Мпа · м$^{1/2}$. Наибольшие значения твердости по Виккерсу получены на материале состава 14, содержащем 70 об. % ZrB_2, HV = 15.8 ГПа при K_{1C} = 3.8 Мпа · м$^{1/2}$ (рис. 3). Для материалов с преобладающей долей дисилицида молибдена (70–85%) твердость составила 11–13 ГПа при K_{1C} от 4.0 до 4.3 Мпа · м$^{1/2}$.

Определен размер зерен $MoSi_2$ и ZrB_2 в структуре спеченных при температурах 1750 и 1820°С материалов. Так, у составов, содержащих более 60 об. % $MoSi_2$, наблюдается тенденция к росту зерен дисилицида молибдена и диборида циркония с увеличением температуры спекания. Однако количественная оценка затруднена, так как разница в результатах измерения находится в пределах погрешности метода.

С увеличением количества вводимого в состав карбида кремния, вследствие которого наблюдалось ухудшение спекаемости материалов, увеличивается также открытая и закрытая пористость. У образцов 4 и 8, содержащих более 60 об. % SiC, общая пори-

Таблица 3. Модуль упругости, прочность и твердость образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$

№	1	2 (E1)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
E, ГПа ±5%	308	252	219	177	267	266	261	198	266	269	293	266	361	345	320
σ, МПа ±10%	140	220	230	90	180	250	180	160	320	180	270	410	460	300	350
HV, ±2 ГПа	12	13	10	-	10	10	12	10	15	12	10	11	11	16	12

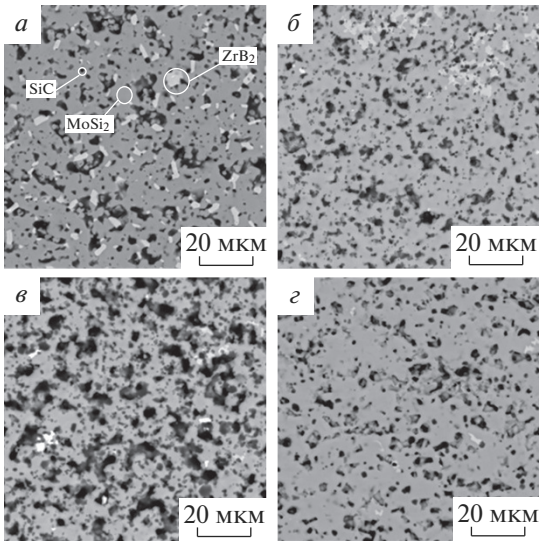


Рис. 2. Микрофотографии образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$, соответствующие составам: 2 (*а*), 9 (*б*), 8 (*в*), 13 (*г*).

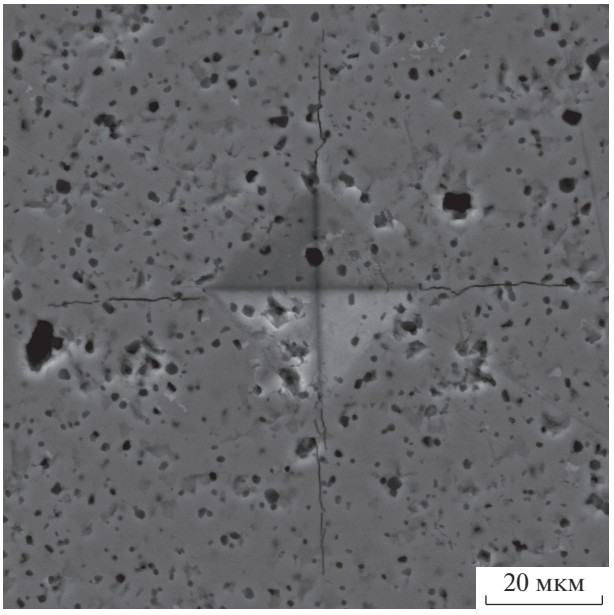


Рис. 3. Вид отпечатка индентора Виккерса и трещин в керамическом образце № 14.

стость превышает 20%, общая пористость для состава 11 – более 10%, общая пористость материала состава 13 не превышает 6%. Средний размер пор материалов этих составов – 2.0–2.3 мкм (табл. 2).

Изучение коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) керамик (рис. 4) подтвердило закономерное снижение КЛТР (α) при уменьшении концентра-

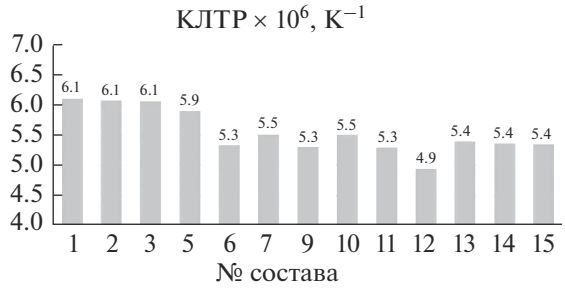


Рис. 4. Коэффициент линейного термического расширения образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$.

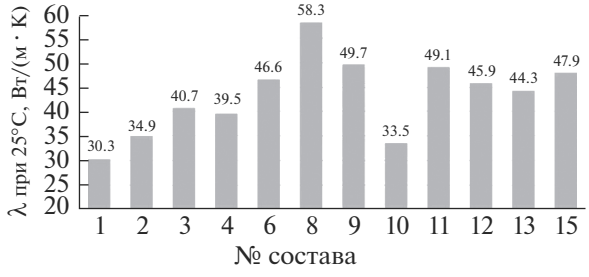


Рис. 5. Теплопроводность образцов материалов системы ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ при комнатной температуре.

ции дисилицида молибдена в материале, приближаясь к справочным величинам, соответствующим значению КЛТР диборида циркония (4.7×10^{-6} K^{-1}). Минимальным значением КЛТР характеризуется образец, содержащий 60 об. % карбида кремния – 4.5×10^{-6} K^{-1}.

Анализируя результаты измерения теплопроводности (рис. 5), можно выделить два основных фактора, влияющих на полученную опытным путем величину теплопроводности (λ) в порядке убывания их влияния: пористость, включая распределение пор по размерам; концентрация самого теплопроводящего компонента – SiC. При введении в материал 40–60 об. % карбида кремния, при получении материалов с относительной плотностью более 90%, его теплопроводность достигает $\lambda \geq 45$ Вт/(м K). В случае низкой плотности (не более 65% от теоретической), при введении в состав материала 80 об. % карбида кремния, теплопроводность материала при комнатной температуре не превышает 40 Вт/(м K). Высокоплотные материалы с преимущественным содержанием дисилицида молибдена характеризуются λ = 30–40 Вт/(м K), обогащенные диборидом – 40–50 Вт/(м K).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы образцы материалов в широком интервале концентраций компонентов в системе ZrB_2–SiC–$MoSi_2$, спеченные при температурах 1750 и 1820°C. На образцах проведены измерения комплекса механических и технических характеристик: прочность, модуль упругости, твердость по Виккерсу, КЛТР, теплопроводность.

При выбранных температурах спекания получена керамика с плотностью, близкой к теоретической при концентрации дисилицида молибдена более 85 об. % и диборида циркония от 30 до 70 об. %.

Существенного различия в размере зерен $MoSi_2$ и ZrB_2 структур керамик, спеченных при температурах 1750 и 1820°C, не отмечено – средний размер зерен составил 4–

5 мкм. В исследованном температурном диапазоне увеличение концентрации карбида кремния привело к ухудшению спекаемости материалов, а также увеличению открытой и закрытой пористости. У образцов, содержащих более 60 об. % SiC, по причине недостаточной спекаемости, открытая пористость превысила 20%, а закрытая более 15%, тогда как у материала, содержащего преимущественно диборид циркония, общая пористость составила не более 10%. Средний размер пор у этих материалов не превышает 2.5 мкм.

Наибольшим пределом прочности при изгибе – 460 МПа характеризуется материал, содержащий 65 об. % ZrB_2 и 20 об. % SiC. Тогда как максимальный модуль упругости (360 ГПа) получен у материала с преимущественным содержанием $ZrB_2 > 60$ об. %.

Твердость материалов с увеличением концентрации диборида циркония повышается до 16 ГПа. С изменением концентрации и типа основного компонента материала возможно получить спеченные керамики, характеризующиеся КЛТР от 4.9×10^{-6} K^{-1} для материалов с преимущественным содержанием SiC, до 6.1×10^{-6} K^{-1} для материалов на основе $MoSi_2$. Причем у материалов с преимущественным содержанием диборида циркония КЛТР находится в пределах $5.3–5.5 \times 10^{-6}$ K^{-1}.

На основе экспериментального исследования можно выделить два основных фактора, влияющие на теплопроводность (в порядке убывания их влияния): пористость, включая распределение пор по размерам и концентрация SiC, как самого теплопроводящего компонента. Высокоплотные материалы с преимущественным содержанием дисилицида молибдена характеризуются теплопроводностью $\lambda = 30–40$ Вт/(м К), обогащенные дибоpидом – 40–50 Вт/(м К).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10180, с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silva E.A.C., Kaufman M.J.* Phase relations in the Mo–Si–C system relevant to the processing of $MoSi_2$–SiC composites // Metallurgical and Materials Transactions A. 1994. Т. 25. № 1. С. 5–15.
2. *Орданьян С.С., Вихман С.В., Ларенцева С.А., Смирнов В.В.* Строение разреза SiC–$MoSi_2$ в системе Mo–Si–C // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 11. С. 2–4.
3. *Орданьян С.С., Булина Е.Н., Вихман С.В., Смирнов В.В.* Взаимодействие в системе SiC–WSi_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 2. С. 3–5.
4. *Орданьян С.С., Вихман С.В., Булина Е.Н., Смирнов В.В.* Взаимодействие в системе SiC–$Me^{V}Si_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 5. С. 14–17.
5. *Орданьян С.С.* Закономерности взаимодействия в системах SiC–$Me^{IV–VI}B_2$ // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 11. С. 2439–2444.
6. *Орданьян С.С., Вихман С.В., Нагаева Ю.В., Овсепян А.О.* О взаимодействии в системах $MoSi_2$–$Me^{IV}B_2$ // Известия НАН РА и ГИУА. Серия ТН. 2011. Т. 64. № 1. С. 36–43.
7. *Орданьян С.С., Вихман С.В., Нагаева Ю.В.* Композиционные материалы WSi_2–$Me^{V}B_2$ в системах W–Si–Me^{V}–B // Новые огнеупоры. 2009. № 3. С. 41–44.
8. *Meier S., Heinrich J.G.* Processing–microstructure–properties relationships of $MoSi_2$–SiC composites // J. European Ceramic Society. 2002. Т. 22. № 13. С. 2357–2363.
9. *Гнесин Б.А., Гнесин И.Б.* Синтез фазы Новотного $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$ из смесей Mo_5Si_3 с углеродом // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1073–1080.
10. *Gnesin B.A., Gnesin I.B., Nekrasov A.N.* The interaction of carbon with Mo_5Si_3 and W_5Si_3 silicides. Nowotny phase synthesis // Intermetallics. 2013. Т. 41. С. 82–95.
11. *Sciti D., Silvestroni L., Celotti G., Melandri C., Guicciardi S.,* Sintering and mechanical properties of ZrB_2–$TaSi_2$ and HfB_2–$TaSi_2$ ceramic composites // J. American Ceramic Society. 2008. Т. 91. № 10. С. 3285–3291.
12. *Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A., Pezzotti G.* Properties of a pressureless-sintered ZrB_2–$MoSi_2$ ceramic composite // J. American Ceramic Society. 2006. Т. 89. № 7. С. 2320–2322.
13. *Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A.,* Microstructure and mechanical properties of ZrB_2–$MoSi_2$ ceramic composites produced by different sintering techniques // Materials Science and Engineering: A. 2006. Т. 434. № 1–2. С. 303–309.
14. *Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E.* Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide at 1500°C at a low partial pressure of oxygen // J. American Ceramic Society. 2006. Т. 89.,№ 10. С. 3240–3245.

15. *Monteverde F., Bellosi A.* The resistance to oxidation of an HfB_2–SiC composite // J. European Ceramic Society. 2005. T. 25. № 7. C. 1025–1031.
16. *Monteverde F., Bellosi A.* Microstructure and properties of an HfB_2-SiC composite for ultra high temperature applications // Advanced Engineering Materials. 2004. T. 6. № 5. C. 331–336.
17. *Monteverde F.* Ultra-high temperature HfB_2–SiC ceramics consolidated by hot–pressing and spark plasma sintering // J. Alloys and Compounds. 2007. T. 428. № 1–2. C. 197–205.
18. *Mallik M., Ray K.K., Mitra R.* Oxidation behavior of hot pressed ZrB_2–SiC and HfB_2–SiC composites // J. European Ceramic Society. 2011. T. 31. № 1–2. C. 199–215.
19. *Nguyen V.H., Delbari S.A., Asl M.S. Namini A.S., Kakroudig M.G., Azizian-Kalandaragh Y., Van Le Q., Mohammadi M, Shokouhimehrc M.* Role of hot-pressing temperature on densification and microstructure of ZrB_2–SiC ultrahigh temperature ceramics // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2020. T. 93. C. 105355.
20. *Guo S.Q., Nishimura T., Mizuguchi T. Kagawa Y.* Mechanical properties of hot–pressed ZrB_2–$MoSi_2$–SiC composites // J. European Ceramic Society. 2008. T. 28. № 9. C. 1891–1898.
21. *Monteverde F.* The addition of SiC particles into a $MoSi_2$–doped ZrB_2 matrix: effects on densification, microstructure and thermo-physical properties // Materials Chemistry and Physics. 2009. T. 113. № 2–3. C. 626–633.
22. *Mashhadi M., Shambuli M., Safi S.* Effect of $MoSi_2$ addition and particle size of SiC on pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ composites // J. Materials Research and Technology. 2016. T. 5. № 3. C. 200–205. 16.
23. *He R., Tong Z., Zhang K., Fang D.* Mechanical and electrical properties of $MoSi_2$-based ceramics with various ZrB_2–20 vol % SiC as additives for ultra-high temperature heating element // Ceramics International. 2018. T. 44. № 1. C. 1041–1045.
24. *Yang Y., Li,M., Xu L., Xu J., Qian Y., Zuo J., Li T.* Oxidation behaviours of ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ composites at 1800°C in air with different pressures // Corrosion Science., 2019. T. 157. C. 87–97.
25. *Ghadami S., Taheri-Nassaj E., Baharvandi H.R.* Novel HfB_2–SiC–$MoSi_2$ composites by reactive spark plasma sintering // J. Alloys and Compounds. 2019. T. 809. C. 151705.
26. *Ghadami S., Taheri–Nassaj E., Baharvandi H.R., Ghadami F.* Effect of in situ VSi_2 and SiC phases on the sintering behavior and the mechanical properties of HfB_2-based composites // Scientific Reports. 2020. T. 10. № 1. C. 1–13.
27. *Bai Y., Sun M., Li M., Fan S., Cheng L.* Improved fracture toughness of laminated ZrB_2–SiC–$MoSi_2$ ceramics using SiC whisker // Ceramics International. 2018. T. 44. № 8. C. 8890–8897.
28. *Potanin A.Y., Astapov A.N., Rupasov S.I., Vorotilo S., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Levashov E.A.* Structure and properties of $MoSi_2$–MeB_2–SiC (Me= Zr. Hf) ceramics produced by combination of SHS and HP techniques // Ceramics International. 2020. T. 46. № 18. C. 28725–28734.
29. *Орданьян С.С., Унрод В.И.* Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели, спеченные композиции // Новые огнеупоры. 2005. № 7. С. 42–48.
30. *Markov M.A., Krasikov A.V., Bykova A.D., Staritsyn M.V., Ordan'yan S.S., Vikhman S.V., Perevislov S.N.* Preparation of $MoSi_2$–SiC–ZrB_2 Structural Ceramics by Free Sintering // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. V. 60. № 4. P. 385–388. .
https://doi.org/10.1007/s11148–019–00372–4
31. *Perevislov S.N., Markov. M.A., Motailo E.S., Vikhman S.V., Titov D.D.* Physical and mechanical properties of composite materials in the $MoSia_2$–SiC–TiB_2 system // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: 5. Moscow. 30 октября–01 ноября 2019 года. Moscow. 2020. P. 012067.
https://doi.org/10.1088/1757–899X/848/1/012067
32. *Fu Q.G., Jing J.Y., Tan B.Y., Yuan R.M., Zhuang L., Li L.* Nanowire-toughened transition layer to improve the oxidation resistance of SiC–$MoSi_2$–ZrB_2 coating for C/C composites // Corrosion Science. 2016. T. 111. C. 259–266.
33. *Wang P., Li H., Ren X., Yuan R., Hou X., Zhang Y.* HfB_2–SiC–$MoSi_2$ oxidation resistance coating fabricated through *in situ* synthesis for SiC coated C/C composites // J. Alloys and Compounds., 2017. T. 722. C. 69–76.
34. *Wang P., Li H., Yuan R., Xie W., Zhang Y.* An oxidation and ablation protective WSi_2–HfB_2–SiC coating for SiC coated C/C composites at 1973 K and above // Corrosion Science. 2020. T. 177. C. 108964.
35. *Bezzi F., Burgio F., Fabbri P., Grilli S., Magnani G., Salernitano E., Scafè M.* SiC/$MoSi_2$ based coatings for C_f/C composites by two step pack cementation // J. European Ceramic Society. 2019. T. 39. № 1. C. 79–84.
36. *Sinitsyn D.Y., Anikin V.N., Eremin S.A., Vanyushin V.O., Shvetsov A.A., Bardin N.G.* Heat-Resistant Coatings of ZrB_2–$MoSi_2$–SiC on Carbon–Carbon Composite Materials for Aerospace Applications // Refractories and Industrial Ceramics. 2020. C. 1–7.
37. *Nesmelov D.D., Novoselov E.S.., Lysenkov A.S., Vikhman S.V., Perevislov S.N.* Hardness and fracture-toughness of hot-pressed LaB_6–TiB_2 ceramics // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: 5. Moscow. 30 октября–01 ноября 2019 года. Moscow. 2020. P. 012059. .
https://doi.org/10.1088/1757–899X/848/1/012059

EDN: KRVSOV
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 334–342**

ПОРИСТЫЙ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВООКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ

© 2022 г.
А. Ю. Бугаева[1, *], Л. Ю. Назарова[1], Е. М. Тропников[2], В. А. Белый[1], Ю. И. Рябков[1]

[1]Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 Россия
[2]Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия
**e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

Поступила в редакцию 28.06.21 г.
После доработки 26.07.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Способ получения пористого железо-калиевооксидного композита с бидисперсной структурой включает импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способов соосаждения и золь-гель. Методами синхронного термического, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализов и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние количества диоксанлигнина березы и способов получения шихты на процессы фазообразования в многокомпонентном железо-калиевооксидном композите. Методом низкотемпературной физической сорбции азота определены текстурные характеристики композита. Композит предназначен для применения в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих и теплозащитных материалов, пламегасителей и звукопоглотителей.

Ключевые слова: диоксанлигнин березы, ферриты калия, фазообразование, микроструктура, текстурные характеристики

DOI: 10.31857/S0132665121060056

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы находят свое применение в медицинской, химической и нефтехимической промышленности в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих и теплозащитных материалов, пламегасителей и звукопоглотителей. Одним из способов получения пористых материалов является введение в шихту выгорающих добавок.

Синтез композитов осуществляется при высоких температурах, стимулирующих рост и агрегацию кристаллов. Эти процессы компенсируются действием промотирующих добавок [1–3]. Формирование композитов на основе железо-калиевооксидных систем с бидисперсной пористой структурой является принципиальной проблемой их синтеза [4]. Преимущества такой структуры по сравнению с монодисперсной заключаются в наибольшей степени использования внутренней поверхности материала [5]. Увеличение площади удельной поверхности, размера и объема пор [6] ведет к повышению гигроскопичности и хрупкости материала [7]. Введение промотирующих и выгорающих добавок способствует получению пористого композита при высоких температурах.

Пористую керамику с полидисперсной структурой на основе диоксида кремния [8], с мезопорами диаметром до 30 нм, макропорами диаметром 10 мкм и ультрамакропо-

рами диаметром 50 мкм, можно назвать наиболее близким аналогом композита с бидисперсной структурой. Композит получен с использованием в качестве выгорающих добавок: муки (длиной частиц 10–20 мкм и их диаметром 2 мкм), крахмала (диаметром частиц 5–70 мкм), микроцеллюлозы (длиной волокон 10–30 мкм, диаметром ~2–5 мкм), технической сажи (диаметром частиц 50 нм). Значительное количество (2–25 мас. %) указанных выгорающих добавок повышает риск разрушения материала за счет большого количества и размера макропор и ультрамакропор.

В работе [9] показано применение порошковой целлюлозы (ПЦ) в качестве выгорающей добавки (1–3 мас. %) для получения пористого композита на основе железо-калиевооксидных систем, обладающего гомогенностью состава и содержащего незначительное количество моноферрита калия. ПЦ обладает следующими характеристиками: молярное соотношение C/O 1.2, удельная поверхность 6.00 $м^2$/г, общий объем пор 0.007 $см^3$/г, средний диаметр пор 4.8 нм, средний диаметр частиц ~2.5 мкм. Низкое значение молярного соотношения C/O и текстурные характеристики ПЦ являются недостатками использованной выгорающей добавки.

Лигнин березы – представитель лигнинов лиственных пород древесины хорошо изучен. В работе [10] были исследованы макромолекулярные характеристики диоксанлигнина березы и его химическая структура. Компактные гидродинамические размеры макромолекул лигнина березы и их разветвленность предопределяют потенциальные области его применения – в качестве наполнителей, сорбентов, носителей катализаторов и выгорающих добавок. Ранее диоксанлигнин березы (ДЛБ) не был использован для получения железо-калиевооксидного композита с бидисперсной структурой. В данном исследовании на примере ДЛБ подобраны условия для использования лигнинов лиственных пород древесины, выделенных органосольвентными методами, в качестве выгорающих добавок. ДЛБ имеет следующие характеристики: молярное соотношение C/O 2.4, удельная поверхность 30.00 $м^2$/г, общий объем пор 0.055 $см^3$/г, средний диаметр пор 1.8 нм, средний диаметр частиц 3 мкм и использован в качестве выгорающей добавки в количестве 0.125–0.250 мас. %. Учитывая различия химического строения и термической устойчивости ПЦ и ДЛБ, уменьшено количество используемой микродобавки ДЛБ в 8–12 раз от количества добавки ПЦ.

Цель данной работы – синтез пористого многокомпонентного композита с применением диоксанлигнина березы, исследование процессов фазообразования, изучение микроструктуры и характеристик полученного композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использованы кристаллогидрат нитрата железа (III) марки “хч”, кристаллогидрат нитрата церия (III) марки “хч”, нитрат калия марки “хч”, оксид молибдена (VI) марки “хч”, оксид титана (IV) марки “осч”, карбонат кальция марки “ч”, тетраэтоксисилан (ТУ6-09-11 053-94) и ДЛБ, взятые в стехиометрическом соотношении. ДЛБ выделен и очищен по методике [11].

Приготовление шихты композита включает импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способов соосаждения и золь-гель, высушивание и дальнейшую термообработку на воздухе. Образцы композита в виде таблеток сформованы методом полусухого прессования и обожжены ступенчато на воздухе в интервале температур 20–700°C, со скоростью нагрева ($V_{нагр}$) 10°C/мин и изотермической выдержкой в течение 3 ч.

Объектом исследования представлен композит, полученный из шихты с соотношением компонентов, мас. %: [Fe_2O_3 : K_2O : MoO_3 : CeO_2 : CaO : TiO_2 : MgO : SiO_2] : ДЛБ = = (100 – x)[56.71 : 20.88 : 11.55 : 6.38 : 3.68 : 0.58 : 0.11 : 0.11] : x, где x – 0–0.250.

Приводимые значения T_1/T_2, содержания фаз, среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР), отвечали значениям, полученным способами соосаждения и золь-гель соответственно.

Изучение термических превращений ДЛБ и ксерогелей композита проведено методом синхронного термического анализа (ТГ-ДСК) на приборе NETZSCHSTA 409 PC. Измерения осуществлены в динамическом режиме в интервале температур 25–200°C со скоростью нагрева $V_{нагр}$ 1°C/мин и 200–800°C с $V_{нагр}$ 10°C/мин для образца ДЛБ и в интервале температур 25–200°C с $V_{нагр}$ 1°C/мин и 200–1200°C с $V_{нагр}$ 10°C/мин для образцов композита в алундовых тиглях на воздухе. Ошибка измерений составила ±1%.

Оценка вклада значения энтальпии термодеструкции ДЛБ в общее значение энтальпии, выделяющейся при протекании процессов в результате термообработки композита, проведена на основании расчета энтальпии в характерных для них температурных интервалах с использованием программы NETZSCH Proteus®.

Для идентификации фазового состава исходного ДЛБ и образцов композита использован метод рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD-6000 Shimadzu, излучение CuK_α, λ = 1.54184 Å). Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных картин и уточнение структур методом Ритвельда проведены с помощью программы PowderCell v.2.4 [12] и базы данных ICSD [13]. Оценка размера ОКР в полученных образцах композита осуществлена по уширению дифракционных линий с использованием формулы Селякова–Шеррера [14]. Ошибка измерений составила ±1%.

Морфология, структура образцов композита и их элементный состав исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA3 TESCAN 3 LMH с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments.

Измерение площади удельной поверхности, объема пор, диаметра пор ДЛБ и образцов композита проведено методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200a. Ошибка измерений составила ±3%.

Оценка размера частиц ($d_{ср}$) в порошках выполнена по результатам определения величины их удельной поверхности [15]. Определение пикнометрической плотности ($\rho_{пикн}$) ДЛБ и образцов композита проведено согласно ГОСТ 31992.1-2012 (ISO 2811-1:2011).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав изучаемого композита сопоставим с химическим составом композита, полученного с использованием ПЦ в качестве выгорающей добавки [9].

Подобно окислительной термодеструкции древесины всех пород [16], по результатам исследования исходного ДЛБ методом ТГ-ДСК, десорбция физически связанной воды происходит в интервале температур 33–180°C (эндоэффекты, минимумы 50, 109 и 148°C). Процессы термодеструкции ДЛБ (дегидратация, деполимеризация и окисление) протекали последовательно в интервале температур 230–730°C. Процессам термодеструкции отвечают эффекты: максимумы 298°C (экзо), 424°C (экзо), 550°C (экзо), минимум 557°C (эндо) и максимум 652°C (экзо) соответственно.

По результатам изменения температурных интервалов термических процессов, протекающих в шихте композита, установлено, что увеличение количества ДЛБ в составе шихты понизило температуру протекания эндотермических (термодеструкция ДЛБ, разложение NH_4NO_3, образование $KFe_{11}O_{17}$) и экзотермических (окисление оксидов железа до γ-Fe_2O_3 и α-Fe_2O_3 и первичная рекристаллизация α-Fe_2O_3) процессов и сузило их температурные интервалы при обоих способах получения композита. В то же время увеличение количества ДЛБ в составе шихты привело к расширению температурных интервалов протекания эндо- (образование K_2MoO_4 и испарение ферритов) и экзотермических (образование K_2MoO_4 и собирательная рекристаллизация α-Fe_2O_3)

процессов при обоих способах получения композита. Определено, что с увеличением количества ДЛБ в составе шихты остальные эндо- и экзотермические процессы протекают разнонаправленно в зависимости от способа получения композита (табл. 1).

По результатам расчета определено значение энтальпии термодеструкции исходного ДЛБ, равное 11295 Дж/г. С введением выгорающей микродобавки 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ в состав шихты композита вклад энтальпии термодеструкции ДЛБ в общее значение энтальпии экзотермических процессов составил, %, 5.40/4.00 и 8.20/4.80 соответственно.

При повышении температуры одновременно прошли процессы термодеструкции ДЛБ, катализируемые присутствующими оксидами [9], и фазообразования сложных оксидов, стимулированные тепловыми эффектами термодеструкции ДЛБ. Следует учесть, что введение оксида церия CeO_2 в железо-калиевооксидную систему привело к смещению эндоэффектов образования моноферритов калия $KFeO_2$ в сторону бóльших, а полиферритов калия $KFe_{11}O_{17}$ – меньших температур, вследствие чего произошло перераспределение ферритных фаз [2]. При обоих способах получения сместилось начало температур образования $KFeO_2$ в область низких температур на 64°C/1°C и на 62°C/110°C, а $KFe_{11}O_{17}$ – на 170°C/58°C и 169°C/97°C при использовании 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ соответственно (табл. 1). Показано, что снижение температур начала образования $KFeO_2$ и $KFe_{11}O_{17}$ зависит от количества микродобавки ДЛБ при использовании золь-гель способа для приготовления шихты, но не зависит в случае применения способа соосаждения солей.

Температуры завершения процессов, идущих с изменением массы, с применением 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ и использованием способа соосаждения повысились на 110°C, а с использованием золь-гель способа эти температуры снизились на 37 и 179°C соответственно (табл. 1).

Таким образом, методом ТГ-ДСК определено комплексное влияние как количества микродобавки ДЛБ, так и способа получения на температуры завершения процессов фазообразования.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в образцах, обожженных при идентичных условиях, найдено сходство влияния способов получения на фазовый состав образцов композита. В конечных продуктах отсутствуют оксигидроксидные фазы железа. Следовательно, при обоих способах процессы дегидратации оксигидроксидных фаз и их фазовые переходы в оксид железа α-Fe_2O_3 [3] ускорялись, о чем свидетельствует снижение температуры получения α-Fe_2O_3 (табл. 1).

В образцах, обожженных при температуре 700°C, в отсутствии ДЛБ, идентифицированы фазы оксида железа α-Fe_2O_3 (76/68 об. %), оксида церия CeO_2 (11/18 об. %) и молибдата калия K_2MoO_4 (13/14 об. %). Введение в шихту 0.250 мас. % ДЛБ повлияло на изменение фазового состава образцов, обожженных при той же температуре. Количество фазы K_2MoO_4 увеличилось до 43/25 об. %. С использованием обоих способов образовалась фаза $KFeO_2$ (10 об. %). В отсутствии ДЛБ ферриты калия в композите формируются до 800°C. С введением в шихту ДЛБ температура образования ферритов калия снижена на 100°C. Аналогичное понижение температуры образования ферритов калия определено для композита с введением в шихту выгорающей добавки ПЦ [9].

В отсутствии промоторов средний размер ОКР α-Fe_2O_3 (650°C) равен 58 нм. В присутствии промоторов CeO_2 и K_2O [2] размер ОКР α-Fe_2O_3 уменьшился до 35 нм. В изучаемом нами композите, имеющем в своем составе набор промоторов K_2O, MoO_3, CeO_2, CaO, TiO_2, MgO и SiO_2, средний размер ОКР α-Fe_2O_3 уменьшился до 27/28 нм. С введением ДЛБ в шихту средний размер ОКР уменьшился до 23 нм с использованием способа соосаждения и практически не изменился с использованием золь-гель способа (30 нм). Снижение среднего размера ОКР α-Fe_2O_3 в полученном композите

Таблица 1. Процессы, протекающие в шихте композита, в зависимости от количества микродобавки ДЛБ и способа получения

Протекающий процесс	Тепловой эффект	Интервалы термических эффектов, °C					
		x, мас. %					
		0		0.125		0.250	
		Способы получения шихты					
		соосаждение	золь-гель	соосаждение	золь-гель	соосаждение	золь-гель
Удаление адсорбированной H_2O [17]	эндо	25–170	25–147	25–150	25–172	25–133	25–172
Окисление ДЛБ	эндо			25–150	25–172	25–133	25–172
Термодеструкция ДЛБ	экзо			230–698	172–730	196–698	172–600
	эндо			550–648	550–648	553–642	553–642
Разложение NH_4NO_3,	эндо	170–335	147–342	255–300	151–304	263–326	146–307
$Mg(OH)_2$, $Ce(OH)_4$, $Fe(OH)_3$ [18]	эндо	335–671	342–720	326–698	304–740	326–698	304–630
$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ [3]	экзо	305–418	311–406	314–402	304–400	312–412	304–393
$\gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ [3]	экзо	418–671	406–710	401–506	400–579	412–511	520–571
Образование K_2MoO_4							
(240–360) [19]	эндо	298–323	300–323	298–326	285–355	296–336	287–342
(360–500) [20]	экзо	426–507	411–483	405–513	400–524	415–512	416–497
(360–500) [21]	экзо	–	–	519–579	524–555	519–579	530–562
Образование							
$KFeO_2$ [22, 23]	эндо	614–671	657–721	550–640	658–743	552–657	547–601
$KFe_{11}O_{17}$ [22, 24]	эндо	817–961	846–949	647–712	788–928	648–730	749–807
Испарение ферритов [24]	эндо	1137–1200	830–937	1141–1200	830–946	1135–1200	798–946
Плавление K_2MoO_4 [24]	эндо	961–965	949–999	903–910	859–932	878–930	825–870
Рекристаллизация $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ [24]							
первичная	экзо	888–1060	983–1108	980–1013	920–996	987–1002	861–877
собирательная	экзо	1060–1200	1070–1200	1086–1200	1059–1200	1002–1200	950–1113
Завершение потери массы (по Маршу)		25–600	25–779	25–710	25–742	25–710	25–600

* Примечание. Отнесение температурных интервалов процессов проведено в соответствии с литературными данными.

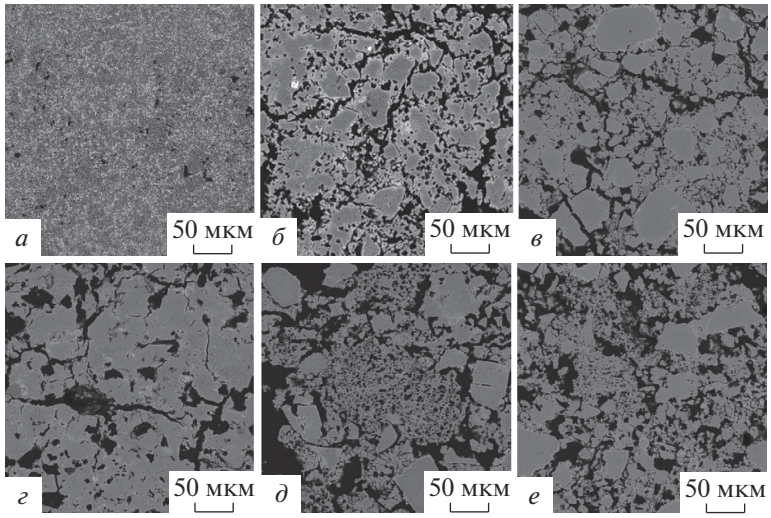


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов, полученных с использованием способа соосаждения с импрегнированием микродобавки ДЛБ в мас. %: 0 (*а*), 0.125 (*б*), 0.250 (*в*); с использованием способа золь-гель с импрегнированием микродобавки ДЛБ в мас. %: 0 (*г*), 0.125 (*д*), 0.250 (*е*).

объясняется формированием фазы $KFeO_2$, подобно формированию фазы $KFeO_2$ на поверхности частиц α-Fe_2O_3 в системе α-Fe_2O_3–K_2O [2]. Комбинированное влияние набора промоторов и выгорающей микродобавки с использованием способа соосаждения способствовало уменьшению агломерации α-Fe_2O_3.

Средние размеры ОКР CeO_2 и K_2MoO_4 в отсутствии ДЛБ были равны 27/25 и 49/73 нм соответственно. С введением 0.250 мас. % ДЛБ в шихту, средние размеры ОКР CeO_2 и K_2MoO_4 изменились до значений 15/37 и 14/85 нм соответственно. Уменьшение среднего размера ОКР CeO_2 на 55% с использованием способа соосаждения происходит вследствие сегрегации CeO_2 по границам агломератов. Увеличение среднего размера ОКР CeO_2 на 40% с использованием золь-гель способа позволяет судить об образовании агрегатов CeO_2 в объеме композита. В зависимости от способа получения шихты, оксид церия локализован не только в матрице α-Fe_2O_3, но и на поверхности агломератов, что подтверждено результатами исследований методом СЭМ (рис. 1). С использованием способа соосаждения в композите образовались агломераты, содержащие в своем объеме кристаллиты K_2MoO_4 меньших размеров, по сравнению с размерами кристаллитов K_2MoO_4, полученных при использовании золь-гель способа (рис. 1*в*, *е*). С введением микродобавки ДЛБ в шихту идентифицирована фаза $KFeO_2$, средний размер ОКР которой составил 114/200 нм. В композите, полученном с использованием способа соосаждения, средний размер ОКР $KFe_{11}O_{17}$ составил 160 нм, а в композите, полученном с использованием золь-гель способа, отмечено полное отсутствие данной фазы.

Установлено, что в образцах, полученных в отсутствии ДЛБ, средний размер ОКР образовавшихся фаз не зависит от способов получения, за исключением K_2MoO_4. Введение ДЛБ в шихту способствовало уменьшению средних размеров ОКР образовавшихся фаз композита с использованием способа соосаждения и увеличению с использованием золь-гель способа. Вероятно, с введением микродобавки ДЛБ в состав

Таблица 2. Характеристики образцов пористого железо-калиевооксидного композита

№ образца композита	Способ получения	Количество ДЛБ, мас. %	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м^2/г	Общий объем пор, $V_{пор}$, см^3/г	Средний диаметр мезопор, $d_{пор}$, нм	Средний диаметр макропор, $d_{пор}$, нм	Средний диаметр частиц, $d_{ср}$, мкм
1	Соосаждение	0	5.29 ± 0.04	0.008 ± 0.001	38 ± 1	52 ± 1	1.2 ± 0.1
2	Соосаждение	0.125	1.89 ± 0.04	0.007 ± 0.001	40 ± 1	100 ± 1	1.4 ± 0.1
3	Соосаждение	0.250	2.86 ± 0.04	0.006 ± 0.001	16 ± 1	130 ± 1	2.2 ± 0.1
4	Золь-гель	0	7.86 ± 0.04	0.011 ± 0.001	32 ± 1	58 ± 1	0.8 ± 0.1
5	Золь-гель	0.125	5.22 ± 0.04	0.013 ± 0.001	36 ± 1	75 ± 1	1.2 ± 0.1

композита процессы спекания, сопровождающиеся агломерацией вторичных частиц, ускоряются с использованием золь-гель способа.

Изучено формирование микроструктуры композита в зависимости от способов получения и количества введенного ДЛБ. В микроструктуре образцов композитов, синтезированных с использованием способов соосаждения (рис. 1*а*–*в*) и золь-гель (рис. 1*г*–*е*), наблюдается высокая однородность распределения всех компонентов материала. В матрице α-Fe_2O_3 (фазы серого цвета) равномерно распределены включения всех использованных промоторов (фазы светлого и белого цвета) либо в виде индивидуальных кристаллов, либо небольших кластеров.

С использованием обоих способов получения композита образовалась так называемая “сетка”, состоящая из кристаллитов размером 1 × 2 мкм, и сформировались агрегаты 20 × 40 и 60 × 70 мкм, что соответствует введению 0.125 и 0.250 мас. % ДЛБ. Размеры агломератов образцов, полученных с использованием золь-гель способа, в два раза меньше по сравнению с размерами агломератов образцов, полученных с использованием способа соосаждения, того же химического состава. Вероятно, речь идет о замедлении агломерации с использованием золь-гель способа.

Таким образом, установлена зависимость влияния способов получения композита на агломерацию кристаллитов при термообработке. Образцы, полученные в отсутствии ДЛБ, отличались большей пористостью (рис. 1*г*) с использованием золь-гель способа, чем с использованием способа соосаждения. Пористость образцов зависит от количества введенной выгорающей добавки в состав шихты (рис. 1*б*, *в*, *д*, *е*). С введением микродобавки ДЛБ в состав шихты получена структура мелкозернистой керамики с сетчато-ячеистым каркасом, аналогичной структуре пенокерамики [25].

Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии подтвердили результаты измерения текстурных характеристик и расчета среднего размера частиц образцов, полученных с применением ДЛБ (табл. 2). Размер кристаллитов, определенный по уширению линии рентгеновской дифракции в пределах погрешности методов, соответствовал размеру частиц по результатам исследований методами СЭМ и низкотемпературной физической сорбции азота.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) и общий объем пор ($V_{пор}$) образцов с применением ДЛБ, полученных с использованием золь-гель способа, выше в два раза значений $S_{уд}$ и $V_{пор}$ образцов, полученных с использованием способа соосаждения, что объясняется дисперсностью частиц. В образцах, полученных обоими способами, обнаружено наличие мезопор диаметром до 40 нм и макропор диаметром до 130 нм, что соответствует бидисперсной структуре композита. Если средний диаметр мезопор в образцах, полученных обоими способами, одинаков, то средний диаметр макропор выше у образцов композита, полученного с применением ДЛБ и использованием способа соосаждения (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения процессов фазообразования в многокомпонентном композите в условиях термического нагрева, вследствие введения в шихту диоксанлигнина березы (0.125–0.250 мас. %), имеющего повышенное содержание углерода в структуре и более высокую термическую устойчивость по сравнению с порошковой целлюлозой, установлено, что как способ получения, так и количество выгорающей микродобавки оказали существенное влияние на температурные интервалы эндо- и экзотермических процессов, протекающих при формировании фазового состава, морфологии и структуры композита. Для изготовления пористого железо-калиевооксидного композита со средним диаметром мезопор 16 нм и макропор 130 нм, отвечающим бидисперсной структуре, предложен способ, включающий импрегнирование выгорающей микродобавки диоксанлигнина березы продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способа соосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 20-43-110001 с использованием оборудования Центров Коллективного Пользования “Химия” ИХ и “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.* Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 1. С. 29–36.
2. *Lamberov A.A., Dementeva E.V., Kuzmina O.V., Gilmanov K.K.* Investigating the mechanism of the effect of cerium additives on the properties of the iron-potassium the active system component of dehydrogenation catalysts of hydrocarbons report 2 // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. № 1. P. 50–60.
3. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses // Weinheim, Germany: Wiley, 2003. 703 p.
4. *Комаров В.С., Бесараб С.В.* Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2013. № 1. С. 36–39.
5. *Комаров В.С., Бесараб С.В.* Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: 2014. М.: ООО “Научно-издательский центр ИНФРА-М”. 203 с.
6. Пат. RU2470704 Катализатор дегидрогенизации. Опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36.
7. *Гаршин А.П.* Материаловедение. Техническая керамика в машиностроение. Учебник. Москва, 2018. Сер. 63. 296 с.
8. *Ратько А.И., Иванец А.И., Азаров С.М.* Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO_2 // Неорг. матер. 2008. Т. 44. № 7. С. 883–889.
9. *Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Казакова Е.Г., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.* Влияние порошковой целлюлозы и способа получения шихты на фазовый состав и характеристики железокалиевооксидного материала // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 10. С. 1271–1282.
10. *Belyy V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V.* Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (Betula verrucosa) and apple (Malus domestica) wood. International Journal of Biological Macromolecules // 2019. V. 128. P. 40–48.
11. *Pepper J.M., Siddiqueullah M.* The effect of initial acid concentration on the lignin isolated by the acidolysis of aspen wood // Canad. J. Chem. 1961. V. 39. № 7. P. 1454–1461.
12. *Kraus W., Nolze G.* Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301–303.
13. *Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P.* New developments in the inorganic crystal structure database (ICSD): accessibility in support of materials research and design // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 3. P. 364–369.
14. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография / Под ред. Урусова В.С. М.: КДУ, 2005. 592 с.
15. *Гаврилова Н.Н.* Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.
16. *Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А.* Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журн. 2015. № 6. С. 17–30.

17. *Михайлов В.И., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В., Рябков Ю.И.* Влияние электрокинетических свойств целлюлозы на морфологию оксида железа (III) при темплатном синтезе // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С.752–763.
18. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
19. *Muan A., Gee C.L.* Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide-Al_2O_3 in Air and at 1 Atm. O_2 Pressure // J. Am. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 6. P. 207–214.
20. *Гудкова И.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Куратьева Н.В.* Фазообразование в системах Li_2MoO_4–K_2MoO_4–$MMoO_4$ (M = Ca, Pb, Ba) и кристаллическая структура α-$KLiMoO_4$ // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1517–1526.
21. Пат. РФ 2187364 Катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов. Опубл. 20.08.2002. Бюл. № 23.
22. *Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Щатохина Е.В., Иванова А.В., Губайдуллина А.М.* Влияние условий термообработки железооксидного катализатора дегидрирования на образование полиферритных фаз // Неорг. матер. 2008. Т.44. № 1. С. 95–101.
23. *Kotarba A., Rozek W., Serafin I., Sojka Z.* Reverse effect of doping on stability of principal components of styrene catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_{22}O_{34}$ // J. Catalysis. 2007. V. 247. № 2. P. 238–244.
24. *Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.* Исследование железооксидного катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$. II. Термодинамика сублимации K_2O // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2014. Т. 57. № 3. С. 12–15.
25. *Gibson L.J., Ashby M.F.* Cellular solids: structure and properties. Cambridge University Press. 1997. 510 p.

EDN: OJWNPK
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 343–349**

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛИКВИДУСА ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ОКСИДОВ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ, ЦИРКОНИЯ

© 2022 г. В. П. Воробьева[1], А. Э. Зеленая[1], В. И. Луцык[1], В. И. Альмяшев[2, 3, 4], В. А. Ворожцов[2, *], В. Л. Столярова[2, 5]

[1]*Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия*
[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*
[3]*ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова", Копорское шоссе, 72, Ленинградская область, Сосновый Бор, 188540 Россия*
[4]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*
[5]*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*
**e-mail: st011089@student.spbu.ru*

Поступила в редакцию 26.07.21 г.
После доработки 04.08.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Задачей настоящей статьи был прогноз возможных нонвариантных реакций в четверной системе, сформированной оксидами титана, алюминия, кремния и циркония. В результате, на основе данных о нонвариантных превращениях в ограняющих тройных системах была выведена схема фазовых реакций с участием жидкости и далее описаны контуры гиперповерхностей ликвидуса по базовым нонвариантным точкам, принадлежащим бинарным и тройным системам, а также шести полученным точкам четверной системы: двум – перитектическим, двум – эвтектическим и двум промежуточным, соответствующим фазовым реакциям двух вариантов перитектического типа.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, четырехмерная визуализация, оксид титана, оксид алюминия, оксид кремния, оксид циркония

DOI: 10.31857/S0132665121060366

ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки моделирования фазовых равновесий в четверной системе TiO_2–Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 были предприняты в работе [1], автор которой рассмотрел субсолидусную тетраэдрацию системы на шесть подсистем: TiO_2–SiO_2–Al_2TiO_5–$ZrTiO_4$, SiO_2–Al_2TiO_5–$ZrTiO_4$–$Al_6Si_2O_{13}$, SiO_2–$ZrTiO_4$–$Al_6Si_2O_{13}$–$ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$–$Al_6Si_2O_{13}$–$ZrSiO_4$–ZrO_2, $ZrTiO_4$–$Al_6Si_2O_{13}$–ZrO_2–Al_2TiO_5, $Al_6Si_2O_{13}$–ZrO_2–Al_2TiO_5–Al_2O_3 [1, с. 115, рис. 22], а также ликвидус гипотетической *T–x–y–z* диаграммы эвтектического типа [1, с. 123, рис. 24]. Позже субсолидусная тетраэдрация обсуждалась во многих статьях того же автора (например, [2]).

После успехов в разработке 3D компьютерных моделей *T–x–y* диаграмм тройных систем на огранении четверной системы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 [3, 4], проверки экспериментальных и расчетных данных в сопоставлении с результатами моделирования фазовых равновесий с использованием базы данных NUCLEA [5, 6] и совершенство-

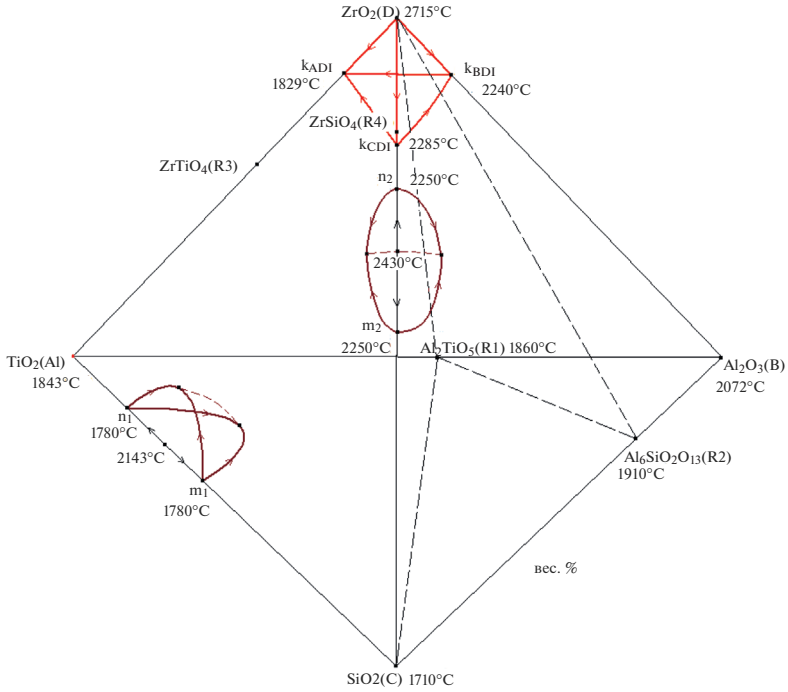


Рис. 1. Проекция прототипа гиперповерхностей ликвидуса высокотемпературной полиморфной модификации циркония и двух областей расслаивания жидкости со схемой тетраэдрации на подсистемы TiO_2–Al_2TiO_5–SiO_2–ZrO_2 (A–R1–C–D), SiO_2–Al_2TiO_5–$Al_6Si_2O_{13}$–ZrO_2 (C–R1–R2–D), Al_2TiO_5–$Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3–ZrO_2 (R1–R2–B–D) [11, 17, 19].

вания технологии сборки четырехмерных (4D) моделей *T–x–y–z* диаграмм [7, 8] появились перспективы разработки 4D компьютерной модели *T–x–y–z* диаграммы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2.

Сначала предлагается рассмотреть опыт прогнозирования гиперповерхностей ликвидуса не для реальной системы, а для ее прототипа, в котором, для удобства визуализации всех геометрических элементов диаграммы, температурные и концентрационные координаты нонвариантных точек могут смещаться без нарушения топологических закономерностей диаграммы.

Адекватность построенной четырехмерной модели проверяется путем сравнения ее двумерного разреза, полученного двумя способами: изоплетным разрезом трехмерного изотермического сечения исходной модели и изотермическим разрезом ее трехмерного изоплетного сечения (при одной и той же изотермической температуре и одном и том же расположении базовых точек изоплеты) [9].

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

По типу формы ликвидуса шесть бинарных систем, формирующих четверную систему оксидов титана, алюминия, кремния и циркония, в основном, являются эвтектическими. Две из них – TiO_2–Al_2O_3 [10, 11] и SiO_2–Al_2O_3 [12–16] – разбиваются на две эвтектические подсистемы с конгруэнтно плавящимися соединениями: титанатом алюминия Al_2TiO_5 и муллитом $Al_6Si_2O_{13}$ соответственно. На ликвидусе трех систем с ок-

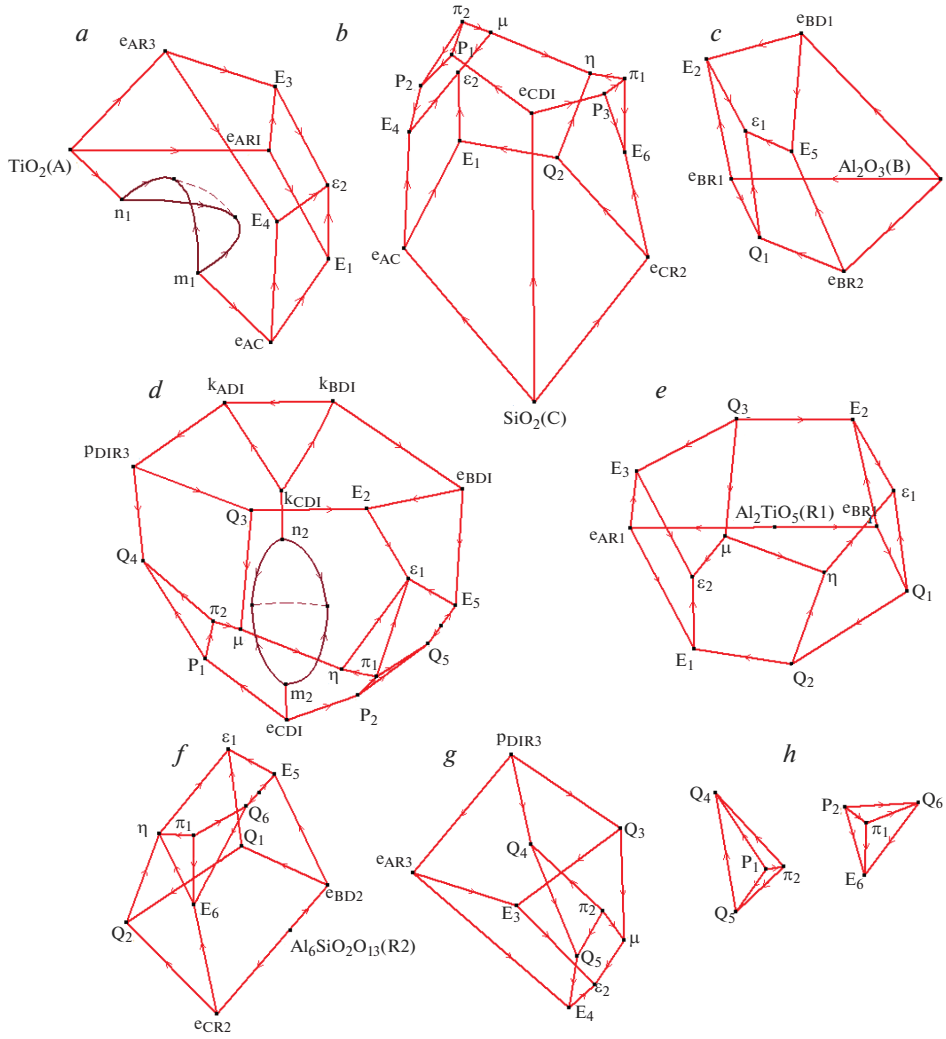
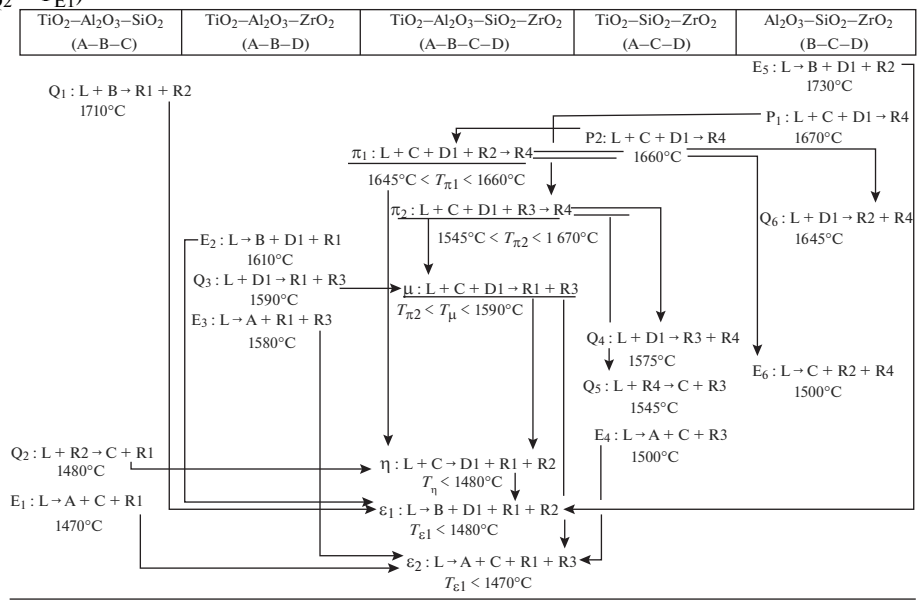


Рис. 2. Прототипы гиперповерхностей, соответствующих началу первичной кристаллизации оксидов TiO_2 (A) (*а*), SiO_2 (C) (*б*), Al_2O_3 (B) (*в*), T–ZrO_2 (D1) (*г*) и соединений Al_2TiO_5 (R1) (*д*), $Al_6Si_2O_{13}$ (R2) (*е*), $ZrTiO_4$ (R3) (*ж*), $ZrSiO_4$ (R4) (*з*).

сидом циркония проявляется полиморфный переход между двумя высокотемпературными модификациями ZrO_2, кубической и тетрагональной. В двух системах – TiO_2–SiO_2 [17] и SiO_2–ZrO_2 [18–21], кроме эвтектических реакций, имеет место расслаивание жидкости. В системе TiO_2–ZrO_2 [22, 23] эвтектической реакции предшествует перитектическая реакция $L + ZrO_2 \rightarrow ZrTiO_4$ образования инконгруэнтно плавящегося соединения – титаната циркония $ZrTiO_4$ (или $(Zr,Ti)_2O_8$). Простейшая из двойных систем – Al_2O_3–ZrO_2 [24–26] – тоже эвтектическая, усложненная лишь полиморфным переходом между кубической и тетрагональной модификациями оксида циркония.

Таблица 1. Предполагаемая схема фазовых реакций высокотемпературной части системы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 (A–B–C–D) с соединениями Al_2TiO_5 (R1), $Al_6Si_2O_{13}$ (R2), $ZrTiO_4$ (R3), $ZrSiO_4$ (R4)* (температурный ряд: $T_{E5} > T_{Q1} > T_{P1} > T_{P2} > T_{Q6} > T_{E2} > T_{Q3} > T_{E3} > T_{Q4} > T_{E6} > T_{Q5} > T_{E4} > T_{Q2} > T_{E1}$)



* Исходные компоненты на схеме переобозначены как TiO_2 – A, Al_2O_3 – B, SiO_2 – C, ZrO_2 – D, T–ZrO_2 – D1, а соединения – как Al_2TiO_5 – R1, $Al_6Si_2O_{13}$ – R2, $ZrTiO_4$ – R3, $ZrSiO_4$ – R4; температуры нонвариантных превращений в тройных системах: T_{E5}=1730°C [32], T_{Q1} = 1710°C [28], T_{P1} = 1670°C [31], T_{P2} = 1660°C [32], T_{Q6} = 1645°C [32], T_{E2} = 1610°C [29], T_{Q3} =1590°C [29], T_{E3} = 1580°C [29], T_{Q4} = 1575°C [31], T_{E6} = 1550°C [32], T_{Q5} = 1545°C [31], T_{E4} = 1500°C [31], T_{Q2} = 1480°C [28], T_{E1}=1470°C [28].

Прежде, чем приступать к построению трехмерных (3D) компьютерных моделей *T–x–y* диаграмм, формирующих оксидную систему титана, алюминия, кремния и циркония, стоит отметить, что используемое программное обеспечение требует переобозначения исходных компонентов и образуемых ими соединений [3, 4, 7, 9]. В итоге, TiO_2 обозначается буквой A, Al_2O_3 – буквой B, SiO_2 – как C, кубическая модификация ZrO_2 – как D, а его тетрагональная полиморфная модификация T–ZrO_2 – как D1. Соответственно, соединения обозначаются буквами R: Al_2TiO_5 – R1, $Al_6Si_2O_{13}$ – R2, $ZrTiO_4$ – R3, $ZrSiO_4$ – R4 (рис. 1). Это позволяет упрощать запись схем фазовых реакций (табл. 1), а, например, двойные эвтектики в подсистемах TiO_2–Al_2TiO_5 (A–R1) и Al_2TiO_5–Al_2O_3 (R1–B), разбиваемых соединением Al_2TiO_5 (R1) в системе TiO_2–Al_2O_3 (A–B), удобно кратко обозначать как e_{AR1} и e_{BR1} соответственно (рис. 2).

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

В трех из четырех тройных систем расслаивание жидкости, характерное для двойных систем TiO_2–SiO_2 и SiO_2–ZrO_2, принципиально не влияет на геометрическое строение ликвидуса, проявляясь лишь в виде одного (в системах TiO_2–Al_2O_3–SiO_2 и Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2) или двух (в системе TiO_2–SiO_2–ZrO_2) куполов несмешиваемости.

Двум полиморфным модификациям – кубической и тетрагональной – оксида циркония соответствуют по две поверхности ликвидуса в трех тройных системах, формируемых с его участием.

В системе TiO_2–Al_2O_3–SiO_2 [12, 27, 28] имеют место три нонвариантные реакции:

$$Q_1\ (1710°C\ [28]):\ L + Al_2O_3 \rightarrow Al_2TiO_5 + Al_6Si_2O_{13},$$

$$Q_2\ (1480°C\ [28]):\ L + Al_6Si_2O_{13} \rightarrow SiO_2 + Al_2TiO_5,$$

$$E_1\ (1470°C\ [28]):\ L \rightarrow TiO_2 + SiO_2 + Al_2TiO_5$$

и, кроме купола несмешиваемости жидкостей, ликвидус образуют пять поверхностей начала первичной кристаллизации трех исходных оксидов и двух соединений: титаната алюминия и муллита.

Систему TiO_2–Al_2O_3–ZrO_2 [29, 30] тоже характеризуют три нонвариантные реакции

$$Q_3\ (1590°C\ [29]):\ L + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow Al_2TiO_5 + ZrTiO_4,$$

$$E_2\ (1610°C\ [29]):\ L \rightarrow Al_2O_3 + T\text{-}ZrO_2 + Al_2TiO_5,$$

$$E_3\ (1580°C\ [29]):\ L \rightarrow TiO_2 + Al_2TiO_5 + ZrTiO_4$$

и шесть поверхностей ликвидуса оксидов титана, алюминия, обеих полиморфных модификаций оксида циркония, титаната алюминия и титаната циркония.

Систему TiO_2–SiO_2–ZrO_2 [31], кроме поверхностей ликвидуса исходных оксидов, включая обе высокотемпературные полиморфные модификации ZrO_2, титаната циркония и двух куполов расслаивания жидкости, отличает внутреннее поле ликвидуса циркона, а также, кроме перитектической

$$P_1\ (1670°C\ [31]):\ L + SiO_2 + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4$$

и эвтектической

$$E_4\ (1500°C\ [31]):\ L \rightarrow TiO_2 + SiO_2 + ZrTiO_4$$

реакций, две квазиперитектические

$$Q_4\ (1575°C\ [31]):\ L + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow ZrTiO_4 + ZrSiO_4,$$

$$Q_5\ (1545°C\ [31]):\ L + ZrSiO_4 \rightarrow SiO_2 + ZrTiO_4.$$

Похожую по структуре поверхностей ликвидуса, но не с двумя, а с одним куполом несмешиваемости, имеет система Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 [4, 32]: поверхности первичной кристаллизации оксидов алюминия и кремния, двух модификаций оксида циркония, муллита и внутреннее поле ликвидуса циркона, а также четыре нонвариантные реакции:

$$P_2\ (1660°C\ [32]):\ L + SiO_2 + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4,$$

$$Q_6\ (1645°C\ [32]):\ L + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow ZrSiO_4 + Al_6Si_2O_{13},$$

$$E_5\ (1730°C\ [32]):\ L \rightarrow Al_2O_3 + T\text{-}ZrO_2 + Al_6Si_2O_{13},$$

$$E_6\ (1550°C\ [32]):\ L \rightarrow SiO_2 + Al_6Si_2O_{13} + ZrSiO_4.$$

ЧЕТВЕРНАЯ СИСТЕМА

Купола несмешиваемости жидкости в тройных системах, примыкающих к ребрам TiO_2–SiO_2 и SiO_2–ZrO_2, очевидно, так и остаются автономными, не взаимодействуя друг с другом (рис. 1). Кубической полиморфной модификации оксида циркония соответствует гиперповерхность вблизи вершины ZrO_2. Конгруэнтно плавящиеся соединения Al_2TiO_5 и $Al_6Si_2O_{13}$ разбивают тетраэдр на подсистемы TiO_2–Al_2TiO_5–SiO_2–ZrO_2, SiO_2–Al_2TiO_5–$Al_6Si_2O_{13}$–ZrO_2, Al_2TiO_5–$Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3–ZrO_2.

Анализ всех нонвариантных реакций четырех тройных систем логически приводит к схеме шести фазовых реакций с участием расплава в высокотемпературной части T–x–y–z диаграммы (табл. 1):

– двум перитектическим

$$\pi_1\ (1645°C < T_{\pi1} < 1660°C)\text{: L} + SiO_2 + T\text{-}ZrO_2 + Al_6Si_2O_{13} \rightarrow ZrSiO_4,$$

$$\pi_2\ (1645°C < T_{\pi2} < 1670°C)\text{: L} + SiO_2 + T\text{-}ZrO_2 + ZrTiO_4 \rightarrow ZrSiO_4,$$

– двум – эвтектическим, завершающим кристаллизацию в системе

$$\varepsilon_1\ (T_{\varepsilon1} < 1480°C)\text{: L} \rightarrow Al_2O_3 + T\text{-}ZrO_2 + Al_2TiO_5 + Al_6Si_2O_{13},$$

$$\varepsilon_2\ (T_{\varepsilon2} < 1470°C)\text{: L} \rightarrow TiO_2 + SiO_2 + Al_2TiO_5 + ZrTiO_4,$$

– а также двум промежуточным квазиперитектического типа

$$\mu\ (T_{\pi2} < T_{\mu} < 1590°C)\text{: L} + SiO_2 + T\text{-}ZrO_2 \rightarrow Al_2TiO_5 + ZrTiO_4,$$

$$\eta\ (T_{\eta} < 1480°C)\text{: L} + SiO_2 \rightarrow T\text{-}ZrO_2 + Al_2TiO_5 + Al_6Si_2O_{13}$$

с двумя и тремя продуктами реакции соответственно.

Следуя этой логике, оказывается, что самые простые гиперповерхности соответствуют началу первичной кристаллизации оксидов титана (рис. 2*а*) и алюминия (рис. 2*в*). Немного сложнее – гиперповерхности ликвидуса соединений: титаната алюминия (рис. 2*д*), муллита (рис. 2*е*), титаната циркония (рис. 2*ж*). Самыми сложными по геометрическому строению оказываются гиперповерхности ликвидуса оксида кремния (рис. 2*б*) и тетрагональной модификации оксида циркония (рис. 2*г*). Кроме того, в системе следует ожидать два внутренних поля ликвидуса циркона (рис. 2*з*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведена схема фазовых реакций с участием расплава, которая включает шесть пятифазных нонвариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические, причем одна дает две, другая – три продукта реакции.

Предполагается, что ликвидус четверной системы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 состоит из 12-ти гиперповерхностей: две соответствуют областям расслаивания жидкости, остальные девять – началу первичной кристаллизации исходных оксидов, включая две высокотемпературные полиморфные модификации оксида циркония, двух конгруэнтно плавящихся соединений – титаната алюминия и муллита – и инконгруэнтно плавящегося титаната циркония, а также двух фрагментов гиперповерхности ликвидуса циркона.

Полученный прототип ликвидуса четырехкомпонентной оксидной системы станет основой для дальнейшего планирования экспериментального определения, прежде всего, координат выведенных шести нонвариантных точек.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pena P.* Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de interés tecnológico, sistema ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2 // Ph D thesis. University Complutense of Madrid. 1979. 275 p.
2. *Wohlfromm H., Moya J.S., Pena P.* Effect of $ZrSiO_4$ and MgO Additions on Reaction Sintering and Properties of Al_2TiO_5–based Materials // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 3753–3764.
3. *Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E.* Computer Models of Phase Diagrams for Ceramic Systems TiO_2–SiO_2–Al_2O_3 and ZrO_2–SiO_2–Al_2O_3 // J. Silicate Based and Composite Materials. 2016. V. 68. P. 52–55.
4. *Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I.* Using a 3D Computer Model of the T–x–y Diagram of the ZrO_2–SiO_2–Al_2O_3 System to Resolve Contradictions in the Initial Experimental Data // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 894–901.
5. *Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentseva L., Piluso P., Wiss T.* Improvement of the European Thermodynamic Database NUCLEA // Prog. Nucl. Energy. 2010. V. 52. No 1. P. 84–96.

6. *Ворожцов В.А., Юрченко Д. А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л.* Фазовые равновесия в системе Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2: расчёт и эксперимент // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 1–14.
7. *Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M.* Multicomponent Systems Simulation by the Software of "Diagrams Designer" // J. International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2008. № 2(1). P. 176–184.
8. *Lutsyk V., Zelenaya A.* Improvement of the Method to Search Low–Melting Solvents for the Crystals $MBaNa(BO_3)_2$ (M = Sc,Y) Growth // Solid State Sci. 2012. V. 14. № 11–12. P. 1604–1608.
9. *Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Sineva S.I., Starykh R.V., Novozhilova O.S.* High–Temperature Area of the Fe–Ni–Co–Cu Phase Diagram: Experimental Study and Computer Design // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. № 2. P. 175–193.
10. *Islak S., Buytoz S., Ersoz E., Orhan N., et al.* Effect on Microstructure of TiO_2 Rate in Al_2O_3–TiO_2 Composite Coating Produced Using Plasma Spray Method // Optoelectron. Adv. Mat. 2012. V. 6. № 9–10. P. 844–849.
11. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука. 1969. 822 с.
12. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American. Ceramic Society. 1964. 600 p.
13. *de Noirfontaine M.N., Tusseau–Nenez S., Girod–Labianca C., Pontikis V.* CALPHAD Formalism for Portland Clinker: Thermodynamic Models and Databases // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 1471–1479.
14. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Твердые растворы в системе Al_2O_3–SiO_2 // Изв. АН СССР, ОХН. 1958. № 1. С.8–11.
15. *Aramaki S., Roy R.* Revised Phase Diagram for the System Al_2O_3–SiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 5. P. 229–242.
16. *Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C.* Thermodynamic Assessment of Al_2O_3–SiO_2–Ce_2O_3 System // Metall. Res. Technol. 2017. V. 114. № 3. P. 304.
17. *Kirillova S.A., Almjashev V.I., Gusarov V.V.* Phase Relationships in the SiO_2–TiO_2 System // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 9. P. 1464–1471.
18. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Ликвация в системе ZrO_2–SiO_2 // Изв. АН СССР, ОХН. 1956. № 2. С.157–162.
19. *Butterman W.C., Foster W.R.* Zircon Stability and the ZrO_2–SiO_2 Phase Diagram // Am. Mineral. 1967. V. 52. № 5–6. P. 880–885.
20. *Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G.* Study and Thermodynamic Analysis of the ZrO_2–SiO_2 System // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 2. P. 200–203.
21. *Kwon S.Y., Jung I.–H.* Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the CaO–ZrO_2 and SiO_2–ZrO_2 Systems // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
22. *Troitzsch U., Ellis D.J.* The ZrO_2–TiO_2 Phase Diagram // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 11. P. 4571–4577.
23. *Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Experimental Investigation of Phase Relations and Thermodynamic Properties in the ZrO_2–TiO_2 System // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 386–399.
24. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina–Zirconia–Yttria // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 4. P. 893–902.
25. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V.* Phase Diagram of the System: Al_2O_3–ZrO_2 // Ceram. Int. 2000. V. 26. P. 821–823.
26. *Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M., Aldinger F.* On the Phase Relations in the ZrO_2–$YO_{1.5}$–$AlO_{1.5}$ System // J. Alloys Compd. 2006. V. 420. № 1–2. P. 237–245.
27. *Chen B., Feng J., Zhai. Y., Sun Z., Liu H., Jiang Y., He J., Peng H.* Effect of Oxide Particles on Microstructure and Mechanical Properties of the 45 Carbon Structural Steel // Materials. 2020. V. 13. № 5. P. 1232.
28. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1972. 448 с.
29. *Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1974. 514 с.
30. *Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Thermodynamic Description of the ZrO_2–TiO_2–Al_2O_3 System Based on Experimental Data // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 10. P. 3461–3469.
31. *Pena P., De Aza S.* El sistema ZrO_2–SiO_2–TiO_2 // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 1976. V. 15. № 2. P. 93–95.
32. *Pena P., De Aza S.* The Zircon Thermal Behavior: Effect of Impurities // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 135–142.

EDN: JLEDUJ
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 350–360**

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЛЮМИНАТОВ ЛЮТЕЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г.
В. Ф. Попова[1, *], В. Л. Уголков[1], Е. А. Тугова[2], А. Г. Петросян[3]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия
[3]Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2, 0203 Армения
**e-mail: popova-ihs@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.07.21 г.
После доработки 02.08.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Совокупность технически полезных физико-химических свойств позволяет использовать материалы на основе алюминатов лютеция в качестве лазеров, а также сцинтилляторов, в калориметрии в физике высоких энергий и в медицинской диагностике. Синтез монокристаллов на основе алюминатов лютеция $LuAlO_3$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ проводят в инертных, в инертно-восстановительных средах и в вакууме. В данной работе впервые исследована стабильность алюминатов лютеция в системе Lu_2O_3–Al_2O_3 методом дифференциально-термического анализа до 2100°C с последующим рентгенофазовым анализом в атмосфере гелия и динамическом вакууме. Проведен сравнительный анализ поведения алюминатов лютеция с ранее полученными данными на воздухе и в атмосфере аргон-водорода. Были использованы монокристаллы соединений $LuAlO_3$ (структурный тип перовскита) и $Lu_3Al_5O_{12}$ (структурный тип граната), полученные методом Бриджмена. Поликристаллы $Lu_4Al_2O_9$ (моноклинная структура) синтезированы закалкой из расплава.

Ключевые слова: алюминаты лютеция, нестабильность фаз, ДТА
DOI: 10.31857/S0132665121060275

ВВЕДЕНИЕ

Синтез монокристаллов имеет важное практическое значение, т.к. многие из них служат основой новых современных приборов. Монокристаллы алюминатов лютеция на основе $Lu_3Al_5O_{12}$ и $LuAlO_3$, активированные ионами редкоземельных элементов, широко используются в различных лазерах, излучающих в широком спектральном диапазоне [1]. В последние годы особенно интенсивно исследуются кристаллы с ионами Yb^{3+}, излучающими в области 1 мкм. В частности было показано, что благодаря своей высокой теплопроводности, высокому поперечному сечению излучения и высокой квантовой эффективности люминесценции, кристаллы $Lu_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+} могут успешно конкурировать с кристаллами $Y_3Al_5O_{12}$:Yb [2]. Кристаллы $LuAlO_3$:Yb^{3+} также обладают высокими термо-оптическими свойствами и перспективны для использования в качестве активных элементов лазеров с диодной накачкой для применений в высокоточной микрообработке и в биомедицине. Установлено, что кристаллы $LuAlO_3$, по сравнению с $YAlO_3$, более предпочтительны, в особенности для пико- и фемтосекунд-

ных лазеров с диодной накачкой с высокой выходной мощностью [3]. Благодаря высокой плотности и высокому Z_{eff}, алюминаты лютеция $LuAlO_3$ и $Lu_3Al_5O_{12}$, активированные ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}, представляют большой интерес для сцинтилляции [4–10].

Известно, что система Lu_2O_3–Al_2O_3 характеризуется существованием трех соединений с мольным отношением $Lu_2O_3 : Al_2O_3 = 2 : 1$ ($Lu_4Al_2O_9$; моноклинная структура), 1 : 1 ($LuAlO_3$; структура перовскита) и 3 : 5 ($Lu_3Al_5O_{12}$; структурный тип граната) .

Исследование системы Lu_2O_3–Al_2O_3 представляет научный интерес для кристаллохимии соединений со структурой перовскита, поскольку анализ литературных данных указывает, что перовскитовая фаза $LuAlO_3$ относится к нестабильным соединениям. И поэтому вариантов присутствия этого соединения на фазовых диаграммах может быть несколько, в зависимости от экспериментальных условий и применяемых методов исследования [11–13].

Система Lu_2O_3–Al_2O_3 изучена в работе [11] методом отжига и закалки на воздухе в области температур 1000–2300°C. Установлено существование двух соединений – $Lu_3Al_5O_{12}$ (структура граната) и $Lu_4Al_2O_9$ (моноклинная структура) [11]. В соответствии с приведенной диаграммой, соединение $Lu_4Al_2O_9$ имеет инконгруэнтный характер плавления при 2000°C. Соединение $Lu_3Al_5O_{12}$ является наиболее устойчивым в рассматриваемой системе и плавится без разложения при 2060°C. На диаграмме представлен также возможный метастабильный вариант участка системы с термическим максимумом соединения $LuAlO_3$, который имеет место только при охлаждении от температуры выше ликвидуса.

В работе [12] представлена расчетная фазовая диаграмма системы Lu_2O_3–Al_2O_3, предполагающая перитектическое плавление $LuAlO_3$ и конгруэнтное плавление $Lu_4Al_2O_9$.

На диаграмме системы Lu_2O_3–Al_2O_3 в аргон-водородной среде [13] показано образование всех трех соединений, а также отмечена область стабильности фазы перовскита (между 1750 и 1930°C), установлена область существования твердых растворов на основе фазы граната $Lu_3Al_5O_{12}$ и определен нижний температурный предел устойчивости моноклинной фазы $Lu_4Al_2O_9$ (1650°C).

Основные сложности в изучении системы Lu_2O_3–Al_2O_3 связаны с выявлением области устойчивости перовскитовой фазы, поэтому наиболее противоречивые данные относятся к области отношений $Lu_2O_3 : Al_2O_3 = 1 : 1$ ввиду трудности получения соединения $LuAlO_3$ со структурой перовскита. Возможность реализации перовскитовой структуры находится в зависимости от условий синтеза, и ее получение возможно в особых условиях.

Традиционными методами твердофазного синтеза с нагреванием стехиометрической смеси оксида лютеция и корунда до температуры плавления и кристаллизацией из раствора легкоплавких солей это соединение, $LuAlO_3$, получить не удалось [11]. Ортоалюминат лютеция был получен в виде монокристаллов методом Чохральского [14], а потом и методом Бриджмена [15].

Интенсивность термического разложения неустойчивого $LuAlO_3$ зависит от температуры отжига и дисперсности образцов. Разложение протекает по различным механизмам в зависимости от дисперсности образцов [16]. Установлено, что перовскит $LuAlO_3$ разлагается в твердой фазе на 3 : 5 + Lu_2O_3. Однако плавится это соединение с образованием гранатовой 3 : 5 и моноклинной 2 : 1 фаз.

Скорость и механизм разложения, а также степень нарушения состава образцов могут зависеть и от характера окружающей среды.

Необходимым условием при получении $LuAlO_3$ в форме монокристаллов (либо поликристаллов) является возможность глубокого переохлаждения расплава, при кото-

ром возможно формирование зародышей этой фазы. При оптимизации получения указанных материалов выращивание кристаллов проводят в разных инертных, инертно-восстановительных средах или в вакууме. В последнем случае имеет место очистка расплава от некоторых остаточных примесей, однако возможна частичная потеря и основных компонентов, ввиду их диссоциативного испарения.

В настоящей работе представлены результаты исследования устойчивости, характера плавления и перекристаллизации алюминатов лютеция $Lu_4Al_2O_9$, $LuAlO_3$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ в системе Lu_2O_3–Al_2O_3 методом ДТА до 2100°C в атмосфере гелия и динамическом вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминаты лютеция $LuAlO_3$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ были получены в виде монокристаллов методом Бриджмена. Соединение $Lu_4Al_2O_9$ ситезировано в поликристаллическом виде закалкой из расплава. Соединение $Lu_4Al_2O_9$ имеет моноклинную ячейку (пр. гр. $P21/c$) с параметрами: $a = 7.236$ (2), $b = 10.333$ (2), $c = 11.096$ (3) Å, $\beta = 108.38(2)°$ [17, 18]. Соединение $Lu_3Al_5O_{12}$ является кубическим (пр. гр. O_h^{10}-$Ia3d$) и относится к структурному типу граната с параметром элементарной ячейки $a_o = 11.907$–11.923 Å [19]. Рентгеновская дифрактограмма $LuAlO_3$ со структурой перовскита принадлежит к орторомбической сингонии: пр. гр. $Pbnm$, $a = 5.106$, $b = 5.335$, $c = 7.304$ Å, $V = 198.9$ Å^3 [20].

Комплексный термический анализ образцов выполняли на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH 20-2100°C (вольфрамовая печь, W/Re термопара, вольфрамовый тигель). Измерения проводили в атмосфере гелия (99.999% чистоты) и динамическом вакууме (5×10^{-5} mBar) со скоростью нагревания/охлаждения 10 и 20 K/min. Образцы использовали в виде кусочков объемом 10–15 мм^3, масса образцов составляла ~20 мг. Значения температуры соответствующих термических эффектов фиксировали по началу эффектов на кривых ДТА и погрешность определения составляет ±2°C. Фазовый состав продуктов после охлаждения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 и 3 представлены данные ДТА алюминатов лютеция в атмосфере гелия и в вакууме. С целью исследования влияния скорости нагревания/охлаждения и максимальной температуры нагревания, для каждого образца было проведено два цикла нагревания и охлаждения. В первом цикле процессы проходят со скоростью 20 К/мин, во втором – 10 К/мин. Максимальная температура нагревания в разных циклах указана на рисунках.

Соединение $Lu_4Al_2O_9$. Результаты ДТА $Lu_4Al_2O_9$ в атмосфере гелия представлены на рис. 1*a*. В 1-ом цикле наблюдается инконгруэнтное плавление моноклинной фазы, что подтверждается двумя эндоэффектами. Эндоэффект при 1808°C соответствует перитектическому плавлению, а при 1848°C – окончательному плавлению образца. Кристаллизация образца фиксируется одним четким экзоэффектом при температуре 1807°C. В данном случае можно предположить кристаллизацию одной фазы $Lu_4Al_2O_9$, поскольку охлаждение происходит с относительно большой скоростью (20 К/мин) и образец находится в температурном интервале устойчивости моноклинной фазы. В работе [13] установлен нижний температурный предел устойчивости $Lu_4Al_2O_9$ – 1650°C.

Повторное нагревание рассматриваемого образца в гелии (рис. 1*a*, 2-ой цикл) показывает плавление фазы, сопровождающееся тремя эндоэффектами при температурах

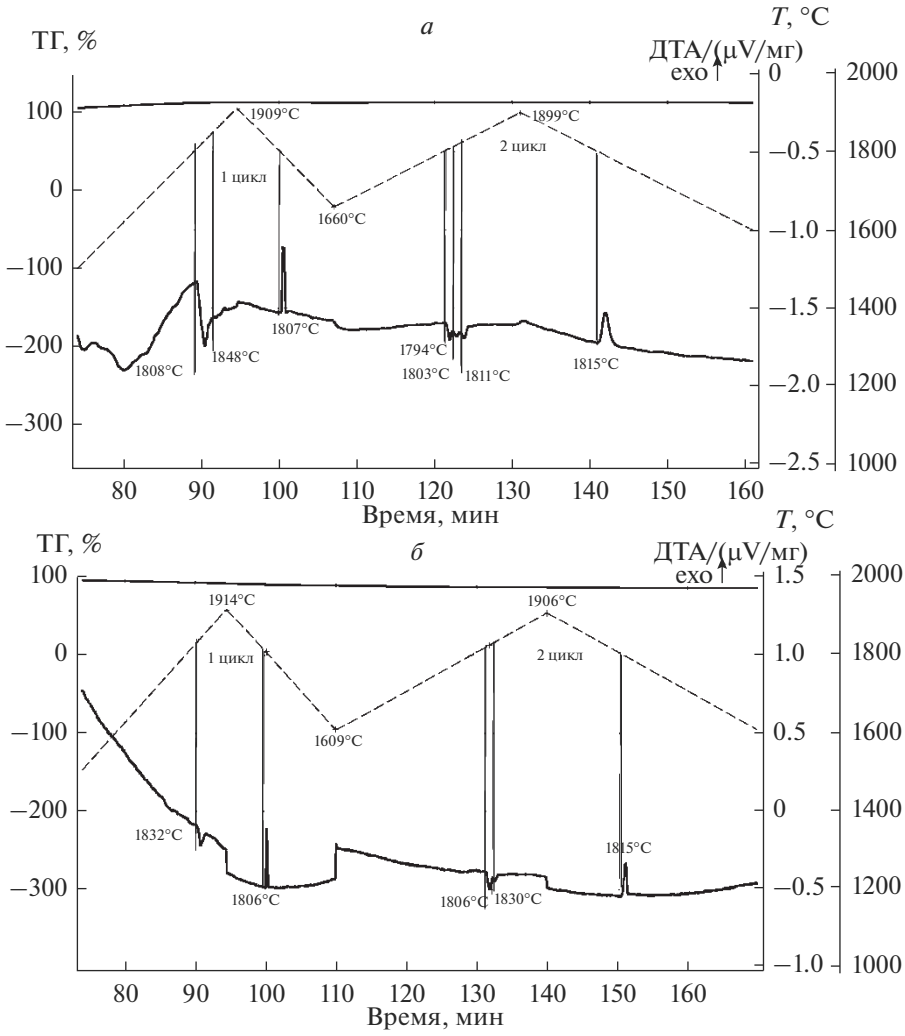


Рис. 1. Кривые комплексного термического анализа $Lu_4Al_2O_9$ в среде гелия (*а*) и динамическом вакууме (*б*).

* 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин.

1794, 1803 и 1811°C. В разложившемся образце соединения $Lu_4Al_2O_9$, помимо фаз разложения: Lu_2O_3 и гранатовой фазы $Lu_3Al_5O_{12}$, может присутствовать примесное количество неразложившейся моноклинной фазы $Lu_4Al_2O_9$. Этот факт и проявляется при повторном нагревании с относительно невысокой скоростью (10 К/мин) в виде трех эндоэффектов. Кристаллизация фаз разложения при 1815°C представлена одним суммарным широким экзоэффектом из-за небольшой разницы температур. По данным РФА после затвердевания расплава образец в основном состоит из Lu_2O_3 и небольшого количества $Lu_3Al_5O_{12}$ (рис. 4).

Данные ДТА $Lu_4Al_2O_9$, выполненные в вакууме, отображены на рис. 1*б*. В первом цикле перитектическое плавление образца $Lu_4Al_2O_9$ представлено одним эндоэффек-

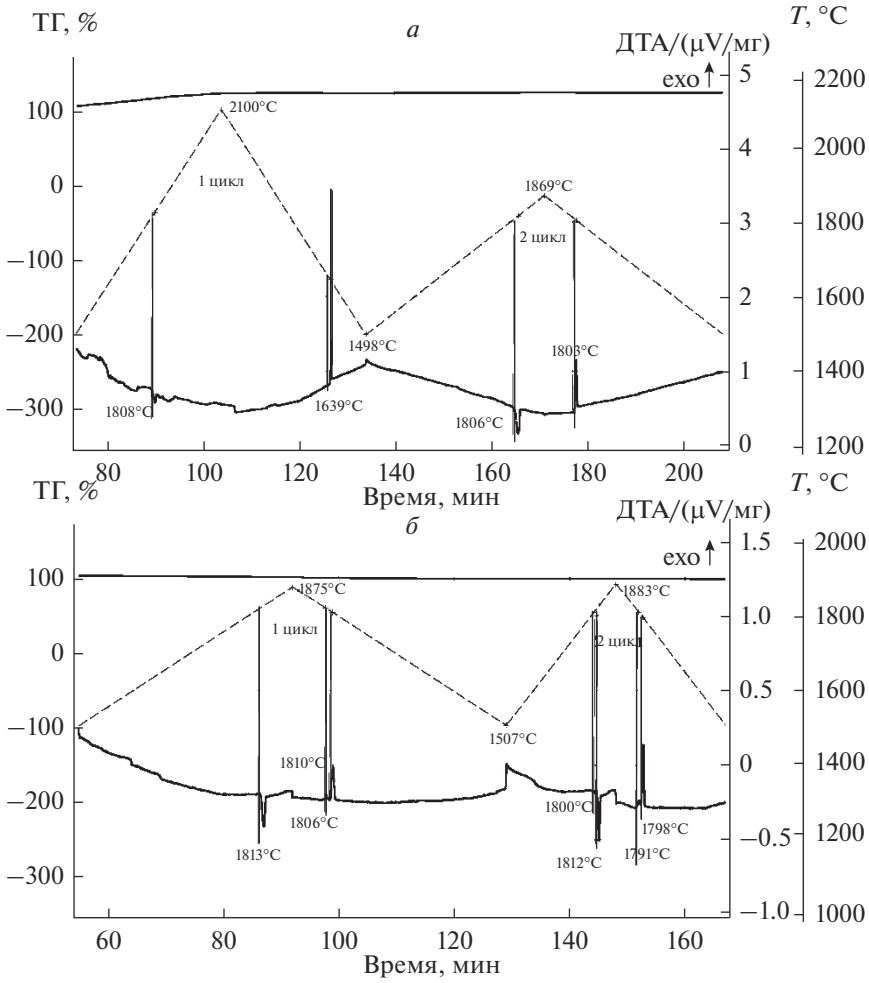


Рис. 2. Кривые комплексного термического анализа $LuAlO_3$ в среде гелия (*а*): * 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин, и динамическом вакууме (*б*): ** 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 10 К/мин, 2 цикл – 20 К/мин.

том при температуре 1832°C по причине незначительной разницы в температурах эффектов составляющих фаз и относительно быстрой скоростью нагревания (20 К/мин). Можно видеть (рис. 1*б*), что кристаллизации образца соответствует один экзоэффект. Судя по этому четкому узкому пику можно также предположить, что при 1806°C, как и в гелии, кристаллизуется однородная моноклинная фаза, которая во втором цикле при более медленной скорости нагревания плавится с разложением, на что указывают два эндоэффекта при температурах 1806 и 1830°C, соответствующих инконгруэнтному плавлению $Lu_4Al_2O_9$. Кристаллизация образца происходит при 1815°C и представлена одним экзоэффектом. В связи с этим также можно предположить получение, в основном, моноклинной фазы. При дальнейшем охлаждении при температуре ниже 1650°C (нижний предел устойчивости $Lu_4Al_2O_9$) происходит медленное разложение $Lu_4Al_2O_9$. Иначе говоря, в данном случае, по сравнению с режимом закалки, скорость охлажде-

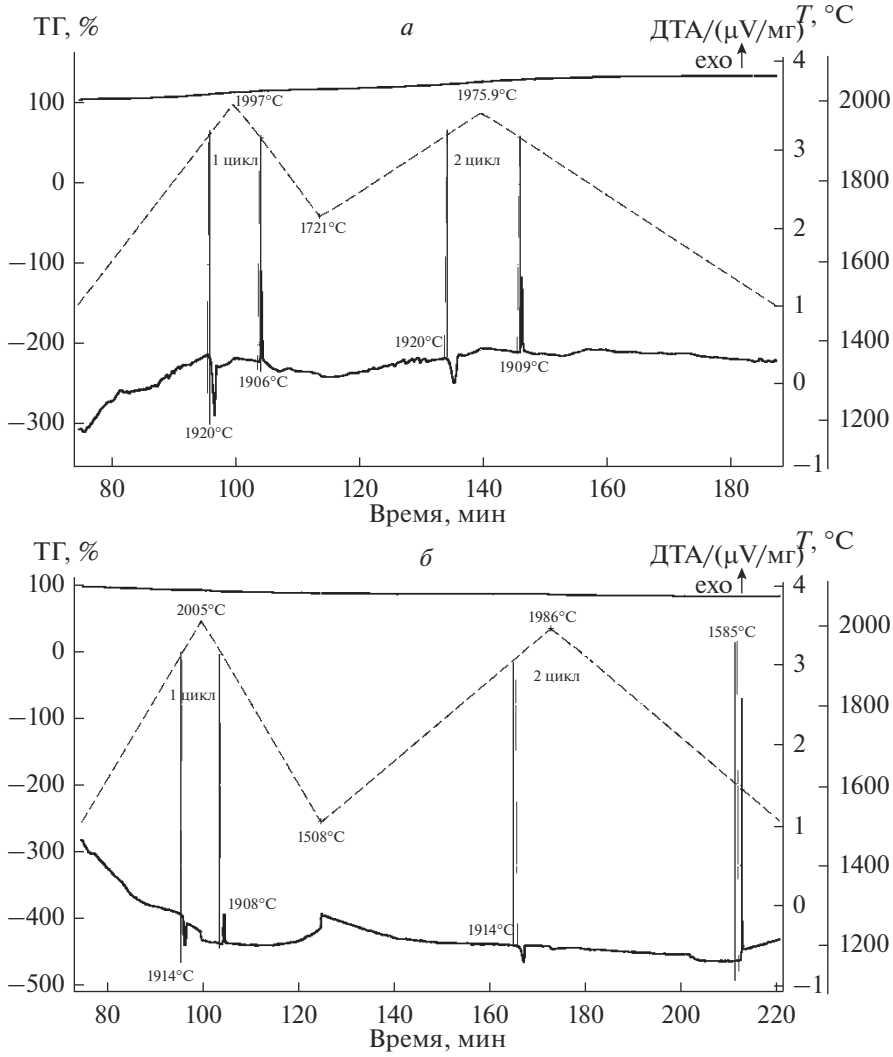


Рис. 3. Кривые комплексного термического анализа $Lu_3Al_5O_{12}$ в среде гелия (*а*) и динамическом вакууме (*б*)

* 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин.

ния образца $Lu_4Al_2O_9$ (10 К/мин) медленная, и поэтому ниже 1650°C идет разложение с образованием двухфазной смеси $Lu_2O_3 + Lu_3Al_5O_{12}$ (рис. 3–4).

Соединение $LuAlO_3$. В первом цикле при нагревании $LuAlO_3$ и в гелии, и в вакууме перовскит разлагается в твердой фазе (3 : 5 + Lu_2O_3), судя по слабо заметным растянутым во времени эндоэффектам (рис. 2*а*, *б*). Окончательно образец плавится при температуре 1808°C в гелии и при 1813°C в вакууме.

В гелии, в 1-ом цикле (рис. 2*а*) расплав перегревается до 2100°C, переохлаждается и при 1639°C кристаллизуется в перовскит $LuAlO_3$, который во 2-ом цикле находится в зоне стабильности до 1500°C [10]. При повторном нагревании $LuAlO_3$ плавится без разло-

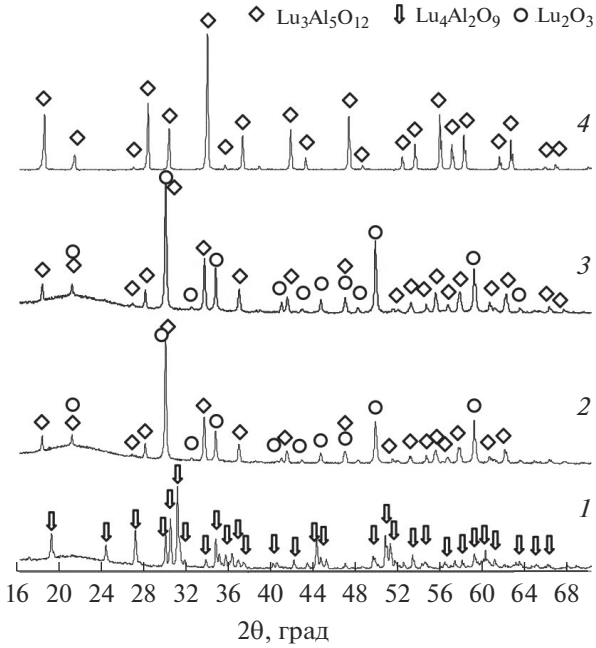


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (*1*) исходному оксиду $Lu_4Al_2O_9$ (2 : 1) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (*2*) и вакууме (*3*), и (*4*) $Lu_3Al_5O_{12}$, приведенной, как эталон сравнения.

жения при температуре 1806°C и затвердевает в виде перовскитовой фазы $LuAlO_3$ при 1803°C. Данные РФА (рис. 5).

В вакууме несколько другая картина (рис. 2*б*). В 1-ом цикле окончательная температура нагревания (1875°C) ниже, чем в гелии, хотя скорость нагревание медленнее (10 K/мин). Низкая максимальная температура нагревания была выбрана для уменьшения испарения оксида алюминия. Такие условия оказались недостаточны для кристаллизации однофазного продукта. Поэтому наблюдается два экзоэффекта при 1806 и 1810°C, свидетельствующие о затвердевании двухфазной смеси. То же самое происходит в вакууме и во втором цикле. При температурах 1800 и 1812°C идет плавление фаз разложения. При температурах 1798 и 1791°C кристаллизуются фазы разложения: гранатовая фаза $Lu_3Al_5O_{12}$ + оксид лютеция Lu_2O_3 (рис. 5). Можно предположить, что, если в вакууме в первом цикле при нагревании повысить температуру до 2100°C, то картина должна быть качественно такой же, как и в гелии (с кристаллизацией перовскита). Этот факт лишний раз свидетельствует, что для формирования перовскитовой фазы необходимым условием является высокий перегрев расплава.

Соединение $Lu_3Al_5O_{12}$. В 1-ом цикле нагревание–охлаждение соединение $Lu_3Al_5O_{12}$ стабильно до точки конгруэнтного плавления как в атмосфере гелия при температуре 1920°C (рис. 3*а*), так и вакууме при 1914°C (рис. 3*б*). Затвердевание расплава (экзоэффект) с образованием гранатовой фазы происходит при температурах 1906 и 1908°C соответственно.

Во 2-ом цикле ДТА поведение гранатовой фазы $Lu_3Al_5O_{12}$ в гелии (рис. 3*а*) и вакууме (рис. 3*б*) при выбранных условиях отличается. В обоих случаях $Lu_3Al_5O_{12}$ плавится

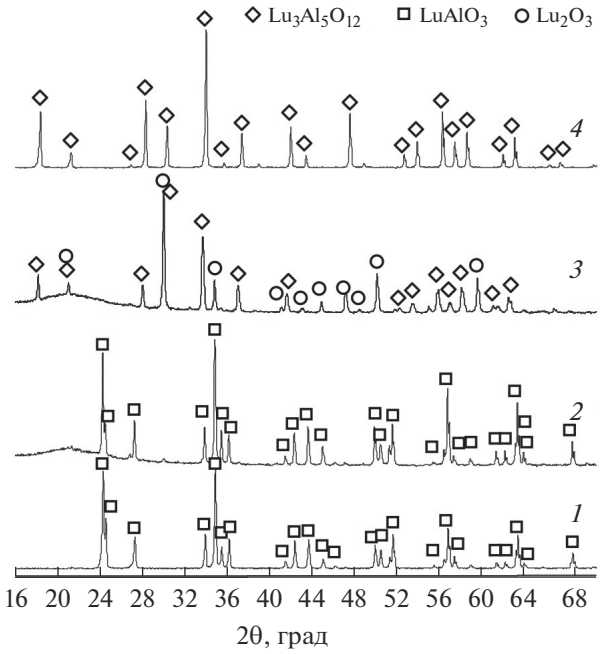


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (*1*) исходному оксиду $LuAlO_3$ (1 : 1) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (*2*) и вакууме (*3*), и (*4*) $Lu_3Al_5O_{12}$, приведенной, как эталон сравнения.

конгруэнтно почти при одинаковой температуре (в гелии при 1920°C, в вакууме при 1914°C), однако результаты кристаллизации резко отличаются. В атмосфере гелия при температуре 1909°C расплав кристаллизуется, как и следовало ожидать, в гранатовую фазу (рис. 6). В вакууме, после охлаждения в первом цикле гранатовой фазы до 1508°C (рис. 3*б*) и последующем нагревании до 1986°C (рис. 3*б*, 2-ой цикл), расплав приобретает способность к переохлаждению. С учетом медленной скорости нагревания (10 K/мин), такой перегрев оказывается достаточным, чтобы разрушить зародыши гранатовой фазы, поэтому расплав переохлаждается и в результате экзоэффекта при температуре 1585°C формируется фаза перовскита $LuAlO_3$, что видно на дифрактограмме образца (рис. 6). Такое поведение характерно для многих гранатовых фаз, в том числе для $Y_3Al_5O_{12}$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ [15, 21, 22]. В алюминатных системах в вакууме при высокой температуре и продолжительности перегрева должно иметь место заметное испарение Al_2O_3 [23, 24]. Поэтому на рентгенограмме (рис. 6) охлажденного образца $Lu_3Al_5O_{12}$ не наблюдается отражений фазы корунда, которая должна присутствовать согласно стехиометрии состава $Lu_2O_3 : Al_2O_3 = 3 : 5$. Фиксируется одна перовскитовая фаза $LuAlO_3$ (рис. 6). Исходя из этого, можно сделать вывод об испарении Al_2O_3 и смещении термодинамического равновесия по диаграмме состояния системы Lu_2O_3–Al_2O_3 в сторону образования $LuAlO_3$. Условия, при которых может иметь место частичное восстановление Al_2O_3 и испарение газообразных компонентов в алюминатных системах в аргон-водородной среде при высоких перегревах, были рассмотрены в [24].

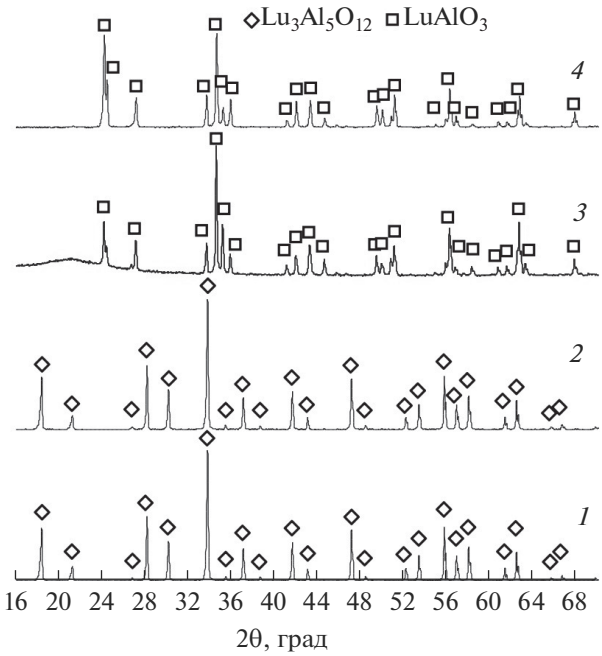


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (*1*) исходному оксиду $Lu_3Al_5O_{12}$ (3 : 5) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (*2*) и вакууме (*3*), и (*4*) $LuAlO_3$, приведенной, как эталон сравнения.

Термодинамическое моделирование высокотемпературной части системы Lu_2O_3–Al_2O_3 в программном комплексе ИВТАНТЕРМО [25] в условиях вакуума 5×10^{-8} Бар показало, что при температурах выше 1800°C в области, обогащенной Al_2O_3, кристаллический Al_2O_3 переходит в газообразные продукты: AlO, Al_2O, Al. В нашем эксперименте, учитывая наличие сильного вакуума (5×10^{-8} Бар), потеря оксида алюминия составляет около 7–10% (или до 2.0 мг). С учетом интенсивного испарения оксида алюминия в вакууме при высоких температурах, выращивание монокристаллов $LuAlO_3$ и $Lu_3Al_5O_{12}$ предпочтительно проводить в инертной или инертно-восстановительной средах.

Вероятное смещение термодинамического равновесия и испарение компонентов системы Lu_2O_3–Al_2O_3 требует дальнейшего экспериментального изучения рассматриваемых фаз методами высокотемпературной масспектроскопии и микрозондового анализа продуктов разложения.

Ранее в работе [20] подобным образом нами были исследованы алюминаты лютеция в аргон-водородной среде. На воздухе устойчивость алюминатов лютеция изучена с помощью высокотемпературного микроскопа с последующим рентгеновским анализом [11]. Сравнение результатов поведения алюминатов в различных средах (воздух, аргон–водород, гелий, вакуум) показало, что принципиальной разницы в их устойчивости в зависимости от среды нет. Однако числовые значения температур эндоэффектов и экзоэффектов незначительно отличаются, что можно объяснить неодинаковым переносом тепла от образца с тиглем в различных средах через конвекцию, теплопро-

водность и излучение. Скорость и механизм разложения, а также степень нарушения состава образцов могут зависеть и от характера окружающей среды, что также может отражаться на числовых значениях температур эндоэффектов и экзоэффектов на графиках ДТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединение $Lu_4Al_2O_9$ во всех средах плавится инконгруэнтно. По данным РФА, после неравновесного затвердевания расплава и медленном охлаждении, состав образца стабильно состоит из двухфазной смеси: $Lu_3Al_5O_{12}$ и Lu_2O_3. Оптимальным образом моноклинная фаза $Lu_4Al_2O_9$ может быть синтезирована резкой закалкой от температуры выше температуры плавления.

Соединение $LuAlO_3$ является самой неустойчивой и трудносинтезируемой фазой. Установлено, что разложение перовскита на воздухе, в атмосфере аргон-водорода, гелия и в вакууме начинается в твердой фазе при 1500°C и заканчивается при плавлении. В атмосфере аргон-водорода и гелия перегретый (2100°C) расплав переохлаждается и кристаллизуется перовскитовая фаза $LuAlO_3$. В вакууме при невысоком перегреве расплав образует при затвердевании двухфазную смесь $Lu_3Al_5O_{12}$ и Lu_2O_3. Во всех исследованных средах для получения монокристаллов $LuAlO_3$ со структурой перовскита необходим достаточный по температуре и продолжительности перегрев расплава, обеспечивающий его переохлаждение.

Соединение $Lu_3Al_5O_{12}$ стабильно до точки конгруэнтного плавления во всем исследуемом интервале температур и во всех исследуемых средах. При высоком перегреве (по температуре и продолжительности), расплав приобретает склонность к переохлаждению. Экзоэффект наблюдается при низкой температуре (1585°C) и образуется двухфазная смесь $LuAlO_3$ и Al_2O_3. В атмосфере вакуума за счет испарения оксида алюминия на дифрактограммах фиксируется только фаза перовскита $LuAlO_3$. Соединение $Lu_3Al_5O_{12}$ со структурой граната может быть получено как в поликристаллическом виде методом твердофазового синтеза при температуре 1500°C, так в виде монокристаллов в определенном температурном режиме.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaminskii A.A.* Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes // CRS Press, Boca Raton. FL. 1996. 561 p.
2. *Brenier A., Guyot Y., Canibano H., Boulon G., Ródenas A., Jaque D., Eganyan A., Petrosyan A.G.* Growth, spectroscopic and laser properties of Yb^{3+} doped $Lu_3Al_5O_{12}$ garnet crystal // J. Optical Society of America B. 2006. V. 23. № 4. P. 676–683.
3. *Rudenkov A., Kisel V., Yasukevich A., Hovhannesyan K., Petrosyan A., Kuleshov N.* Yb^{3+}:$LuAlO_3$ crystal as a gain medium for efficient broadband chirped pulse regenerative amplification // Opt. Lett. 2017. V. 42. № 13. P. 2415–2418.
4. *Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R.* Needs, trends and advances in inorganic scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 1977–1997.
5. *Szupryczynski P., Spurrier M.A., Rawn C.J., Melcher C.L., Carey A.A.* Scintillation and optical properties of LuAP and LuYAP crystals // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2005. V. 3. P. 1305–1309.
6. *Yoshikawa A., Yanagid T., Kamada K., Yokota Y., Pejchal J., Yamaji A., Usuki Y., Yamamoto S., Miyake M., Kumagai K., Sasaki K., dos Santos T.R., Baba M., Ito M., Takeda M., Ohuchi N., Nikl M.* Positron emission mammography using Pr:LuAG scintillator – Fusion of optical material study and systems engineering // Optical Materials. 2010. V. 32. № 10. P. 1294–1297.
7. *Fedorov A., Korzhik M., Missevitch O., Panov V.* Double-end readout of Lu-based scintillation pixels in Positron Emission Tomography // Nucl. Instr. and Meth. A. 2005. V. 537. № 1–2. P. 331–334.

8. *Zou Z., Peng G., Hu J., Liao J., Wen H., Liu F., Zhong J.* Microstructure and luminescence properties of a Ce^{3+}-doped $Lu_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ eutectic grown by the micropulling down method // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 794 P. 144–152.
9. *Arun Kumar S., Senthilselvan J.* Silica encapsulated LuAG:Pr^{3+} nanocrystals by surfactant assisted-co-precipitation and microwave calcination: Structural, growth mechanism,photoluminescence and thermoluminescence properties // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 233. P. 296–309.
10. *Al-Qaisi S., Ahmed R., Ul Haq B., Rai D.P., Tahir S.A.* A comprehensive first-principles computational study on the physical properties of lutetium aluminum perovskite $LuAlO_3$ // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 250. P. 123–148.
11. *Ширвинская А.К., Попова В.Ф.* Система Lu_2O_3–Al_2O_3 // ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1110–1113.
12. *Wu P., Pelton A.D.* Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems // J. Alloys Compds. 1992. V. 179. № 1–2. P. 259–287.
13. *Petrosyan A.G., Popova V.F., Gusarov V.V., Shirinyan G.O., Pedrini C., Lecoq P.* The Lu_2O_3–Al_2O_3 system: Relationships for equilibrium-phase and supercooled states // J. Crystal Growth. 2006. V. 293. P. 74–77.
14. *Иванов А.О., Морозова Л.Г., Мочалов И.В., Феофилов П.П.* Люминесценция ионов неодима в монокристаллах ортоалюмината лютеция // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 2. С. 405–407.
15. *Petrosyan A.G., Shirinyan G.O., Ovanesyan K.L., Kuzanyan A.S.* Formation and properties of crystalline compounds in the Lu_2O_3–Al_2O_3 system // J. Crystal Growth. 1981. V. 52. Part 2. P. 556–560.
16. *Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф., Мочалов И.В., Иванов А.О.* Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // ДАН СССР. 1979. Т. 246. 5. С. 1132–1136.
17. *Brandle C.D., Steinfink H.* Crystal structure of $Eu_4Al_2O_9$ // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 6. P. 1320–1324.
18. *Simura R., Yamane Y.,* Crystal structure of lutetium aluminate (LUAM), $Lu_4Al_2O_9$ // Acta Cryst. 2020. E76. P. 752–758.
19. *Petrosyan A.G., Shirinyan G.O.* Peculiarities in crystallization of rare-earth aluminum garnets from nonstoichiometric melts // Inorg. Mater. 1993. V. 29. P. 258–261.
20. *Petrosyan A.G., Popova V.F., Ugolkov V.L., Romanov D.P., Ovanesyan K.L.* A phase stability study in the Lu_2O_3–Al_2O_3 system // J. Crystal Growth. 2013. V. 377. P. 178–183.
21. *Cockayne B., Lent B.* A complexity in the solidification behaviour of molten $Y_3Al_5O_{12}$ // Journal of Crystal Growth. 1979. V. 46. № 3. P. 371–378.
22. *Caslavsky J.L., Viechnicki D.J.* Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and $YAlO_3$ determined by optical differential thermal analysis // J Mater Sci. 1980. V. 15. № 7. P. 1709–1718.
23. *Багдасаров Х.С.* Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов // В кн.: Рост кристаллов. Ереван. 1977. Т. 12. С. 179–195.
24. *Klimm D.* The melting behavior of lutetium aluminum perovskite $LuAlO_3$ // J. Crystal Growth. 2010. V. 312. № 5. P. 730–733.
25. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* IVTANTHERMO for Windows – database on thermodynamic properties and related software // Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1999. V. 23. № 2. P. 173–180.

EDN: RGWQLJ
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 361–366**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНО-ДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. Т. Ю. Гармышева[1, *], Р. Ю. Шендрик[1], А. С. Паклин[1], А. А. Шалаев[1], Е. В. Канева[1], А. И. Непомнящих[1]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия*

**e-mail: tatyanasiz85@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.09.2021 г.
После доработки 15.01.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

В работе представлены результаты исследования спектров поглощения, люминесценции и возбуждения кислородно-дефицитных центров в стеклах, полученных из кварцевого сырья с различным содержанием фазы кристобалита (0–80%). С ростом содержания фазы кристобалита наблюдается рост интенсивности полосы люминесценции, соответствующей синглет-синглетным переходам в центре типа “кислородная вакансия” вблизи примесного иона германия. Исследованы различия в ближнем порядке кварцевых стекол, полученных из исходного сырья с различным содержанием фаз α-кварца и кристобалита.

Ключевые слова: кварцевое стекло, α-кварц, кристобалит, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122030039

ВВЕДЕНИЕ

Для высокочистых и легированных германием кварцевых стекол, используемых при изготовлении световодов, характерны полосы поглощения кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров (ODC-oxygen deficient center) с максимумом около 240 нм [1]. Наличие этих дефектов существенным образом влияет на электрические, оптические и люминесцентные свойства кварцевого стекла. Номинально беспримесные кварцевые стекла при возбуждении области 240 нм имеют полосы люминесценции с максимумами в области 280 и 460 нм, в то время как в стеклах, легированных германием, свечение наблюдается при 292 и 396 нм. Данные полосы фотолюминесценции приписываются синглетным и триплетным излучательным переходам в центрах ODC(II) и Ge-ODC(II) соответственно [2].

В результате комплексного исследования методами рентгенофазного анализа (РФА), оптической и электронно-зондовой микроскопии [3] установлено, что образцы кварцевого стекла, полученные из крупки кристобалита, более устойчивы к кристаллизации, чем стекла, полученные из крупки альфа-кварца. Возможной причиной этого эффекта является различие в ближнем порядке в этих стеклах, что должно проявиться в свойствах люминесценции.

В настоящей работе представлены результаты исследований люминесценции кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах, полученных из природного кварца различных модификаций: α-кварца и кристобалита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кварцевые стекла, исследуемые в данной работе, были получены из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык [4]. Исходный природный кварц состоит из зерен со средним размером 100 мкм. Согласно результатам инфракрасной спектроскопии (ИК), а также результатам анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS), используемая в экспериментах кварцевая крупка после химического обогащения содержит не более 10 ppm примесей [3]. В работе исследованы спектры фотолюминесценции и поглощения стекол, которые были получены из крупки α-кварца, а также стекол, полученных из кварцевой крупки с различным содержанием фазы кристобалита в исходной шихте (0–80%). Фаза кристобалита образуется после прокаливания крупки при температуре 1450°C в течение 24–48 ч. Содержание фаз α-кварца и кристобалита в крупке контролировали РФА. Стекла изготавливались на модернизированной установке для выращивания монокристаллов "ОКБ-8093" методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении до 6 бар [5].

Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок кварцевого стекла толщиной 1.5 мм измерены на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения измерены на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре поглощения всех исследуемых стекол при комнатной температуре наблюдается полоса с максимумом в области 240 нм (рис. 1). Эта полоса поглощения обусловлена дефектами типа "кислородная вакансия" рядом с примесью Ge (Ge-ODC(II)) [1, 2]. Схожая полоса поглощения наблюдается в беспримесном стеклообразном GeO_2 [6]. В спектрах фотолюминесценции стекол, полученных из α-кварца и стекол, которые получены из кварцевого сырья с небольшим содержанием фазы кристобалита (до 30%), наблюдаются две полосы в области 390 и 302 нм.

Полоса свечения в области 390 нм связана с триплет-синглетным (T_1–S_0) переходом, а высокоэнергетическая полоса с максимумом 302 нм связана с синглет-синглетным переходом (S_1–S_0) в центрах типа "кислородная вакансия" рядом с примесью германия в кварцевом стекле (Ge-ODC(II) – "germanium oxygen deficient center") [1, 7, 8]. В спектре поглощения и возбуждения полоса в области 240 нм связана с синглет-синглетным переходом с основного состояния $1A_1$ (S_0) на возбужденное синглетное состояние B_2 (S_1) [1]. Появление таких центров в исследуемых стеклах связано с сильно восстановительными атмосферными условиями при их изготовлении [8].

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции кварцевых стекол, полученных из кварца с различным соотношением фаз α-кварца и кристобалита в исходном сырье. В спектре стекла, полученного из α-кварца (спектр 1) полоса триплет-синглетного перехода при 390 нм является наиболее интенсивной. С ростом содержания фазы кристобалита (спектр 2 – стекло получено из кварцевой крупки, содержащей 31% фазы кристобалита, спектр 3 – 76% фазы кристобалита) наблюдается рост интенсивности полосы синглет-синглетного перехода Ge-ODC(II) центров при 302 нм.

На рис. 3 обобщены результаты исследования группы стекол, полученных из кварцевой крупки с различным соотношением фаз α-кварца и кристобалита и приведена зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров от содержания фазы α-кварца в исходном сырье.

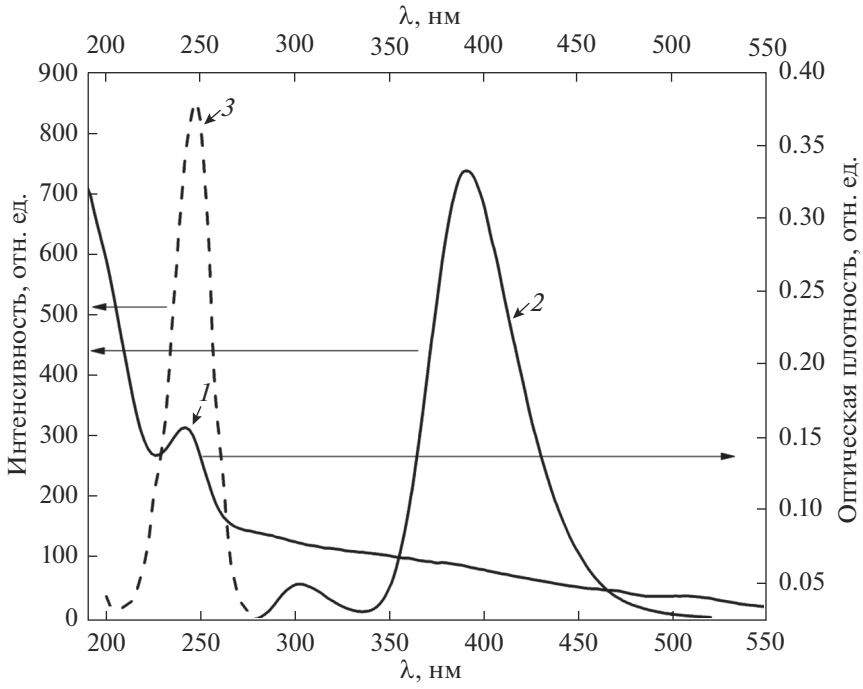


Рис. 1. Спектры поглощения (*1*), фотолюминесценции (*2*) ($\lambda_{возб}$ – 240 нм) и возбуждения (*3*) ($\lambda_{свеч}$ – 302 нм) кварцевого стекла, измеренные при комнатной температуре.

Ранее разное соотношение интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции наблюдали в спектрах стекол, облученных электронным пучком [9], а также при термической обработки стекол [10]. Наблюдаемые эффекты возможны из-за нарушения стехиометрии при облучении, испарения германия с поверхности стекол, нарушения гомогенности образцов. В исследуемых в данной работе стеклах концентрация германия в исходном сырье была одинаковой, а Ge-ODC(II) центры создавались в процессе синтеза стекла вследствие сильно восстановительной атмосферы. При этом условия синтеза были одинаковы, и отличался лишь фазовый состав исходного сырья, из которого изготавливали стекло. Таким образом, в стеклах концентрация германия и стехиометрия – одинаковая и различия в спектрах свечения не могут быть вызваны этими факторами. Помимо различий в соотношении интенсивностей синглетной и триплетной люминесценции обращает на себя внимание тот факт, что полоса в спектре возбуждения стекла, полученного из α-кварца имеет максимум при 240 нм, тогда как максимум полосы возбуждения в спектре стекла, полученного из кристобалита сдвигается и находится в области 248 нм (вставка рис. 3).

В работе [11] отмечено, что свечение Ge-ODC(II) центров схоже со свечением автолокализованных экситонов. В кристаллическом α-кварце наблюдают два типа различно-ориентированных автолокализованных экситонов (свечение при 2.5 эВ (496 нм) и 2.7 эВ (460 нм)). В кристаллическом кварце и кристобалите наблюдаются отличия полос возбуждения, что обусловлено различием в геометрии окружения, и, соответственно, в конфигурации околопримесного экситона в кварце и кристобалите.

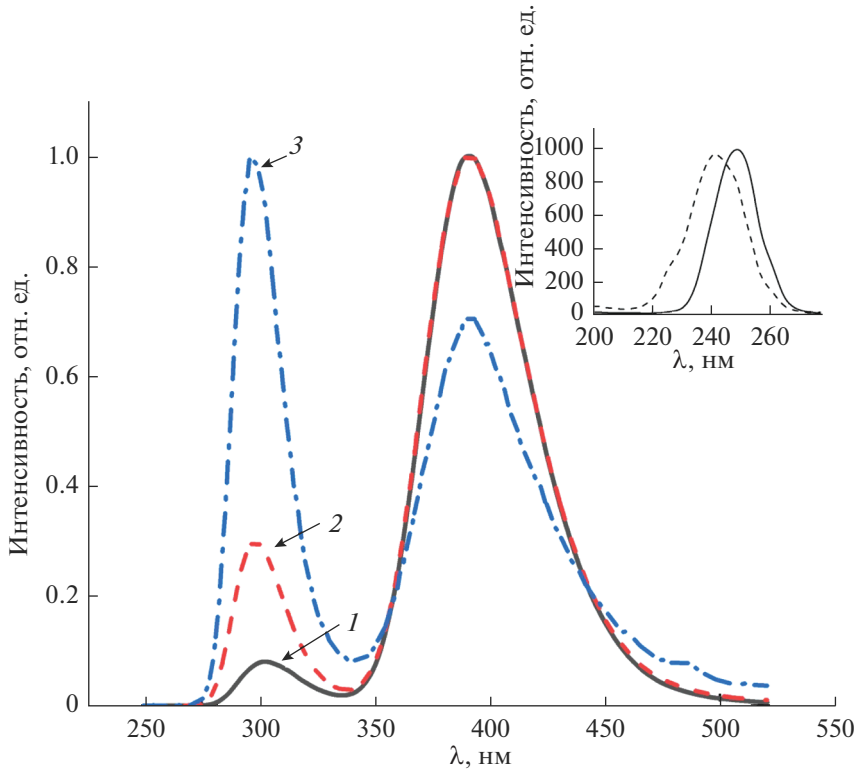


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кварцевого секла, измеренный при комнатной температуре. Стекло получено из α-кварца ($\lambda_{возб}$ – 240 нм) (*1*), 30% кристобалита, 70% – α-кварца в исходном сырье ($\lambda_{возб}$ – 240 нм) (*2*), 76% кристобалита, 24% – α-кварца в исходном сырье ($\lambda_{возб}$ – 248 нм) (*3*). На вставке-спектр возбуждения стекла полученного из α-кварца (сплошная линия), стекла, полученного из исходного сырья с высоким содержанием кристобалита (от 70%) ($\lambda_{свеч}$ – 302 нм).

Отличие в спектрах возбуждения стекол, полученных из крупки α-кварца и из крупки с высоким содержанием фазы кристобалита, также может свидетельствовать о различиях в конфигурации Ge-ODC(II) центров.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в интенсивностях синглетной и триплетной люминесценции в кварцевых стеклах, а также в спектрах возбуждения, свидетельствуют о том, что ближний порядок в стеклах, полученных из кварцевой крупки с различным содержанием фазы α-кварца и кристобалита, отличается. В некотором смысле стекло наследует структуру исходной шихты. Более того, люминесценция примесных центров Ge является чувствительной к изменению в ближнем порядке кварцевого стекла. Подобный эффект наблюдался и в радиационно-облученных стеклах в работе [12], где было показано, что конфигурация E' центров, определяемая методом ЭПР, в стеклах, изготовленных из кристобалита и α-кварца, существенно отличалась.

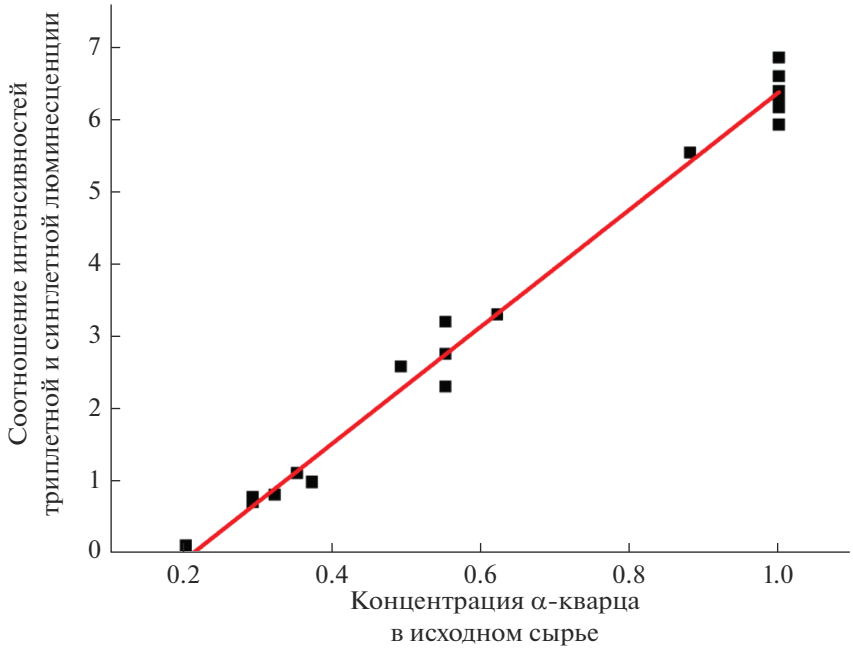


Рис. 3. Зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров от содержания фазы α-кварца в исходном сырье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было обнаружено, что соотношение полос синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC(II) центров в стеклах, полученных из кварцевых концентратов, зависит от соотношения фаз α-кварца и кристобалита. Интенсивность синглетной полосы возрастает с увеличением содержания фазы кристобалита в исходном сырье.

На основании исследования спектров возбуждения стекол, изготовленных преимущественно из кристобалита и альфа кварца, было установлено, что наблюдаемые изменения в соотношении синглетной и триплетной люминесценции возможно связаны с различием в ближнем порядке исследуемых стекол.

Работа выполнена за счет проекта № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skuja L.N.* Optically active oxygen-defciency-related centers in amorphous silicon dioxide // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V. 239. P. 16–48.
2. *Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B.* A new intrinsic defect in amorphous SiO_2: twofold coordinated silicon // Solid State Commun. 1984. V. 50. № 12. P. 1069–1072.
3. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Паклин А.С., Сапожнижков А.Н., Павлова Л.А.* Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 314–319.
4. *Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю.* Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 169–177.
5. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Романов В.С., Сокольникова Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю., Сапож-*

ников А.П. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.
6. *Cohen A.J.* Neutron Specific Color Center in Fused Silica and an Impurity Band of Identical Wavelength // Phys. Rev. 1957. V. 105. № 4. P. 1957.
7. *Trukhin A.N., Boukenter A., Ouerdane Y., Girard S.* γ-ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α-quartz crystal // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3288–3291.
8. *Amossov A.V., Rybaltovsky A.O.* Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 179. P. 75–83.
9. *Agnello S., Boscaino R., Cannas M., Gelardi F.M., Leone M.* UV and vacuum-UV properties of gerelated centers in gamma irradiated silica // Radiation Effects and Defects in Solids. 2002. V. 157. P. 615–619.
10. *Alessi A., Agnello S., Gelardi F.M., Parlato A., Grandi S.* Concentration growth and thermal stability of c-ray induced germanium lone pair center in Ge-doped sol–gel a-SiO_2 // J. Non-Crystalline Solids. 2009. V. 355. P. 1050–1053.
11. *Trukhin A.N.* Excitons in SiO_2: a review // Journal of Non-Crystalline Solids. 1992. V. 149 № 1 2. P. 32–45.
12. *Mashkovtsev R.I., Nepomnyashchikh A.I., Zhaboedov A.P., Paklin A.S.* EPR study of the E' defects in optical glasses and cristobalite // A Letters J. exploring the fronties of Physics. 2021. V. 133. № 1. P. 14001.

EDN: PPQHNE
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 367–373**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЕЧЕНИИ $Sr_3B_2O_6$–$Sr_3B_2SiO_8$ СИСТЕМЫ SrO–B_2O_3–SiO_2

© 2022 г. О. Л. Белоусова[1, *], Е. С. Деркачева[1]

[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: olgabelousova80@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.
После доработки 03.02.2022 г.
Принята к публикации 07.02.2022 г.

Методом твердофазного синтеза и кристаллизацией расплавов получены образцы 8 составов в сечении $Sr_3B_2O_6$–$Sr_3B_2SiO_8$ системы SrO–B_2O_3–SiO_2. Методом рентгенофазового анализа изучены процессы фазообразования в интервале температур 1000–1350°C. Определена температура начала образования твердых растворов на основе $Sr_3B_2SiO_8$ в рассматриваемом сечении. Обнаружено существование неизвестной фазы в концентрационной области $Sr_3B_2O_6$–$SrSiO_4$– $Sr_2B_2O_5$.

Ключевые слова: система SrO–B_2O_3–SiO_2, фазообразование, рентгенофазовый анализ, Sr боросиликаты, $Sr_3B_2O_6$, $Sr_3B_2SiO_8$, $Sr_2B_2O_5$

DOI: 10.31857/S0132665122040047

Материалы на основе соединений систем MeO–B_2O_3–SiO_2(Me = Ca, Sr, Ba) находят широкое применение в разных областях промышленности: силикаты кальция успешно используют в технологиях огнеупорных и вяжущих материалов [1, 2], бораты щелочноземельных металлов (в частности бария) являются перспективными для создания нелинейно-оптических материалов [3–5], стронциевоборосиликатные стекла применяют в электронике, медицине, оптике [6], бораты, силикаты и боросиликаты Ca, Sr, Ba используют для создания люминофоров [7–9] и т.п. $Sr_3B_2SiO_8$, содержащий ионы Eu^{3+}, может служить эффективным красным люминофором для белых светодоводов [10].

Поиск новых функциональных материалов базируется на знаниях о процессах фазообразования, протекающих при их синтезе, и фазовых равновесиях. В материаловедении диаграммы состояния позволяют выбирать оптимальный состав, условия синтеза, прогнозировать свойства. Исследования в системе SrO–B_2O_3–SiO_2 в основном опираются на предложенную в работе [11] схему возможных субсолидусных фазовых равновесий (рис. 1). Известны публикации, относящиеся к стеклообразующей части системы [11–15]. В работе [16], посвященной разработке базы термодинамических данных для систем, содержащих щелочноземельные оксиды, представлены расчетные фазовые равновесия в системе SrO–B_2O_3–SiO_2 при 400°C. При этой температуре не наблюдается появления жидкой фазы, что коррелирует с данными [11]. Было установлено, что фазовые равновесия остаются неизменными в широком интервале температур при условии исключения из расчетов жидкой фазы, появляющейся при высоких температурах. Экспериментальные исследования жидкой фазы в равновесии с фазами $SrSiO_3$ и SiO_2 при 1150, 1050 и 1000°C позволили авторам [16] построить политермиче-

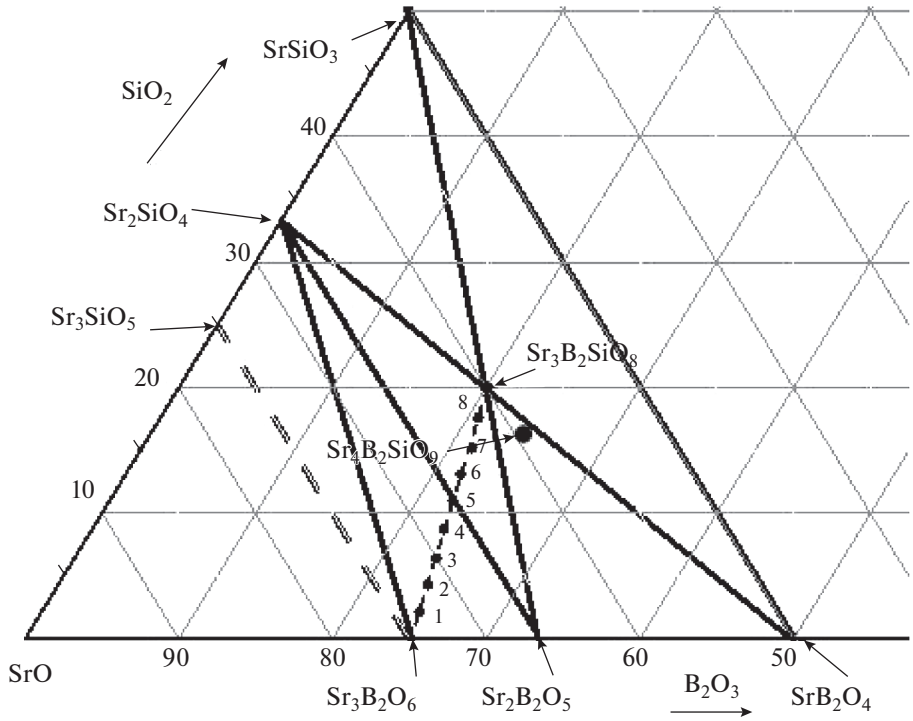


Рис. 1. Возможные субсолидусные фазовые отношения в системе $SrO–B_2O_3–SiO_2$ в области с содержанием $SrO \geq 50$ мол. % по данным [11] и исследуемое в настоящей работе сечение.

скую проекцию в системе и рассчитать температуру тройной эвтектики состава $SrSiO_3$, SB_2O_4 и SiO_2 (991°C) [16].

Определение кристаллической структуры стабильного тройного соединения $Sr_3B_2SiO_8$ и особенности его формирования позволили нам ранее получить широкий ряд твердых растворов в псевдобинарном разрезе $Sr_2B_2O_5–Sr_3B_2SiO_8$ [17, 18].

Монокристаллы $Sr_3B_2SiO_8$ были получены твердофазной реакцией стехиометрической смеси при 1200°C. Кристаллическая структура соединения решена прямыми методами и уточнена до R1 = 0.064 (wR = 0.133). Сингония орторомбическая, *Pnma*, a = = 12.361(4), b = 3.927(1), c = 5.419(1) Å, V = 263.05(11) Å^3. Структура содержит зигзагообразные псевдоцепочки, идущие вдоль оси b и построенные из полиэдров (Si,B)–O с общими углами. Бор и кремний распределены статистически, атомы Sr располагаются между цепочками. $Sr_3B_2SiO_8$ не стабилен ниже 900°C. Твердые растворы $Sr_{3-x}B_2Si_{1-x}O_{8-3x}$ образуются при x = 0–0.9. Термическое поведение $Sr_3B_2SiO_8$ исследовано методом порошковой высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале температур 20–900°C. Наблюдается анизотропный характер теплового расширения. Максимальное тепловое расширение структуры вдоль направления цепи [010] обусловлено частичным выпрямлением зигзага цепи.

Цель настоящей работы – синтез боросиликатов в сечении $Sr_3B_2O_6–Sr_3B_2SiO_8$ различными методами и исследование протекающих при этом процессов фазообразования в интервале температур 1000–1350°C методом рентгенофазового анализа.

Таблица 1. Исходные составы, условия синтеза и результаты РФА образцов сечения $Sr_3B_2SiO_8$–$Sr_3B_2O_6$

№ состава	Содержание $SrO/B_2O_3/SiO_2$, мол. %	Условия синтеза			
		1000°C, 24, 124, 227 ч	1100°C, 72ч	1200°C, 6ч	кристаллизация расплава
1	73.25/24.6/2.15	$Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$, Sr_2SiO_4	$Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$ β-Sr_2SiO_4	$Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$ (следы)	$Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$ (следы)
2	71.65/24.05/4.3		$Sr_3B_2SiO_8$ тв.р-р, $Sr_3B_2O_6$, α', β-Sr_2SiO_4, неизвестная фаза	$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, $Sr_3B_2O_6$ (следы), β-Sr_2SiO_4, неизвестная фаза	$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, α'-Sr_2SiO_4, неизвестная фаза
3	70.00/23.55/6.45	$Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$			$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, α', β-Sr_2SiO_4, неизвестная фаза
4	68.38/22.9/8.72				–
5	66.67/22.33/11				$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, α', β-Sr_2SiO_4, неизвестная фаза
6	65.10/21.8/13.1		$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, α', β-Sr_2SiO_4	$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, β-Sr_2SiO_4	–
7	63.3/21.5/15.2				$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, α', β-Sr_2SiO_4
8	61.7/20.7/17.6	$Sr_3B_2SiO_8$ тв. р-р, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$			–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были получены образцы 8 составов (рис. 1, табл. 1) в сечении $Sr_3B_2O_6$–$Sr_3B_2SiO_8$ твердофазным методом синтеза и кристаллизацией из расплава. Исходными реагентами служили $SrCO_3$ (“ос. ч.”), H_3BO_3 (“х. ч.”) и SiO_2 (“ос. ч.”). Смеси, содержащие оксиды в заданных соотношениях, гомогенизировали измельчением в шаровой мельнице ЛШМ-750 в яшмовом барабане в течение 6 ч. После предварительного обжига при 800°C и повторного измельчения из полученных порошков были спрессованы образцы в виде таблеток, которые далее подвергали многоступенчатому обжигу, на воздухе в платиновых тиглях, в интервале температур 900–1200°C. Время термообработки составляло от 6 до 227 ч. Образцы пяти из исследуемых составов, отожженные при 1000°C, были измельчены и их порошки были расплавлены в платиновых тиглях в печи с карбид-кремниевыми нагревателями при температурах 1300–1350°C с последующей кристаллизацией расплавов на воздухе на платиновой подложке. Скорость охлаждения составляла в среднем 5°C/мин.

Определение фазового состава полученных образцов на всех этапах термообработки проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Rigaku, ДРОН-3, CuK_α-излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор. Интервал углов $2\theta = 5°–75°$; шаг 0.01°–0.03°; экспозиция в точке 1–5 секунд. Обработку дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки проводили преимущественно в программном комплексе PDWIN (НПО Буревестник). Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгендифракционных данных ICDD (PDF-2).

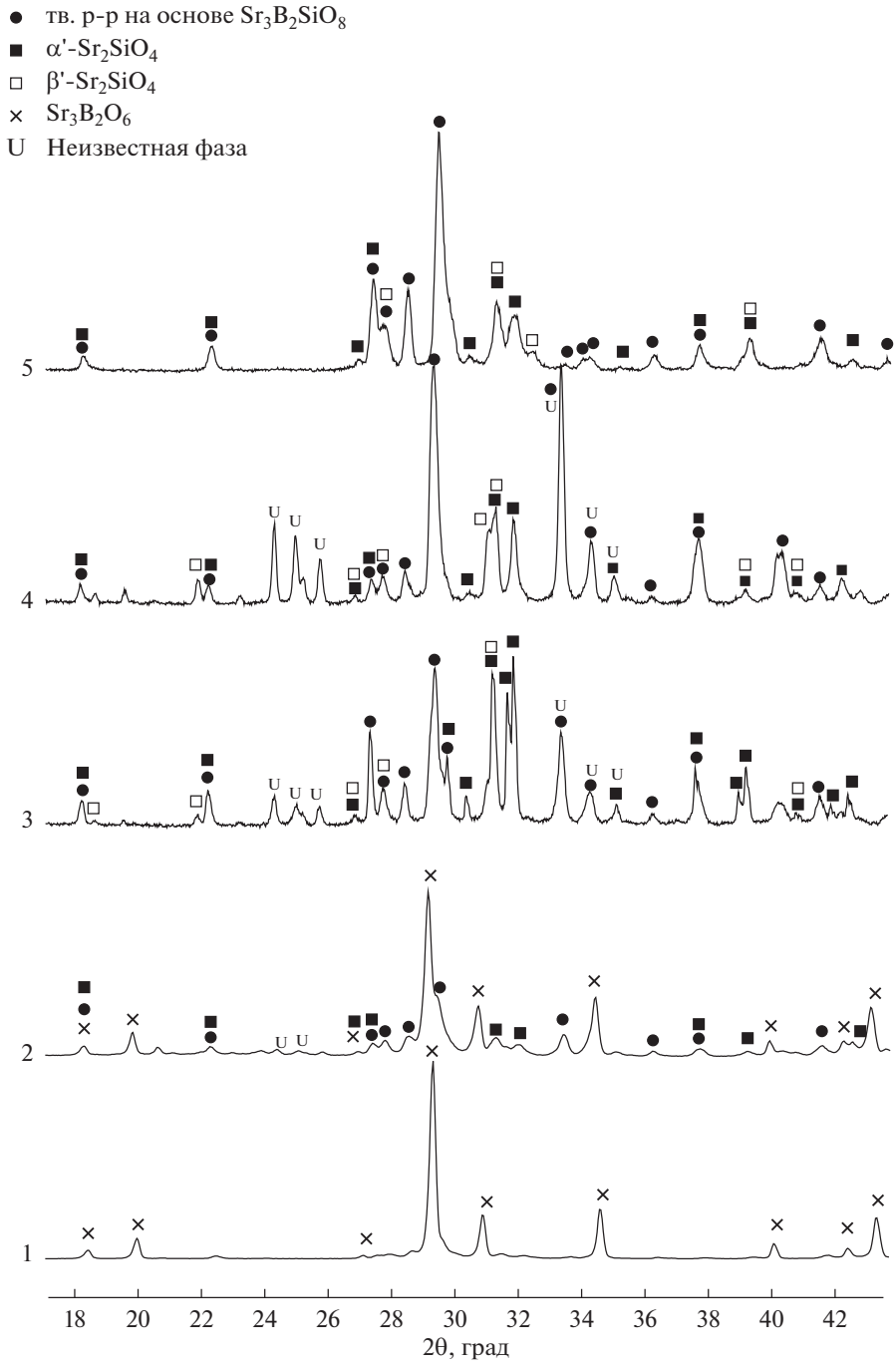


Рис. 2. Результаты РФА закристаллизованных расплавов образцов сечения $Sr_3B_2SiO_8$–$Sr_3B_2O_6$: 1 – 73.25SrO/2.15SiO_2, 2 – 71.65SrO/4.3SiO_2, 3 – 70SrO/6.45SiO_2, 4 – 66.67SrO/11SiO_2 (состав *5*), 5 – 63.3SrO/15.2SiO_2 (состав *7*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термообработку образцов для достижения возможных фазовых равновесий проводили, учитывая скорость протекания реакций в исследуемой части системы [19], в интервале температур 900–1200°C при длительных изотермических выдержках (24–227 ч). Составы образцов, условия термообработки и результаты фазового анализа представлены в табл. 1.

Изменение содержания оксидов в исследуемых составах происходит неравномерно, количество B_2O_3 изменяется вдоль исследуемого сечения в пределах 3.9 мол. %, а количество SiO_2 – 15.45 мол. %.

При синтезе из смесей исходных реактивов очередность появления боратов определяется их термодинамическими характеристиками и первым, активно образующимся даже в присутствии SiO_2 боратом, является $Sr_3B_2O_6$. Порядок образования силикатов стронция, изученный в работе [20], когда при синтезе из карбоната стронция и аморфного SiO_2 в системе SrO–SiO_2 первой, образующейся при ~900°C, фазой всегда является ортосиликат Sr_2SiO_4, сохраняется и для системы SrO–B_2O_3–SiO_2, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, представленными в табл. 1.

При 900°C во всех составах обнаруживается только смесь боратов стронция и Sr_2SiO_4. Обжиг образцов при 1000°C последовательно проводили в течение 24, 124 и 227 ч. При этом уже при выдержке 24 ч в образцах составов *1–7* присутствуют $Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$ и Sr_2SiO_4, увеличение длительности термообработки до 227 ч не приводит к изменению дифракционной картины. При достижении в составах содержания $SiO_2 \geq 6.45$ мол. % (состав *3*) наряду с ортосиликатом начинается образование $SrSiO_3$, его количество увеличивается вплоть до состава *7* с содержанием 15.2 мол. % SiO_2.

Исследуемое сечение проходит через 2 концентрационные области: $Sr_2B_2O_5$–$Sr_3B_2O_6$–Sr_2SiO_4 и $Sr_2B_2O_5$–Sr_2SiO_4–$Sr_3B_2SiO_8$. Состав *5* с содержанием (мол. %) 66.67 SrO/22.33 B_2O_3/11 SiO_2 расположен на пересечении с линией разреза $Sr_2B_2O_5$–Sr_2SiO_4. Хотелось бы отметить, что по результатам РФА в образцах данного состава после термообработки при 1000°C вне зависимости от времени выдержки, присутствуют фазы, характерных для обеих концентрационных областей: $Sr_3B_2O_6$, $Sr_2B_2O_5$, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$.

В [17] рассмотрено подобие кристаллических структур $Sr_2B_2O_5$ и $Sr_3B_2SiO_8$. Структура $Sr_2B_2O_5$ образована изолированными диборатными группами B_2O_5, кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. $Sr_3B_2SiO_8$ – новый структурный тип, ромбическая сингония, пространственная группа *Pnma*. В основе структуры – боросиликатные псевдоцепочки из связанных по вершинам разупорядоченных боросиликатных полиэдров. Параметр элементарной ячейки $Sr_2B_2O_5$ *a* в два раза больше, чем у $Sr_3B_2SiO_8$, другие параметры близки по значениям.

Для точной идентификации пиков, которые могут быть отнесены как к $Sr_2B_2O_5$, так и к $Sr_3B_2SiO_8$, были рассчитаны параметры элементарной ячейки для обоих вариантов. Для расчетов были использованы не менее 15 рефлексов каждого соединения. Установлено, что образование $Sr_3B_2SiO_8$ в виде твердого раствора начинается только в образцах состава 61.7SrO/17.6SiO_2 (состав *8*), ближайшего к $Sr_3B_2SiO_8$, в отличие от твердых растворов в разрезе $Sr_2B_2O_5$–$Sr_3B_2SiO_8$ [17, 18].

При повышении температуры синтеза до 1100°C только образец *1* (73.25SrO/2.15SiO_2) содержит смесь боратов $Sr_3B_2O_6$ и $Sr_2B_2O_5$, а также незначительное количество β-Sr_2SiO_4. Во всех остальных составах (*2–8*) диборат отсутствует, начинается образование твердого раствора на основе $Sr_3B_2SiO_8$ (табл. 1). В образцах составов *2–5* присутствуют пики неизвестной фазы, которую идентифицировать на настоящий момент не удалось. В образцах составов (*6–8*) концентрационной области

$Sr_2B_2O_5$–Sr_2SiO_4–$Sr_3B_2SiO_8$ наблюдается преимущественно твердый раствор на основе $Sr_3B_2SiO_8$, а также ортосиликат стронция. Присутствия в этих составах боратов не отмечено.

Образование тройного соединения $Sr_3B_2SiO_8$ протекает через образование твердых растворов. Рассчитанные параметры и объем элементарной ячейки $Sr_3B_2SiO_8$ уменьшаются в составах *6–8* с уменьшением содержания SiO_2 от a = 12.361(4) Å, b = 3.927(2) Å, c = 5.419(1) Å, V = 263.05(11) Å^3 для стехиометрического $Sr_3B_2SiO_8$ до a = 12.259(4) Å, b = 3.902(5) Å, c = 5.399(9) Å, V = 258.33(4) Å^3 (состав *6*). Далее в составах *3–6* отмечается резкий скачок значений параметров элементарной ячейки, рассчитанный для $Sr_3B_2SiO_8$.

Sr_2SiO_4 в образцах составов *2–8* находится в виде обеих известных модификаций – высокотемпературной орторомбической α'-Sr_2SiO_4 и низкотемпературной моноклинной β-Sr_2SiO_4, с обратимым переходом около 85°C. Так как после термообработки образцы охлаждали вместе с печью, метастабильная при комнатной температуре фаза α'-Sr_2SiO_4 закономерно переходит в стабильную β-Sr_2SiO_4. Частичная стабилизация высокотемпературной фазы может быть связана с высокотемпературной рекристаллизацией и увеличением размеров зерен [21]. Исчезновение метасиликата $SrSiO_3$ при повышении температуры термообработки связано, скорее всего, с активным образованием тройного соединения.

При 1200°C во всех исследуемых составах, кроме состава *1*, присутствует низкотемпературная модификация β-Sr_2SiO_4 (табл. 1). Следует также отметить, что пики на дифрактограммах, которые относятся к неизвестной фазе, как при 1100°C, так и при 1200°C имеют наибольшую интенсивность у составов с минимальным содержанием SiO_2 (составы *2* и *3*), уменьшаясь по мере увеличения количества диоксида кремния в образцах.

В закристаллизованных расплавах обнаружено присутствие как низкотемпературной β-Sr_2SiO_4, так и высокотемпературной α'-Sr_2SiO_4 модификаций ортосиликата стронция. Вероятно, скорость охлаждения расплава в проведенном эксперименте не является достаточной для полной стабилизации α'-Sr_2SiO_4. Твердый раствор на основе $Sr_3B_2SiO_8$ является преобладающей фазой только в составе *7* (63.3SrO/15.2SiO_2). В составе *5* (66.67SrO/11.6SiO_2), на пересечении с линией разреза $Sr_2B_2O_5$–Sr_2SiO_4 интенсивности пиков (100), относящихся как к твердому раствору, так и предполагаемой новой фазе, имеют практически равные значения. При этом с уменьшением содержания SiO_2 в составах интенсивность пиков неизвестной фазы убывает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в рассматриваемом сечении в концентрационной области $Sr_2B_2O_5$–$Sr_3B_2O_6$–Sr_2SiO_4 образование твердых растворов на основе $Sr_3B_2SiO_8$ начинается уже при 1000°C, при этом длительные изотермические выдержки не приводят к образованию однофазного продукта. Выше 1000°C, вплоть до кристаллизации расплава, в образцах составов *6–8* с содержанием $SiO_2 \geq 13.1$ мол. % наряду с твердыми растворами присутствует ортосиликат стронция. В составах *2–5* концентрационной области $Sr_2B_2O_5$–$Sr_3B_2O_6$–Sr_2SiO_4 с содержанием SiO_2 от 4.3 до 11 мол. % образование твердых растворов на основе $Sr_3B_2SiO_8$ начинается только при 1100°C, одновременно с ними присутствуют обе модификации ортосиликата стронция и $Sr_3B_2O_6$. Отмечено образование новой фазы, существующей только в данной концентрационной области при температурах 1100–1200°C и кристаллизующейся при охлаждении расплава. Идентифицировать новую фазу на настоящий момент не удалось. Вероятно, обнару-

женное резкое изменение значений параметров элементарной ячейки $Sr_3B_2SiO_8$ в этих составах может быть связано с одновременным конкурентным образованием новой фазы, что требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уфимцев В.М.* Трансформация силикатов в термоактивированном зольном клинкере // Сухие строительные смеси. 2016. № 5. С. 30–34.
2. *Дятлова Е.М., Сергиевич О.А., Шамкалович В.И., Хотиловская О.А.* Получение волластонитсодержащих керамических материалов с использованием природного и синтетического сырья для предприятий машиностроительной отрасли // Материалы 12 Междунар. научно-техн. конф. “Приборостроение – 2019”. Минск, 2019. С. 293–295.
3. *Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г.* Борат бария β-BaB_2O_4 – материал для нелинейной оптики // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 741–763.
4. *Симонова Е.А., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Кузнецов А.Б., Кох А.Е.* Пат. RU 2705341 C1 // Бюл. № 31. 06.11.2019.
5. *Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В.* Строение и нелинейно-оптические свойства семейства нонаборатов свинца и бария с цеолитным каркасом // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 860–867.
6. *Левицкий И.А., Дяденко М.В., Папко Л.Ф.* Получение оптических стекол на основе системы BaO–La_2O_3–B_2O_3–TiO_2–SiO_2 // Стекло и керамика. 2011. № 10. С. 3–6.
7. *Wang R., Xu J., Chen Ch.* Luminescent characteristics of $Sr_2B_2O_5$: Tb^{3+}, Li^+ green phosphor // Mat. Letters. 2012. V. 68. P. 307–309.
8. *Wang L., Wang Yu.* Luminescent properties of Eu^{3+}-activated $Sr_3B_2SiO_8$: A red-emitting phosphor for white light-emitting diodes // J. of Luminescence. 2011. V. 131. P. 1479–1481.
9. *Nag A., Kutty T.R.N.* The light induced valence change of europium in Sr_2SiO_4:Eu involving transient crystal structure // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1598–1604.
10. *Fletcher J.G., Glasser F.P.* Phase relations in the system CaO–B_2O_3–SiO_2 // J. of Mat. Science. 1993. V. 28. P. 2677–2686.
11. *Baylor R., Jr., Brown J.J., Jr.* Subsolidus Phase Equilibria in the System SrO–B_2O_3–SiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. № 1–2. P. 21–23.
12. *Касымова С.С., Милюков Е.М., Петрова Г.Т.* Стронций в стекле. Л.: Стройиздат, 1978. 210 с.
13. *Žagar L., Lüneberg H.* Untersuchungen von glasigen systemen mit SrO als mauptbestandteil // Glastechn. Ber. 1971. Bd 44. № 9. S. 345–353.
14. *Голубков В.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Столярова В.Л.* О флуктуационной структуре однофазных стекол системы SrO–B_2O_3–SiO_2 // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 601.
15. *Полякова И.Г., Тюрнина Н.Г.* Кристаллизация новых силикатов стронция в области стеклообразования системы SrO–B_2O_3–SiO_2 // Физ.и хим. стекла. 2012. Т. 38. № S6. С. 841–845.
16. *Shukla Adarsh.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides // Du diplôme de philosophiae doctor (génie métallurgique). 2012. 321 p.
17. *Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Belousova O.L., Filatov S.K.* Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $Sr_3B_2SiO_8$ borosilicate // J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. P. 2352–2357.
18. *Белоусова О.Л., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Уголков В.Л.* Твердые растворы ряда $Sr_{3-x}B_2Si_{1-x}O_{8-3x}$ в тройной системе SrO–B_2O_2–SiO_2 // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 910–915.
19. *Lu Chung-Hsin, Wu Po-Chi.* Reaction mechanism and kinetic analysis of the formation of Sr_2SiO_4 via solid-state reaction // J. of Alloys and Compounds. 2008. V. 466. P. 457–462.
20. *Глушкова В.Б., Келер Э.К.* Изучение условий образования силикатов стронция // Журнал прикладной химии. 1957. № 4. С. 517–523.
21. *Nag A., Kutty T.R.N.* The light induced valence change of europium in Sr_2SiO_4 : Eu involving transient crystal structure // J. of Mater. Chem. 2004. V. 14. № 10. P. 1598–1604.

EDN: YAZWUY
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 374–380**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТЫМ СТЕКЛОМ

© 2022 г. Т. А. Цыганова[1, 3, *], О. В. Рахимова[2]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

[3]*Санкт-Петербургский Научный центр РАН, Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: Tsyganova2@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.07.21 г.
После доработки 03.08.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

В работе представлены результаты исследования эксплуатационных характеристик покрытия, образуемого "Грунт-эмалью по ржавчине 3 в 1" при добавлении в состав высококремнеземного пористого стекла в различных концентрациях. Введение пористых стекол обусловлено необходимостью регулирования влажности в современных жилых помещениях и понижению токсичности строительных материалов. Модифицирование покрытия привело к улучшению адгезионных свойств, укрывистости и вязкости. Полученные результаты открывают перспективы разработок в этом направлении, связанные с организацией эргономичного дома.

Ключевые слова: пористое стекло, грунт-эмаль, токсичность лакокрасочных покрытий

DOI: 10.31857/S0132665121060330

ВВЕДЕНИЕ

Высокие технические требования, предъявляемые в настоящее время к современным материалам, используемым в промышленности, медицине и экологии, влекут за собой необходимость разработки и изучения новых материалов с точки зрения их экобиологической безопасности. Если говорить о лакокрасочных материалах (ЛКМ), то, к сожалению, снизить их токсичность практически невозможно ввиду входящих в состав незаменимых, но токсичных, компонентов. Одним из путей решения данной проблемы является улучшение свойств получаемого покрытия путем введения в состав специальных добавок-модификаторов, способных улучшить прочностные показатели покрытия и таким образом снизить частоту контакта человека с вредными химическими соединениями [1]. Отсутствие широкого выбора модификаторов подтверждает актуальность их поиска.

Целью работы было исследование эксплуатационных характеристик покрытия, полученного на основе "Грунт-эмаль по ржавчине 3 в 1", модифицированного порошком высококремнеземного пористого стекла (ПС). Грунт-эмаль по ржавчине прекращает развитие коррозии металла и является быстросохнущей, атмосферостойкой, влагостойкой, а также хорошо распыляемой. Она сочетает в себе свойства преобразователя ржавчины, антикоррозионного грунта и декоративной эмали. Образуемое ею покрытие

Таблица 1. Материал подложек

Материал подложки	Толщина, мм	Метод испытания покрытия
Стеклянные пластинки специального назначения по ТУ 21-0284461-058-90	1.2–1.8	Определение твердости, блеска, прочности к истиранию
Листы и ленты алюминиевые по ГОСТ 21631-76 и ГОСТ 13726-97	0.25–0.30	Испытание на изгиб (эластичность)
Сталь листовая марки 08кп и 08пс по ГОСТ 16523-97 и ГОСТ 9045-93	0.5–1.0	Определение адгезии

устойчиво к воздействию атмосферных факторов, соленой воды, масла (ТУ 2313-045-32811438-2003). С другой стороны, в последнее время мезопористые материалы стали использоваться для контроля влажности и снижения энергопотребления [2, 3] благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как высокая удельная поверхность, значительная пористость, структура пор, что увеличивает их способность контролировать влажность в окружающей среде. К числу таких материалов относится ПС, обладающее всеми вышеперечисленными свойствами [4]. В представляемой работе выбор высококремнеземного ПС в качестве модификатора обусловлен несколькими причинами. Прежде всего, это высокое содержание двуокиси кремния, которая широко используется в качестве наполнителя и пленок для защиты поверхности от коррозии [5–7]. Кроме того, недавние исследования авторов[1] показали низкий или практически нулевой уровень токсичности высококремнеземных ПС. Стоит отметить, что в отличие от цеолитов и керамики, ПС можно изготовить любой формы (шарики, волокна, хлопья), что делает их более применимыми на практике. Так в [8] ПС, полученные на основе стекла Vicor, предлагается использовать для модифицирования штукатурного материала в организации микроклимата эргономичного дома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – “Грунт-эмаль по ржавчине 3 в 1” серого цвета производства ООО Новбытхим, качественный состав которой включает органические растворители (толуол, ксилол, ацетон), синтетические смолы (перхлорвиниловая, эпоксидная, нефтеполимерная), пластификатор (хлорпарафин), антикоррозионные пигменты (фосфат цинка, железооксидные). В качестве модификатора было выбрано высококремнеземное пористое стекло ПС 8Б состава $96.6SiO_2{\cdot}3.20B_2O_3{\cdot}0.2Na_2O$ (мол. %) [9] в виде порошка (размер частиц порошка 0.16–0.63 мкм), которое известно своими адсорбционными свойствами по отношению к парам воды и различным органическим растворителям [4]. Выбор модификатора обусловлен областью применения “Грунт-эмали по ржавчине 3 в 1”: металлические конструкции, эксплуатирующиеся в атмосферных условиях, в том числе и при высокой влажности воздуха. ПС добавлялось в “Грунт-эмаль по ржавчине 3 в 1” в количестве 0.5, 1.0 и 1.5 мас. %.

Для испытаний в качестве подложек для лакокрасочного покрытия использовались пластины, представленные в табл. 1.

Получение лакокрасочного покрытия (ЛКП) осуществлялось согласно ГОСТ 8832-76.

В ходе экспериментов были исследованы следующие характеристики ЛКП: вязкость до и после термостатирования, блеск, адгезия, стойкость покрытия к царапанию, прочность к истиранию, твердость.

Определение вязкости образцов “Грунт-эмали по ржавчине 3 в 1”, модифицированных ПС, проводилось с помощью визкозиметра ВЗ-246 (сопло 4 мм) сразу после приготовления замесов на лабораторном перемешивающем устройстве IKA Eurostar 20 (время

[1] Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. N 1. С. 107–111.

перемешивания 1 ч) и после термостатирования при 50°С в течение 168 ч с последующим помещением в среду атмосферного воздуха на 2 ч (ГОСТ 1583-89, ГОСТ 5689-79, ГОСТ 2060-2006).

Для определения блеска образцов “Грунт-эмали по ржавчине 3 в 1”, модифицированных ПС, использовался фотоэлектрический метод определения блеска с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2, который заключается в измерении величины фототока, возбуждаемого в фотоприемнике под действием пучка света, отраженного от поверхности испытуемого ПК. Определение блеска выражается через количественную оценку с погрешностью не более ±4% (ГОСТ 896).

Определение адгезии проводили методом отрыва при температуре 23 ± 2°С и относительной влажности 50 ± 5% (ГОСТ 29317-92 (ИСО 3270-84)). Силу отрыва прикладывают в направлении, перпендикулярном к плоскости окрашенной поверхности, и увеличивают с равномерной скоростью, но не более 1 МПа/с, чтобы разрушение испытуемого образца произошло в течение 90 с (ГОСТ 32299-2013). Адгезия ПК δ методом отрыва рассчитывает по формуле:

$$\delta = \frac{4F}{\pi d^2}, \tag{1}$$

где F – сила отрыва, кгс; d – диаметр основания, приклеиваемого к ПК, мм^2.

Стойкость покрытия к царапанию определялась методом нанесения царапин на испытуемое покрытие и последующей визуальной оценкой стойкости покрытия к механическому воздействию при температуре воздуха (23 ± 2)°С и относительной влажности (50 ± 5)% на механическом приборе Константа Ц2 со встроенной иглой (диаметр иглы 1 мм, длина царапин ≥60 мм, скорость нанесения царапин – 3–4 см/с). Оценка стойкости покрытия к царапанию выражается как минимальная нагрузка, необходимая для образования царапин (ISO 1518). Полученные результаты выражены через вес, действующий на индентор, при котором образуется нарушение покрытия до подложки.

Определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию проводилось с помощью устройства марки ИС-2 за 1 и 7 суток. Прочность ЛКП определяется минимальным числом полных оборотов пластинки, при котором под воздействием повреждающего элемента и расположенного на нем груза, происходит разрушение пленки покрытия. Прочность покрытия к истиранию (потеря массы) в граммах вычисляют по формуле:

$$M = K(m_1 - m_2), \tag{2}$$

где K поправочный коэффициент шлифовальной шкурки; m_1 масса образца до истирания, г; m_2 масса образца после истирания, г.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле:

$$K = \frac{0.013}{m_i^K}, \tag{3}$$

где m_i^K потеря массы контрольной цинковой пластинки, истертой шлифовальной шкуркой, г.

За потерю массы контрольной цинковой пластинки принимают среднее значение не менее чем из девяти параллельных определений, при этом каждое определение весового износа вычисляют по формуле:

$$m_i^K = m_1^K - m_2^K, \tag{4}$$

где m_1^K масса контрольной цинковой пластины до истирания, г; m_2^K масса контрольной цинковой пластины после истирания, г.

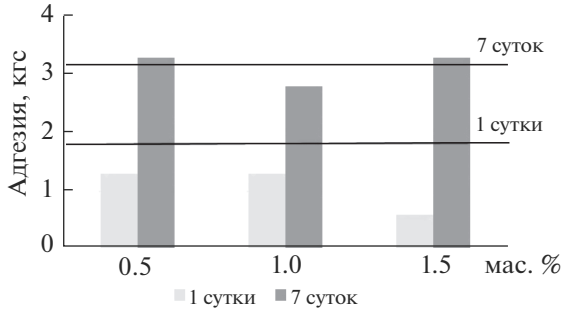


Рис. 1. Величина адгезии (горизонтальные линии – показатель адгезии для покрытия без ПС).

Измерение твердости для каждого образца проводилось на маятниковом приборе марки М-3 на 1 и 7 сут после нанесения ЛКМ на пластины для испытаний. Сущность метода заключается в определении времени (числа колебаний), в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещенного на ЛКП, уменьшается на заданную величину (ГОСТ 5233-89). Величину твердости Н в условных единицах вычисляют по следующей формуле:

$$H = t/t_1, \tag{5}$$

где t_1 – время затухания колебаний маятника от 6° до 2° на испытуемом лакокрасочном покрытии, с; t – время затухания колебаний маятника от 6° до 2° на стеклянной пластинке (“стеклянное число”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 представлены результаты проведенных экспериментов. Величина адгезии была определена методом отрыва через 1 и 7 сут после нанесения на металлическую подложку и выражена как сила отрыва. Из полученных результатов следует, что добавление ПС в эмаль незначительно повышает адгезионные свойства покрытия после тестирования через 7 сут при содержании ПС в смеси 1.5 мас. % (на 3%) (рис. 1). Низкий показатель адгезии для 1 сут во всем диапазоне содержания ПС (0.5–0.15 мас. %), скорее всего, связан с коротким сроком выдерживания смеси, которая не успела достаточно прочно “схватиться” с поверхностью подложки.

В то же время, показатели стойкости покрытия к царапанью (рис. 2) не демонстрируют явные преимущества добавки ПС в смесь по сравнению с исходной для любого времени выдержки.

Тестирование на износостойкость и укрывистость показало корреляцию результатов между этими свойствами и наличие максимума при содержании ПС 1.0 мас. %. В то же время, добавление ПС в смесь не оказало существенного влияния на износостойкость по сравнению с чистой эмалью, и лишь при содержании ПС 1.0 мас. % укрывистость увеличиласть в 2 раза.

В табл. 2 приведены некоторые другие характеристики покрытия с ПС. При оценке блеска отмечено, что все образцы были высокоэластичные, поскольку при изгибе на цилиндре наименьшего диаметра (1 мм) растрескивания поверхности эмали не наблюдалось (табл. 2).

Исследование устойчивости покрытий к воздействию повышенной температуры и влажности представлены в табл. 3. Для всего диапазона приложенных циклов от 3 до 14 характерны следы коррозии по торцам пластин (≈10%). С увеличением количества циклов наблюдается рост коррозии поверхности до 50%.

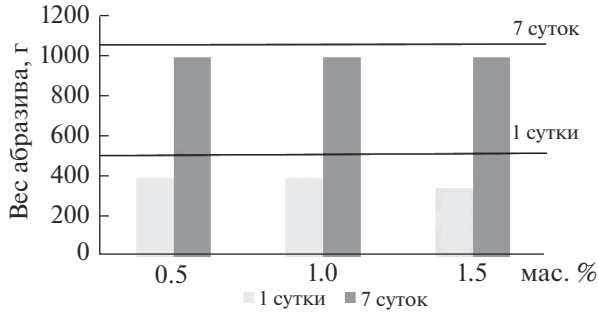


Рис. 2. Величина стойкости к царапанью (горизонтальные линии – показатель стойкости к царапанью для покрытия без ПС).

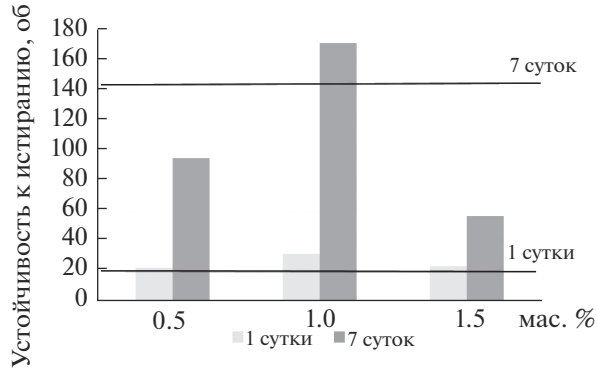


Рис. 3. Величина износостойкости (горизонтальные линии – показатель износостойкости для покрытия без ПС).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при введении в “Грунт-эмаль по ржавчине 3 в 1” порошка высококремнеземного ПС улучшились некоторые эксплуатационные характеристики получаемого покрытия, а именно адгезионные свойства, укрывистость, вязкость. Полу-

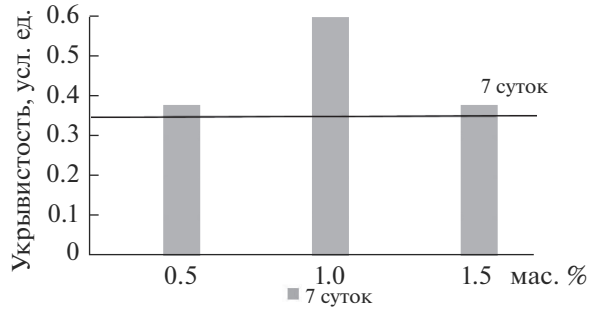


Рис. 4. Величина укрывистости (горизонтальные линии – показатель укрывистости для покрытия без ПС).

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики покрытия с ПС

Характеристика	Время выдержки	ПС 8Б			Исходное ЛКМ (ТУ 2313-045-32811438-2003)
		количество, мас. %			
		0.5	1.0	1.5	
Вязкость до термостатирования, мм^2/с		90	91	117	Не менее 60
Вязкость после термостат., мм^2/с		114	100	155	
Твердость, у.е.	1 сут	0.21	0.24	0.16	Не менее 0.3
	7 сут	0.34	0.34	0.30	
Блеск, %		10.8	8.1	6.6	Матовая (4-19) (в соответствии с ГОСТ 9.032-74)

Таблица 3. Результаты испытания ЛКП к воздействию повышенной температуры и влажности

Содержание ПС в покрытии, мас. %	Кол-во циклов	Внешний вид покрытий после испытаний
0.5	3	Без изменений
	8	Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈10%
	14	Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈50%
1.0	3	Без изменений
	8	Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈10%
	14	Следы коррозии на поверхности пластин – ≈10% + Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈25%
1.5	3	Без изменений
	8	Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈ 10%
	14	Следы коррозии на поверхности пластин – ≈10% + Следы коррозии по краям (торцам) пластин – ≈50%

ченные данные дают основание для продолжения исследования для улучшения перечисленных характеристик наряду с другими (устойчивость к царапанию, к истиранию и т.д.).

Синтез пористых стекол был проведен в рамках госзадания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук (на 2019/2021 г. № АААА-А19-119022290087-1) при поддержке Минобрнауки РФ.

Авторы благодарят генерального директора Ю.Э. Зевацкого и главного технолога И.В. Кочурова АО Новбытхим за предоставленную возможность провести исследования на базе научных подразделений организации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильина М.А., Машляковский Л.Н., Дринберг А.С., Хомко Е.В., Гарабаджиу А.В.* Кремнийсодержащие эпоксидные композиционные материалы и их применение в технологии судовых покрытий // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 4. С. 491–503.
2. *Vu Dinh-Hieu, Wang Kuen-Sheng, Nam Bui Xuan, Bac Bui Hoang, Chu Tien-Chun* Preparation of humidity-controlling porous ceramics from volcanic ash and waste glass // Ceramics International. 2011. V. 37. № 7. P. 2845–2853.

3. *Kimura T., Suzuki M., Maeda M., Tomura S.* Water adsorption behavior of ordered mesoporous silicas modified with an organosilane composed of hydrophobic alkyl chain and hydrophilic polyethylene oxide groups // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 95. P. 213–219.
4. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука. 1991. 276 с.
5. *Pourhashem S., Vaezi M.R., Rashidi A.* Investigating the effect of SiO_2 – graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings // Surface & Coatings Technology. 2017. № 311. P. 282–294.
6. *Islam M., Azhar M.R., Fredj N., Burleigh T.D., Oloyede O.R. Almajid A.A.* Influence of SiO_2 nanoparticles on hardness and corrosion resistance of electroless Ni–P coatings // Surface & Coatings Technology. 2015. № 261. P. 141–148.
7. *Ray S.S., Okamoto M.* Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Progress in Polymer Science. 2003. V. 28. № 11. P. 1539–1641.
8. *Somorowksy F.* Comfortable climate indoors with porous glass // Fraunhofer-Presse. Research news. 2014. 8. URL: https://ceramics.org/ceramic-tech-today/porous-glass-flakes-added-to-plaster-help-control-humidity-heating-and-cooling-costs (дата обращения 06.04.2021).
9. *Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В.* Влияние состава и условий синтеза пористых стекол на их микро- и мезопористую структуры // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 5. С. 664–678.

EDN: UALZOK
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 381–386**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$

© 2022 г. С. В. Демина[1, 2], А. П. Шаблинский[1], Р. С. Бубнова[1, *], С. К. Филатов[2]

[1]Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[2]Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

**e-mail: rimma_bubnova@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.07.21 г.
После доработки 02.08.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования термического поведения бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ по данным порошковой терморентгенографии. Рассчитаны коэффициенты термического расширения. Описана взаимосвязь расширения с кристаллическим строением.

Ключевые слова: бораты ЩЗМ и РЗЭ, кристаллическая структура, терморентгенография, термическое расширение

DOI: 10.31857/S013266512106007X

ВВЕДЕНИЕ

Бораты щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов находят широкое применение в современной технике в качестве матриц для люминофоров, рабочих тел и нелинейно-оптических кристаллов для лазеров, а также в оптоэлектронных системах и устройствах [1]. В качестве люминофоров бораты применяются в LED дисплеях, лазерах, сцинтилляторах для детекторов излучения [2, 3]. Известно, что в высокомощных твердотельных лазерных системах, монокристалл люминофора, использующийся в качестве рабочего тела, может существенно нагреваться, и как следствие испытывать термические деформации, снижающие эффективность лазера [4], что делает исследование термического поведения лазерных материалов актуальной задачей.

Система REE_2O_3–BaO–B_2O_3 перспективна для поиска новых боратов – потенциальных матриц люминофоров, в частности, авторами были обнаружены два новых бората $Ba_6Lu_5B_9O_{27}$ [5] и $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$ [6], а также получен люминофор с настраиваемой цветностью и хорошим квантовым выходом на основе последнего, допированного европием [7]. В системе Eu_2O_3–BaO–B_2O_3 известно 2 соединения: $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ [8] и $Ba_6Eu_9B_{79}O_{138}$ [9]. Структура $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ была уточнена в работе [8], борат кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, структура состоит из изолированных треугольников BO_3 и полиэдров Ba и Y, атомы которых занимают общие *M*1, *M*2 и частную *M*3 позиции. Это соединение принадлежит к семейству $A_3M_2(BO_3)_4$ (A = Ca, Sr, Ba, $M = Ln$, Y, Bi) [1], некоторые члены которого являются перспективными лазерными материалами [8–13].

По данным [8] соединение $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ является перспективным красноизлучающим люминофором с квантовым выходом более 90%.

В настоящей работе впервые методом терморентгенографии исследовано термическое поведение $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ в диапазоне температур 25–1000°C, рассчитаны значения коэффициентов термического расширения α, построена характеристическая поверхность тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Образец $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ был получен методом твердофазного синтеза из реактивов $BaCO_3$ "осч", Eu_2O_3 "осч" и H_3BO_3 "хч" в соответствующем стехиометрическом соотношении. Eu_2O_3 предварительно просушивали в муфельной печи при температуре 900°C/1 ч, а $BaCO_3$ – при температуре 600°C/3 ч. Полученную смесь тщательно перетирали в яшмовой ступке в течение 1 ч, а затем шихту отжигали в муфельной печи LOIP при температуре 600°C/3 ч. Далее проводили прессование отожженной шихты с помощью гидравлического пресса под давлением 80 бар. Осуществляли промежуточные перетирания шихты (10 мин) с целью получения гомогенного образца. Синтез проводили в несколько этапов: шихту отжигали при температуре 500°C/25 ч, перетирали и прессовали под давлением 80 бар, после чего выдерживали при температуре 910°C/30 ч, перетирали, прессовали заново и выдерживали при температуре 1000°C/60 ч.

Гомогенность полученных образцов была подтверждена методом порошковой рентгенографии (Rigaku MiniFlex II, CuK_α, $2\theta = 5°–60°$, шаг 0.02°, скорость 3 град/мин). Параметры элементарной ячейки бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ при комнатной температуре были уточнены методом наименьших квадратов по порошковым данным в программном комплексе PDWin ("Уточнение ПЭЯ").

Порошковая терморентгенография выполнялась с использованием дифрактометра Rigaku Utima IV с высокотемпературной камерой SHT-1500 со следующими параметрами съемки: CoK_α, атм. воздуха, 25–1000°C, шаг 20°C, в режиме нагревания, шаг по 2θ 0.02, экспозиция в точке 1 с. Обработку экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, аппроксимацию в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения и визуализация поверхности тензора термического расширения выполняли с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [15].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии пр. гр. *Pmna*, $a = 7.708$ (2), $b = 16.614(6)$, $c = 8.943(2)$ Å, $V = 1145.3(4)$ Å^3. Атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуя треугольники BO_3, атомы европия и бария – восемью атомами кислорода. Структура содержит три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная.

Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Уравнения аппроксимации приведены в табл. 1. Для параметров a, c, V аппроксимация была проведена в одном интервале температур: 0–1000°C, для параметра b, у которого наблюдается выраженный перегиб на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, было взято два интервала: 0–500 и 640–1000°C. Графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры приведены на рис. 1.

Таблица 1. Уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ ($a_0 + a_1 \times \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$) от температуры

Параметр	Интервал	a_0	a_1	a_2
$a(t)$ (Å)	0–1000°C	7.7139(7)	0.000090(3)	0.000000064(3)
$b(t)$ (Å)	0–500°C	16.6111(7)	0.000263(6)	0.000000032(1)
	640–1000°C	16.43(4)	0.00062(9)	–0.00000016(6)
$c(t)$ (Å)	0–1000°C	8.9393(3)	0.000078(1)	0.000000013(1)
$V(t)$ (Å^3)	0–1000°C	1145.9(3)	0.039(1)	0.000015(1)

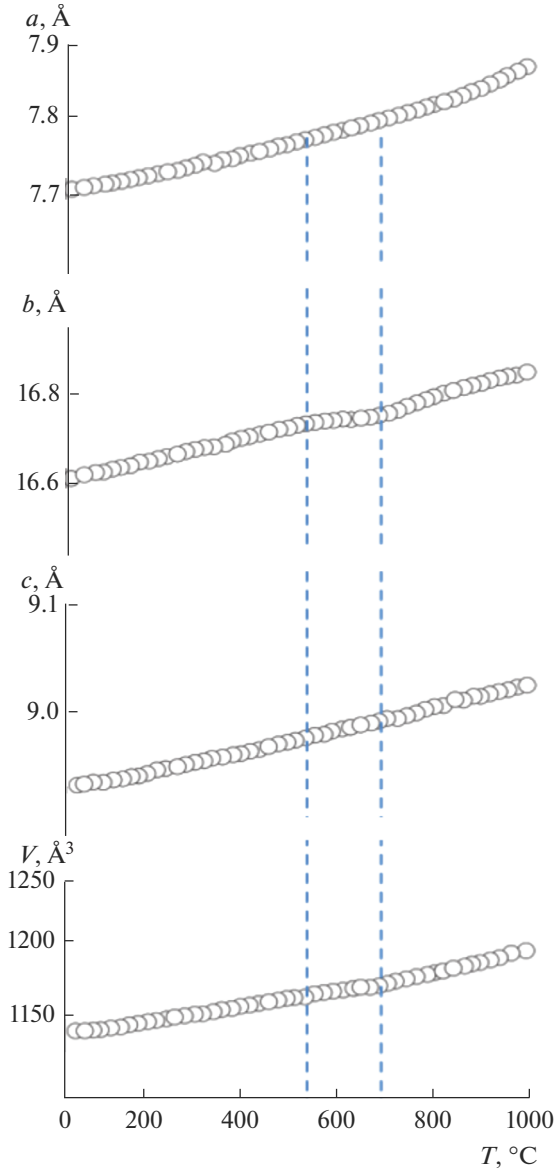


Рис. 1. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$.

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения α ($\times 10^6$)°C^{-1} $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ при некоторых температурах

α($\times 10^6$) °C^{-1}	Температура, °C					
	25	200	400	600	800	1000
α_a	12.1(4)	15.0(1)	18.2(1)	21.5(1)	24.6(2)	27.8(4)
α_b	15.9(3)	16.6(1)	17.3(2)	18.0(4)	21.6(4)	17.6(1)
α_c	8.8(1)	9.3(9)	9.9(4)	10.4(4)	10.8(7)	11.5(1)
α_V	36.9(1)	40.9(7)	45.4(3)	49.8(3)	57.1(6)	57.0(9)

Вычисленные по полиномам коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 2.

В температурном интервале приблизительно 500–640°C наблюдается отчетливый изгиб на зависимости параметра *b* элементарной ячейки от температуры, что может быть связано с процессом перераспределения катионов в позициях *M*1–*M*3 с повыше-

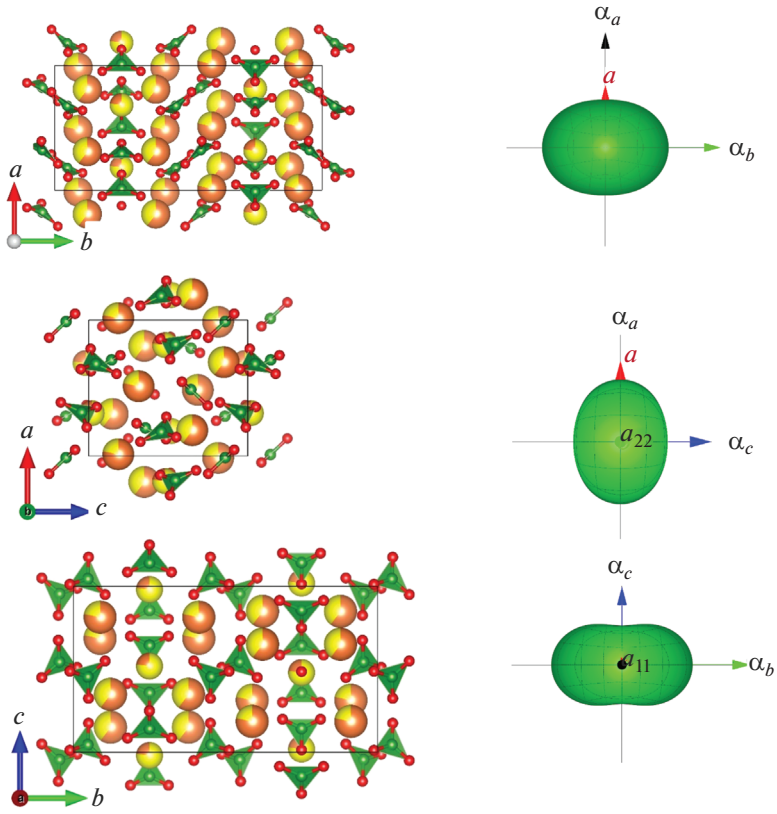


Рис. 2. Кристаллическая структура $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ в сопоставлении с фигурами коэффициентов тензора термического расширения при комнатной температуре.

нием температуры, о чем упоминалось при изучении соединений этого семейства в работах [17–20].

На рис. 2 приведены три основные проекции кристаллической структуры $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения при комнатной температуре. Из рисунка видно, что наибольшее термическое расширение наблюдается вдоль оси *a*. Такой характер термического расширения может быть связан с предпочтительной ориентировкой треугольных радикалов BO_3 в плоскости *bc*. В соответствии с положениями высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольниками BO_3 [21], термическое расширение максимально в направлении перпендикулярном предпочтительной ориентировки треугольников BO_3 с сильными связями B–O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено термическое расширение бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси *a*, т.е. перпендикулярно плоскости предпочтительной ориентировки изолированных борокислородных треугольников в плоскости *bc*. На зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры примерно с 500°C наблюдается изгиб, предположительно связанный с началом перераспределения катионов по позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0097-2019-0013, ИХС РАН) и проекта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ 18-29-12106 МК). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Авторы признательны к. г.-м. н., доценту М.Г. Кржижановской за терморентгенографическую съемку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khamaganova T.N.* Structural specific features and properties of alkaline-earth and rare-earth metal borates // Russian Chemical Bulletin. 2017. 66(2). P. 187–200.
2. *Huang X.* Solid-state lighting: red phosphor converts white LEDs // Nat. Photonics. 2014. 8. P. 748.
3. *Mondal K., Singh D.K., Manam J.* Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of Ca_2SiO_4: Eu^{3+} red emitting phosphor for solid state lighting application // J. Alloy. Comp. 2018. 761. P. 41–51.
4. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Мисис. 2000. 432 с.
5. *Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P.* The novel borate $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // Acta Cryst. 2019. B75. P. 697–703.
6. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K.* Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$ // Mat. Chem. Phys. 2019. 229. P. 355–361.
7. *Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K.* Europium-activated phosphor $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$: influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties // Ceramics International. 2021. 47(6). P. 8030–8034.
8. *Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W.* Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of $M_3Eu_2(BO_3)_4$ (M = Ba, Sr) // J. Solid State Chemistry. 2020. 283. P. 121163.
9. *Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T.* Approaching the structure of $REBaB_9O_{16}$ (RE = = rare earth) by characterizations of its new analogue $Ba_6Bi_9B_{79}O_{138}$ // J. Materials Chemistry. 2015. P. 1–7.
10. *Pan J., Lin Z., Hu Z., Zhang L., Wang G.* Crystal growth and spectral properties of Yb^{3+}:$Sr_3La_2(BO_3)_4$ crystal // Optical Materials. 2006. 12. P. 250–254.
11. *Zhang Y., Lin Z., Hu Z., Wanga G.* Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+}-doped $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ crystal // J. Solid State Chemistry. 2004. 177. P. 3183–3186.
12. *He L., Wang Y.* Synthesis of $Sr_3Y_2(BO_3)_4$:Eu^{3+} and its photoluminescence under UV and VUV excitation // J. Alloys and Compounds. 2007. 431. P. 226–229
13. *Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K.* Spectroscopic studies of $Ln_2Ca_3B_4O_{12}$ (Ln =Y, La, Gd) crystals // J. Alloys and Compounds. 1998. P 291–294.

14. *Tu C., Wang Y., You Z., Li J., Zhu Z., Wu B.* The growth and spectroscopic characteristics of $Ca_3Y_2(BO_3)_4:Er^{3+}$ laser crystal // J. Crystal Growth. 2004. 260. P. 410–413.
15. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K.* RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Physics and Chemistry. 44 (1). P. 33–40.
16. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // J. Applied Crystallography. 2011. 44. P. 1272–1276.
17. *Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K.* Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ // Z. Kristallogr. 2013. 228. P. 436–443.
18. *Reuther C.* Dis. Doctor rerum naturalis, Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg. 2013.
19. *Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E.* Novel $Sr_3Bi_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // Solid State Sciences. 2017. P. 1–22.
20. *Kosyl K.M., Paszkowicz W., Shekhovtsov A.N., Kosmyna M.B., Antonowicz J., Olczak A., Fitch A.N.* Variation of cation distribution with temperature and its consequences on thermal expansion for $Ca_3Eu_2(BO_3)_4$ // Acta Cryst. 2020. 76. P. 554–562.
21. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб Наука. 2008. 760 с.

EDN: DHXKXJ
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2022, том 48, № 3, с. 387–392**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА BETA

© 2022 г. Е. Ю. Бразовская[1], *, О. Ю. Голубева[1]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com*

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.
После доработки 27.07.2021 г.
Принята к публикации 06.08.2021 г.

Проведена оптимизация условий гидротермального синтеза промышленно значимого цеолита со структурой Beta за счет уменьшения количества используемых токсичных реагентов (гидроксида тетраэтиламмония), выступающих в роли структуронаправляющих агентов, снижения температуры и сокращения времени синтеза относительно известной методики. В качестве факторов, позволяющих осуществить оптимизацию условий синтеза, рассмотрены использование перемешивания реакционной среды в ходе синтеза с применением реакторной системы Premex Avalon, добавление затравок цеолита Beta, а также старение исходного геля. Результаты рентгенофазового анализа и исследование морфологии образцов показали возможность синтеза цеолита Beta со средним диаметром частиц 200–300 нм при 130°C в течение 20 ч со значительным снижением количества гидроксида тетраэтиламмония в исходном геле (на 75%) относительно известных методик.

Ключевые слова: цеолит Beta, гидротермальный синтез, химический реактор

DOI: 10.31857/S0132665121060044

Цеолит Beta представляет собой алюмосиликат с крупными порами, синтез которого впервые был осуществлен с использованием катиона тетраэтиламмония в качестве структуронаправляющего агента. Известно [1–6], что цеолит Beta обладает трехмерной системой широких прямолинейных каналов, образованных двумя политипами тетрагональной и моноклинной симметрии, которые связаны 12-членными кольцами с диаметром входного окна 0.55 × 0.55 и 0.64 × 0.75 нм. Наименьший диаметр пор цеолита Beta составляет 0.56 нм. Большой интерес к цеолиту Beta у исследователей связан с его каталитической активностью в сочетании с термической стабильностью и высокой удельной поверхностью (420–1050 м^2/г) [7–9]. Цеолит Beta объединяет основные преимущества таких промышленно важных цеолитов как Y и ZSM-5. Цеолит Beta имеет промышленное значение в ряде реакций конверсии углеводородов, включая крекинг [10, 11], гидрокрекинг [12], алкилирование [13, 14], ацилирование [15], изомеризация [16] и преобразование биомассы [17], используется в качестве матрицы для стабилизации металлических кластеров и наночастиц [18]. Учитывая промышленную ценность данного цеолита, важное значение имеют условия его синтеза и возможность их оптимизации.

Наиболее распространенным способом получения цеолита Beta является гидротермальная кристаллизация из алюмосиликатных гелей соответствующих составов в при-

Таблица 1. Условия синтеза в печи при 140°C, (коэффициент заполнения 0.8)

Образец	ТЕАОН в исходном геле		Условия старения геля		Время синтеза, ч	Затравка, %	Фаза (кристалличность, %)
	масса, г	снижение количества относительно методики [19], %	*t*, ч	*T*, °C			
1	25.6	0	Без старения		30	0	Аморф.
2	25.6	0	2	25	30	0	Аморф.
3	25.6	0	2	25	24	10.3	Beta (90.3)
4	25.6	0	2	25	40	0	Beta (100)
5	12.8	50	2	25	24	0	Аморф.
6	12.8	50	2	25	20	0	Аморф.
7	12.8	50	2	25	48	0	Beta (96.0)
8	12.8	50	2	25	20	10.3	Beta (97.3)
9	6.4	75	24	25	24	0	Аморф.
10	6.4	75	2	40	24	0	Аморф.
11	6.4	75	2	40	24	5.0	Аморф.

сутствии ионов калия и натрия, а также органического структуронаправляющего агента, в качестве которого наиболее часто выступает гидроксид тетраэтиламмония [19–23].

В настоящей работе представлены результаты изучения возможности оптимизации синтеза цеолита Beta, а именно – исключения или уменьшения применения токсичных и агрессивных реагентов (гидроксида тетраэтиламмония), снижения температуры и уменьшения времени синтеза.

Для синтеза цеолита использовали реактивы высокой чистоты (Sigma-Aldrich): хлорид натрия, хлорид калия, гидроксид натрия (50 мас. % водный раствор), силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 мас. %), тетраэтиламмония гидроксид (35 мас. % водный раствор), алюминат натрия (Al_2O_3 50–51%, Na_2O 40–45%, Fe_2O_3 0.05%). Все реагенты использовали без дополнительной очистки. Для проведения экспериментов применяли деионизированную воду с удельной проводимостью не более 0.2 мкСм/см, прошедшую обработку в системе “Водолей” (НПП Химэлектроника). Предварительно готовили алюмосиликатный гель с молярным составом $1.97Na_2O : 1.00K_2O : 12.5(TEA)_2O : Al_2O_3 : 50SiO_2 : 750H_2O : 2.9HCl$. Для приготовления исходных гелей раствор гидроксида тетраэтиламмония в количествах, указанных в табл. 1, смешивали с 0.14 г раствора хлорида натрия, 0.36 г хлорида калия и 0.57 г воды. Перемешивали в течение 5–10 мин до полного растворения компонентов. К полученному прозрачному раствору добавляли при перемешивании 18.47 г силикатного золя. Перемешивали до гомогенизации в течение 10 мин. В отдельном стеклянном стакане готовили раствор из гидроксида натрия и алюмината натрия, для этого смешивали 4.92 г воды с 0.17 г раствора гидроксида натрия и 0.45 г алюмината натрия до полного растворения алюмината натрия. Добавляли полученный раствор к гелю, перемешивали готовый гель в течение 10 мин пластиковой палочкой до гомогенизации.

Условия старения гелей и условия их термообработки представлены в табл. 1. Полученные кристаллические продукты фильтрованием отделяли от маточного раствора, многократно промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса или центрифугировали и высушивали в термостате при 100°C.

Таблица 2. Условия синтеза в химическом реакторе при 130°C за 20 ч (коэффициент заполнения 0.8, скорость перемешивания 500 об./мин)

Образец	ТЕАОН в исходном геле		Условия старения геля	Затравка, %	Продукт по результатам РФА
	масса, г	снижение количества относительно методики [19], %			
12	12.8	50	Без старения	5.0	Beta (88.0)
13	6.4	75	Без старения	5.0	Beta (80.0)

Оптимизацию методики получения цеолита Beta проводили путем гидротермальной обработки гелей соответствующих составов в стальных автоклавах объемом 40 мл с тефлоновыми тиглями в печах фирмы Memmert UN30 с точностью установки температуры от 0.1 до 0.5°C, а также в химических реакторах Premex Avalon (Швейцария). Контроль и поддержание температуры в реакторах осуществляли непосредственно в реакционной среде при помощи платиновой термопары и циркуляционного масляного термостата Huber CC-304B соответственно. Равномерность распределения тепла по объему реактору обеспечивали за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева с изолированными медными стенками. Давление реакционной среды в автоклавах регистрировали при помощи цифровых датчиков давления Swagelok. Реакторная система была оснащена перемешивающим устройством с магнитной муфтой и приводом мешалки IKA с электронным регулятором оборотов. Объем автоклава, изготовленного из никелевого сплава Hastelloy C276, составлял 60 мл.

В работах [21–23] время синтеза цеолита Beta составило 6–16 сут. Установлено (табл. 1 и 2), что за 20–30 ч синтеза при 130–140°C удается получить однофазный, достаточно хорошо закристаллизованный продукт как в реакторах Premex, так и в обычных автоклавах с тефлоновыми вкладышами (рис. 1). Полученные результаты согласуются с результатами, представленными в [19], где также описано получение цеолита Beta при 135°C за 20 ч.

С целью уменьшения использования токсичных реагентов, были проведены эксперименты по уменьшению добавляемого органического темплата (по сравнению с описанной методикой [19]), а также по уменьшению продолжительности и температуры гидротермальной обработки в присутствие затравок прокаленного цеолита Beta в количестве от 5 до 10 мас. % [24].

Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation SmartLab 3. Степень кристалличности образцов была определена на основе трех характерных рефлексов цеолита Beta при углах Брэгга 7.7°, 22.1° и 22.4°. Среди всех синтезированных образцов цеолита Beta был выбран в качестве эталона со 100% кристалличностью тот, в котором сумма интенсивностей дифракции этих трех рефлексов была наивысшей, а кристалличность других образцов рассчитывалась согласно эталону [21].

Как следует из представленных результатов (табл. 1 и 2), однофазные достаточно хорошо закристаллизованные образцы цеолитов могут быть получены при 140°C при уменьшении количества гидроксида тетраэтиламмония на 50% (относительно известных ранее методик) (образец *7*). При этом время старения геля при комнатной температуре составляет 2 ч. Уменьшение продолжительности синтеза с 48 до 20 ч может быть достигнуто путем использования затравок цеолита Beta в количестве 10% от общей массы геля (образец *8*). Снижение количества гидроксида тетраэтиламмония на

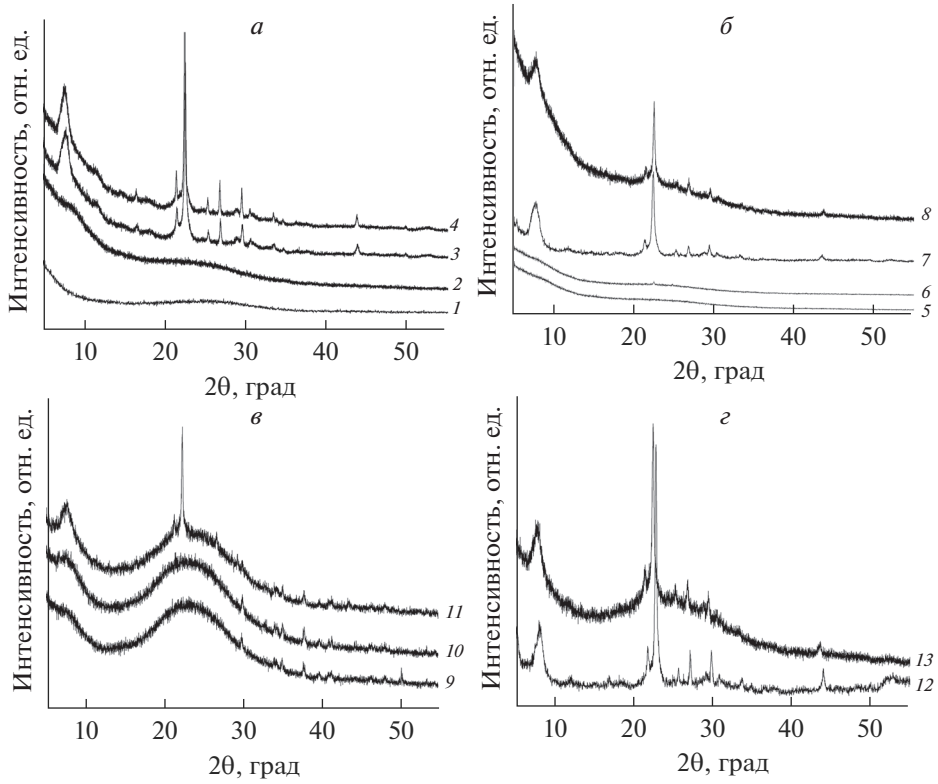


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в печи: без уменьшения количества ТЕАОН (*а*), с уменьшением на 50% ТЕАОН (*б*), с уменьшением на 75% ТЕАОН (*в*), образцы цеолита Beta, полученные в химическом реакторе (*г*). Приведенные на дифрактограммах числовые обозначения кривых соответствуют номерам образцов, указанным в табл. 1 и 2.

75% не привело при данной температуре и продолжительности синтеза к получению кристаллического продукта.

В условиях синтеза в химическом реакторе с перемешиванием со скоростью 500 об./мин без предварительного старения хорошо закристаллизованные образцы цеолита Beta могут быть получены при 130°C в течение 20 ч как с 50%, так и 75% снижением количества гидроксида тетраэтиламмония при условии использования 5% затравки цеолита Beta (Образцы *12* и *13*). По данным сканирующей электронной микроскопии, выполненной на приборе VEGA3 TESCAN, получены сферические частицы. Диаметр частиц цеолита при этом изменяется незначительно и составляет 200–300 нм (рис. 2).

Показана возможность синтеза цеолита Beta со значительным уменьшением количества токсичных реагентов (снижение содержания гидроксида тетраэтиламмония на 75% относительно известных методик) и без старения исходных гелей в течение 20 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30019) в части проведения исследования образцов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии и госзадания (АААА-А19-119022290092-5)в части синтеза образцов.

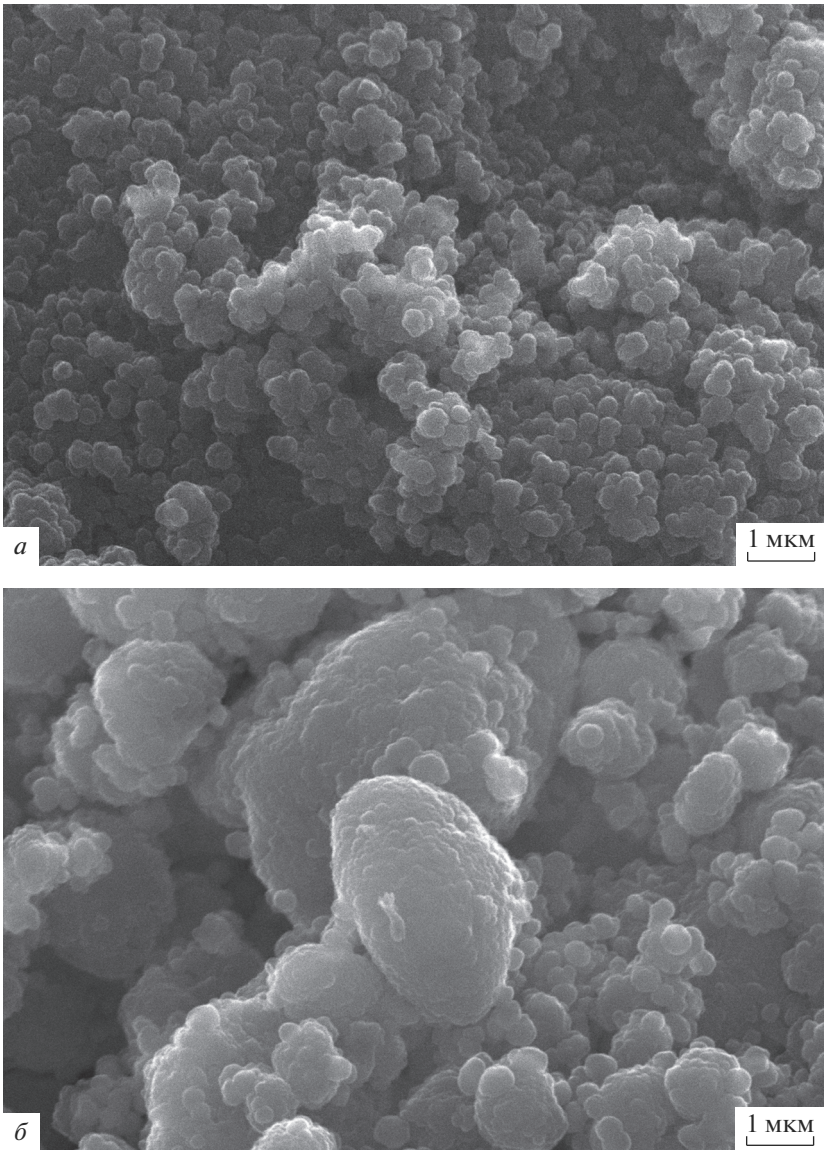


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов Beta, полученных в химическом реакторе с уменьшением количестваТЕАОН: на 50% (образец *12*) (*а*), на 75% (образец *13*) (*б*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Camblor M.A., Mifsud A., Pérez-Pariente J.* Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta // Zeolites. 1991. V. 11. № 8. P. 792–797.

2. *Zaiku X., Qingling C., Chengfang Z.* Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite Beta // The J. Physical Chemistry B. 2000. V. 104. № 13. P. 2853–2859.

3. *Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T., Gruyter C.B.* Structural characterization of zeolite beta // Proc. R. Soc. Lond. A. 1988. V. 420. № 1859. P. 375–405.

4. *Sakthivel A., Iida A., Komura K., Sugi Y.* The beta-zeolite synthesized by dry-gel conversion method without the use of sodium hydroxide: characterization and catalytic behaviors // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. № 1. P. 475–83.

5. *Lee J.-K., Rhee H.-K.* Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane // Catalysis Today. 1997. V. 38. № 2. P. 1235–242.

6. *Leu L., Hou L., Kang B., Li C., Wu S., Wu J.* Synthesis of zeolite β and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H-β catalysts // Appl. Catal. 1991. V.69. № 1. P. 49–63.

7. *Lu T., Yan W., Xu R.* Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 8. P. 1938–1951.

8. *Sakthivel A., Iida A., Komura K., Sugi Y.* The beta-zeolite synthesized by dry-gel conversion method without the use of sodium hydroxide: characterization and catalytic behaviors // J Nanosci Nanotechnol. 2009. V. 9. № 1. P. 475–483.

9. *You H.-S., Jin H., Mo Y.-H., Park S.-E.* CO_2 adsorption behavior of microwave synthesized zeolite beta // Materials Letters. 2013. V. 108. P. 106–109.

10. *Tarach K., Gora-Marek K., Tekla J., Brylewska K., Datka J., Mlekodaj K., Makowski W., Igualada Lopez M.C., Martinez Triguero J., Rey F.* Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility // J. Catal. 2014. V. 312. P. 46–57.

11. *Bonetto L., Camblor M.A., Corma, Perez-Pariente A.J.* Optimization of zeolite-β in cracking catalysts influence of crystallite size // Appl. Catal. 1992. V. 82. № 1. P. 37–50.

12. *Reddy K.S.N., Rao B.S., Shiralkar V.P.* Alkylation of benzene with isopropanol over zeolite beta // Appl. Catal., A. 1993. V. 95. № 1. P. 53–63.

13. *Bellussi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G., Terzoni G.* Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β-Zeolites // J. Catal., 1995. V. 157. P. 227–234.

14. *Freese U., Heinrich F., Roessner F.* Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites // Catal. Today. 1999. V. 49. № 1–3. P. 237–244.

15. *Botella P., Corma A., Lopez-Nieto J.M., Valencia S., Jacquot R.* Acylation of Toluene with Acetic Anhydride over Beta Zeolites: Influence of Reaction Conditions and Physicochemical Properties of the Catalyst // J. Catal. 2000. V. 195. № 1. P. 161–168.

16. *Lee J.-K., Rhee H.-K.* Sulfur tolerance of zeolite beta-supported Pd–Pt catalysts for the isomerization of *n*-hexane // J. Catal. 1998. V. 77. № 2. P. 208–216.

17. *Dijkmans J., Dusselier M., Gabriels D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang S., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebeler L., Oswald S., Sels B.F.* Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite // ACS Catal. 2015. V. 5. № 2. P. 928–940.

18. *Golubeva O.Yu., Ul'yanova N.Y.* Stabilization of silver nanoparticles and clusters in porous zeolite matrixes with Rho, Beta, and paulingite structure // Glass Phys. Chem. 2015. V. 41. № 5. P. 537–544.

19. *Pérez-Pariente J., Miguel Camblor M.* Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Second edition / Ed. by *Robson H., Petter Lillerud K.* Amsterdam: Elsevier. 2001. P. 405.

20. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271–276.

21. *Tamer N.H.* Synthesis and characterization of zeolite Beta. A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University. 2006. P. 95.

22. *Bhat R.N., Kumar R.* Synthesis of Zeolite Beta Using Silica Gel as a Source of SiO_2 // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1990. V. 48. № 4. P. 453–466.

23. *Eapen M.J., Reddy K.S., Shiralkar V.P.* Hydrothermal crystallization of zeolite Beta using tetraethylammonium bromide // Zeolites. 1994. V. 14. № 4. P. 295–302.

24. *Zhang H., Xie B., Meng X., Müller U., Yilmaz B., Feyen, M.* Xiao, F.-S. Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route // Microporous and Mesoporous Materials. 2013 № 180. P. 123–129.