

СОДЕРЖАНИЕ

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый четырехслойный кластер-прекурсор $K_{244} = 0@12@20@80@132$ и новый трехслойный кластер-прекурсор $K_{245} = 1@14@48@206$ в кристаллических структурах $Rh_{140}Al_{403}-cP549$ и $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}-cP549$ <i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	3
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры K66 и K130 для самосборки кристаллической структуры $K_7In_{160}-hP238$ и кластер K17 для самосборки кристаллической структуры $K_8In_{11}-hR114$ <i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	16
Исследование щелочноземельных боросиликатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния <i>Л. А. Неволина, О. Н. Королева, Н. Г. Тюрнина, Э. Г. Тюрнина</i>	29
Боросиликатные стекла радиозащитного назначения <i>М. В. Дяденко, Е. Е. Трусова, А. Г. Сидоревич</i>	37
Парообразование Ti_3O_5 и V_2O_3 <i>С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, Э. Г. Тюрнина, Н. Г. Тюрнина</i>	50
Сорбционная способность синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии <i>Ю. А. Аликина, Т. А. Калашикова, О. Ю. Голубева</i>	56
Металлизация алмаза как способ повышения работоспособности сверхтвердых материалов <i>Л. П. Ефименко, С. П. Богданов, М. М. Сычев</i>	65
Разработка ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого поливинилового спирта с использованием латинского квадрата <i>О. С. Лёзова, О. А. Загребельный, О. А. Шилова, А. Г. Иванова</i>	78
Роль жидкой фазы в формировании фазового состава и свойств строительной облицовочной керамики <i>Н. Д. Яценко, Н. А. Вильбицкая, А. И. Яценко</i>	86
Сравнительное исследование люминофоров в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$, полученных методами мокрого смешения и совместного осаждения с последующей СВЧ-обработкой <i>М. В. Кескинова, Д. А. Константинова, С. В. Мякин, Н. Ю. Федоренко, М. М. Сычев</i>	93

Краткие сообщения

Люминесцентные свойства композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, активированных ионами Tb^{3+} и $AgVr$ <i>М. А. Гирсова, Л. Н. Куриленко, И. Н. Анфимова</i>	100
--	-----

Исследование токсичности высококремнеземных пористых стекол методом биотестирования <i>Т. А. Цыганова, О. В. Рахимова</i>	107
Структурные изменения $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$ в интервале 100–400 К <i>С. Н. Волков, Д. О. Чаркин, Р. С. Бубнова</i>	112
Кристалломорфный дизайн ячеистых материалов <i>М. Ю. Арсентьев, С. В. Балабанов, М. М. Сычев, Д. С. Долгин</i>	118

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K244 = 0@12@20@80@132$
И НОВЫЙ ТРЕХСЛОЙНЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K245 = 1@14@48@206$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ $Rh_{140}Al_{403}$ - $cP549$ и $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$ - $cP549$**

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов^{2,}, Г. Д. Илюшин^{2, 3, **}

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

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

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

С помощью пакета программ ToposPro осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Rh_{140}Al_{403}$ - $cP549$ с параметрами кубической ячейки: $a = 19.9350 \text{ \AA}$, $V = 7922.25 \text{ \AA}^3$, и пр. группой $Pm\bar{3}$ и $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$ - $cP549$ с параметрами кубической ячейки: $a = 20.211 \text{ \AA}$ и пр. группой $Pm\bar{3}$. Установлены два новых кластерных прекурсора с симметрией $-43m$: четырехслойный кластер $K244 = 0@12@20@80@132$ с внутренним икосаэдром Pd_{12} или Rh_{12} и трехслойный кластер $K245 = 1@14@48@206$ с внутренним 15-атомным полиэдром $Al@Pd_8Al_6$ или $Al@Rh_8Al_6$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров $K244$ и $K245$ в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров $K242$ и $K245$ установлены кластеры MAI_3 и M_2Al_2 ($M = Rh$ или Pd), связанные атомами Al.

Ключевые слова: интерметаллиды $Rh_{140}Al_{403}$ и $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$, самосборка кристаллической структуры, новые нанокластеры-прекурсоры $K244 = 0@12@20@80@132$ и $K245 = 1@14@48@206$

DOI: 10.31857/S0132665121010108

ВВЕДЕНИЕ

При быстром охлаждении сплава алюминия и марганца $MnAl_6$ в [1] впервые были получены квазикристаллы, обладающие точечной икосаэдрической симметрией. В настоящее время в двойной системе Mn–Al установлено образование 16 кристаллохимически различных интерметаллидов [2, 3]. Близким по химическому составу к сплаву $MnAl_6$ является интерметаллид $Mn_{12}Al_{57}$, содержащий 54-атомный двухслойный кластер Маккея $0@Al_{12}@42(Mn_{12}Al_{30})$ [4].

В настоящее время синтезированы многие интерметаллиды, кристаллические структуры которых рассматриваются как икосаэдрические аппроксиманты квазикри-

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Параметр кубической ячейки, Å	Объем Å ³	Индекс Пирсона
Mn ₁₂ Al ₅₇ [4]	<i>Pm</i> -3	12.680	2038.7	<i>cP</i> 138
Fe ₁₄ Cu ₄₈ Al ₇₈ [5]	<i>Pm</i> -3	12.312	1866.3	<i>cP</i> 140
Ir ₁₃ Sc ₅₇ [6]	<i>Pm</i> -3	14.364	2963.6	<i>cP</i> 140
Ru ₁₃ Sc ₅₇ [6]	<i>Pm</i> -3	14.394	2982.3	<i>cP</i> 140
Rh ₁₃ Sc ₅₇ [6]	<i>Pm</i> -3	14.405	2989.1	<i>cP</i> 140
Pt ₁₃ Sc ₅₇ [6]	<i>Pm</i> -3	14.415	2995.3	<i>cP</i> 140
Ru ₁₄ Cu ₃₉ Al ₇₀ [7]	<i>Pm</i> -3	12.377	1896.2	<i>cP</i> 142
Mg ₃₀ Ag ₁₉ Al ₂₄ [8]	<i>Pm</i> -3	14.500	3048.6	<i>cP</i> 146
K ₄₉ Tl ₁₀₈ [9]	<i>Pm</i> -3	17.287	5166.1	<i>cP</i> 157
Ti ₆ Mg ₂₀ Zn ₁₂₈ [10]	<i>Pm</i> -3	13.554	2490.1	<i>cP</i> 168
Hf ₆ Mg ₂₀ Zn ₁₂₈ [10]	<i>Pm</i> -3	13.674	2556.7	<i>cP</i> 168
Zr ₆ Mg ₂₀ Zn ₁₂₈ [10]	<i>Pm</i> -3	13.709	2576.4	<i>cP</i> 168
Rh ₁₄₀ Al ₄₀₃ [11]	<i>Pm</i> -3	19.935	7922.3	<i>cP</i> 549
Mn ₁₈ Pd ₁₃₈ Al ₃₈₇ [12]	<i>Pm</i> -3	20.211	8255.9	<i>cP</i> 549

сталлов (табл. 1). Такие интерметаллиды обладают сложным стехиометрическим составом и получены в двойных и тройных системах с участием атомов Al и Zn [4–11]. Наиболее кристаллохимически сложными структурами являются Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 [10] и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 [12], рассматриваемые как 2/1 кубические аппроксиманты икосаэдрической фазы.

Интерметаллид Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 характеризуется параметрами кубической ячейки: $a = 19.9350 \text{ \AA}$, $V = 7922.25 \text{ \AA}^3$, и пр. гр. *Pm*-3 [10]. Уникальная последовательность Вайкоффа для 39 кристаллографически независимых атомов имеет вид $l^{12}k^7j^9i^4h^2g^2f^2b$. Синтез интерметаллида осуществлен из смеси состава Al₈₅Rh₁₇Si₈ и по данным химического анализа монокристалл имел химический состав Al_{66.6}Rh_{26.1}Si_{7.3} [10]. Положение атомов Si в кристаллической структуре Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 не определено.

Интерметаллид Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 характеризуется параметрами кубической ячейки: $a = 20.211 \text{ \AA}$, $V = 8255.88 \text{ \AA}^3$, и пр. группой *Pm*-3 [11]. Уникальная последовательность Вайкоффа для 39 кристаллографически независимых атомов имеет вид $l^{12}k^7j^9i^4h^2g^2f^2b$. По данным химического анализа полученных монокристаллов, в состав интерметаллидов входят атомы Si. Особенность строения Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 – наличие 6 и 12 атомов Mn, упорядочено занимающих позиции 6h и 12j, которые в Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 занимали атомы Rh.

В работе [11] в кристаллической структуре Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇ были выделены многослойные кластеры состава Mn₁₂Pd₁₂₄Al₃₀₂ и Pd₄₀Al₆₇. При этом атомы Mn1 (в позиции 6h) не входят в состав этих кластеров. В кластере Mn₁₂Pd₁₂₄Al₃₀₂ геометрически выделены 13 квазисферических оболочек: 5 – из атомов Pd, 7 – из атомов Al и 1 – из атомов Mn. В выделенных оболочках атомы не обязательно связаны друг с другом: в первой икосаэдрической оболочке Pd₁₂ связанные атомы Pd–Pd находятся на расстоянии 3.058 Å, во второй икосаэдрической оболочке не связанные атомы Pd находятся на расстоянии 4.778 Å. В последних оболочках атомы Pd и Al являются общими с соседними кластерами Mn₁₂Pd₁₂₄Al₃₀₂. В кристаллической структуре Rh₁₄₀Al₄₀₃ выделены два таких же многослойных кластера [10].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллидов Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 (пакет программ ToposPro [12]). Установлен симметричный и топологический код процессов кла-

Таблица 2. Rh₁₄₀Al₄₀₃-сP549. Координационные последовательности атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		<i>N</i> ₁	<i>N</i> ₁	<i>N</i> ₁	<i>N</i> ₁	<i>N</i> ₁
Al1	12Al	12	50	116	208	312
Al2	10Al + 3Rh	13	47	105	191	307
Al4	9Al + 2Rh	11	45	115	200	313
Al5	7Al + 3Rh	10	41	95	176	284
Al6	7Al + 4Rh	11	43	95	175	287
Al7	14Al	14	48	110	192	350
Al8	11Al + 2Rh	13	50	104	206	315
Al9	9Al + 4Rh	13	45	106	196	323
Al10	9Al + 3Rh	12	45	105	192	304
Al11	10Al + 4Rh	14	49	97	179	289
Al12	9Al + 4Rh	13	43	105	201	307
Al13	10Al + 4Rh	14	46	101	186	290
Al14	9Al + 4Rh	13	48	106	195	319
Al15	8Al + 5Rh	13	48	103	188	310
Al16	8Al + 4Rh	12	47	107	198	314
Al17	10Al + 4Rh	14	51	112	207	316
Al18	10Al + 3Rh	13	47	109	191	310
Al19	9Al + 4Rh	13	47	102	185	308
Al20	10Al + 3Rh	13	48	109	199	316
Al21	9Al + 3Rh	12	48	113	204	324
Al22	10Al + 3Rh	13	46	107	195	308
Al23	10Al + 4Rh	14	45	105	184	305
Al24	9Al + 3Rh	12	43	101	179	290
Al25	9Al + 3Rh	12	44	104	179	305
Al27	8Al + 4Rh	12	46	106	199	312
Al28	9Al + 3Rh	12	46	105	191	316
Al29	8Al + 3Rh	11	44	102	185	303
Rh1	12Al	12	53	112	212	320
Rh2	12Al + 1Rh	13	45	93	168	286
Rh4	8Al + 3Rh	11	44	98	180	297
Rh5	12Al + 1Rh	13	47	109	196	311
Rh6	9Al + 3Rh	12	42	98	182	295
Rh7	10Al + 1Rh	11	43	96	187	295
Rh8	10Al	10	43	99	178	308
Rh10	12Al	12	43	100	178	296
Rh11	5Al + 5Rh	10	40	95	190	315
Rh12	12Al	12	45	109	201	331
Rh13	10Al	10	42	103	196	307
Rh14	11Al	11	41	94	178	279

стерной самосборки кристаллических структур из кластеров K244 = 0@12@20@80@132 и K245 = 1@14@48@206 в виде: первичная цепь S₃¹ → микрослой S₃² → микрокаркас S₃³.

Работа продолжает исследования [13–20]. Методики, использованные при компьютерном анализе приведены в [13–20].

Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой жирным шрифтом выделено число соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

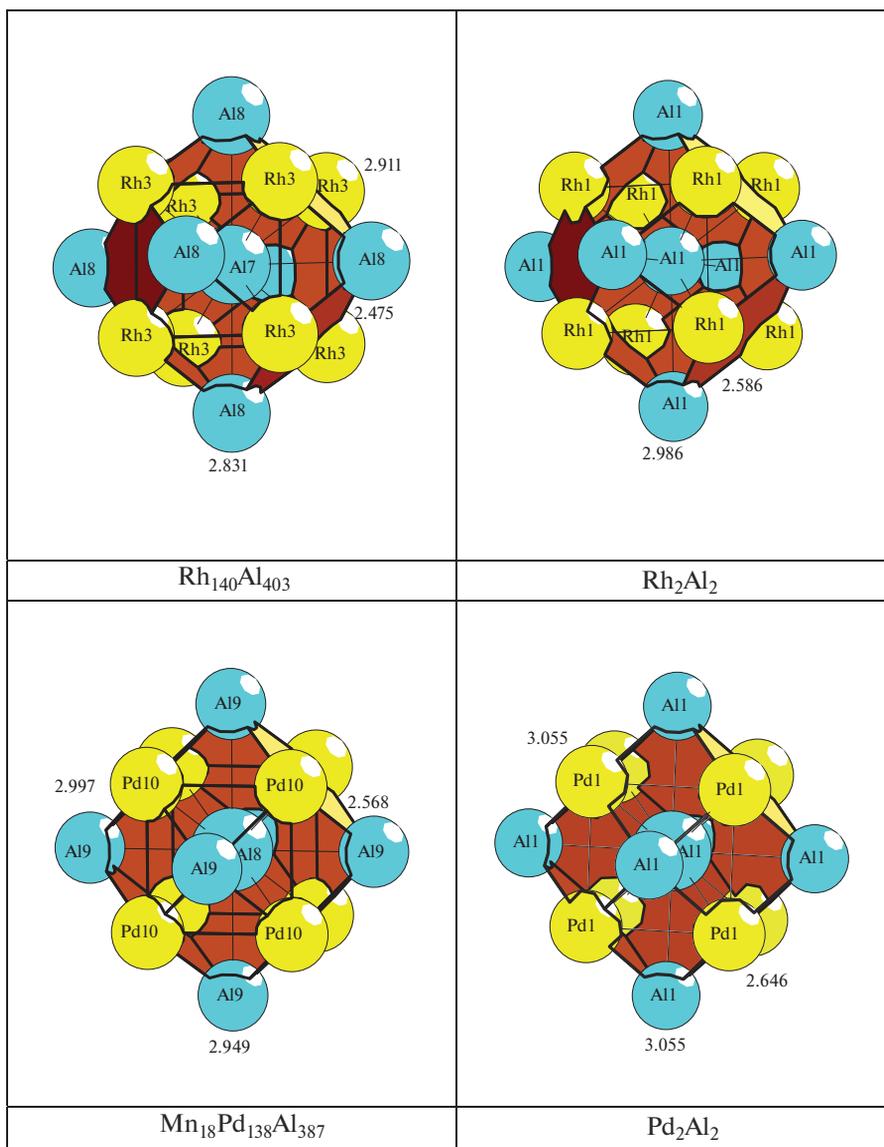


Рис. 1. Кластеры 1@14. Здесь и далее числа указывают длины связей в Å.

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Rh_{140}Al_{403}$ И $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$

Метод моделирования кристаллической структуры представлен в [14, 15].

Кристаллографические данные

Пространственная группа $Pm-3$ (200) характеризуется позициями с точечной симметрией: $m-3$ ($1a$, $1b$), mmm ($3c$, $3d$) и др.

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристалли-

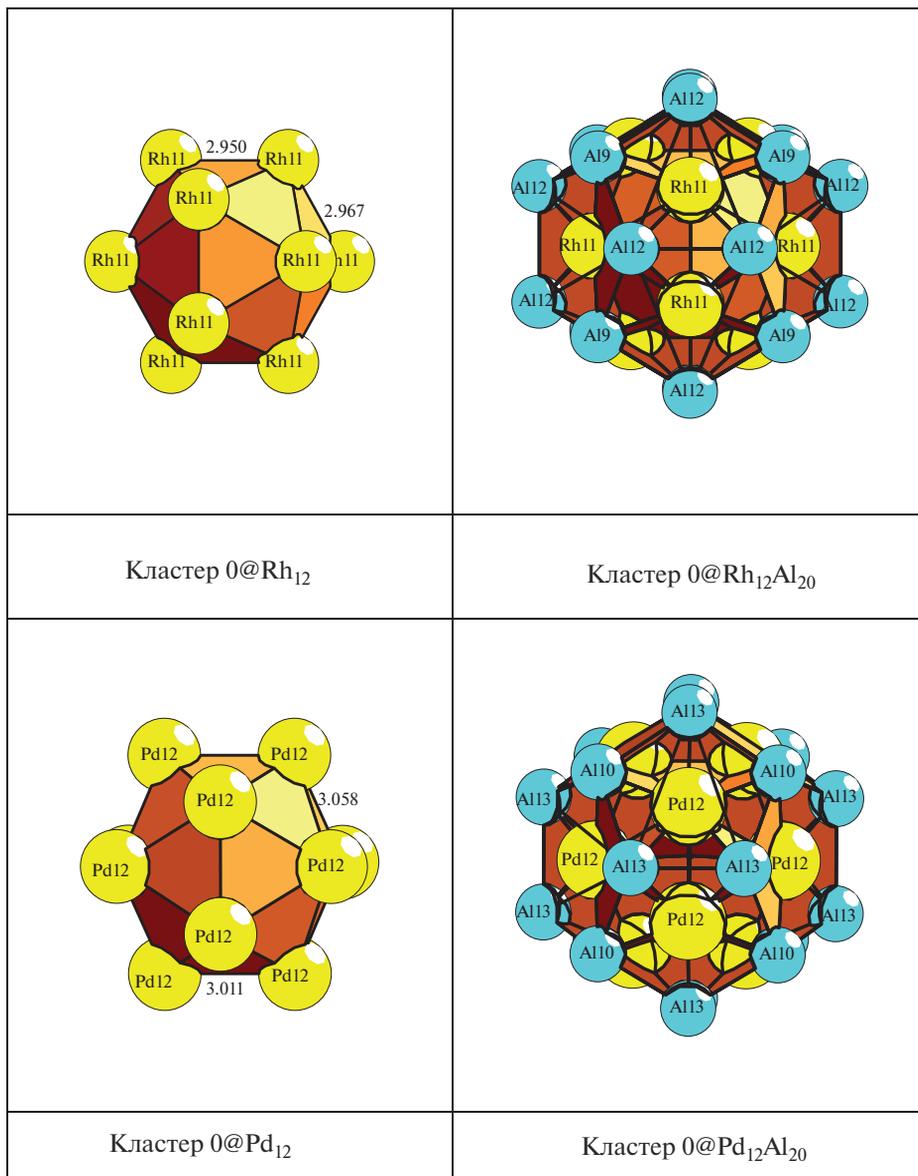


Рис. 2. Кластеры 0@12 и 0@32.

ческой структуры. Число вариантов разложения на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров от 3 до 12 составляет до 9000.

В результате установлены два новых кластерных прекурсора с симметрией $-43m$: четырехслойный кластер $K244 = 0@12@20@80@132$ с внутренним икосаэдром Pd_{12} или Rh_{12} и трехслойный кластер $K245 = 1@14@48@206$ с внутренним 15-атомным полиэдром $Al@Pd_8Al_6$ или $Al@Rh_8Al_6$ (рис. 1, 2). Такие же локальные области в виде 15-атомных полиэдров могут быть выделены в простых кристаллических структурах интерметаллидов Rh_2Al_2-cP2 и Pd_2Al_2-cP2 с пр. группой $Pm-3m$ [3] (рис. 1).

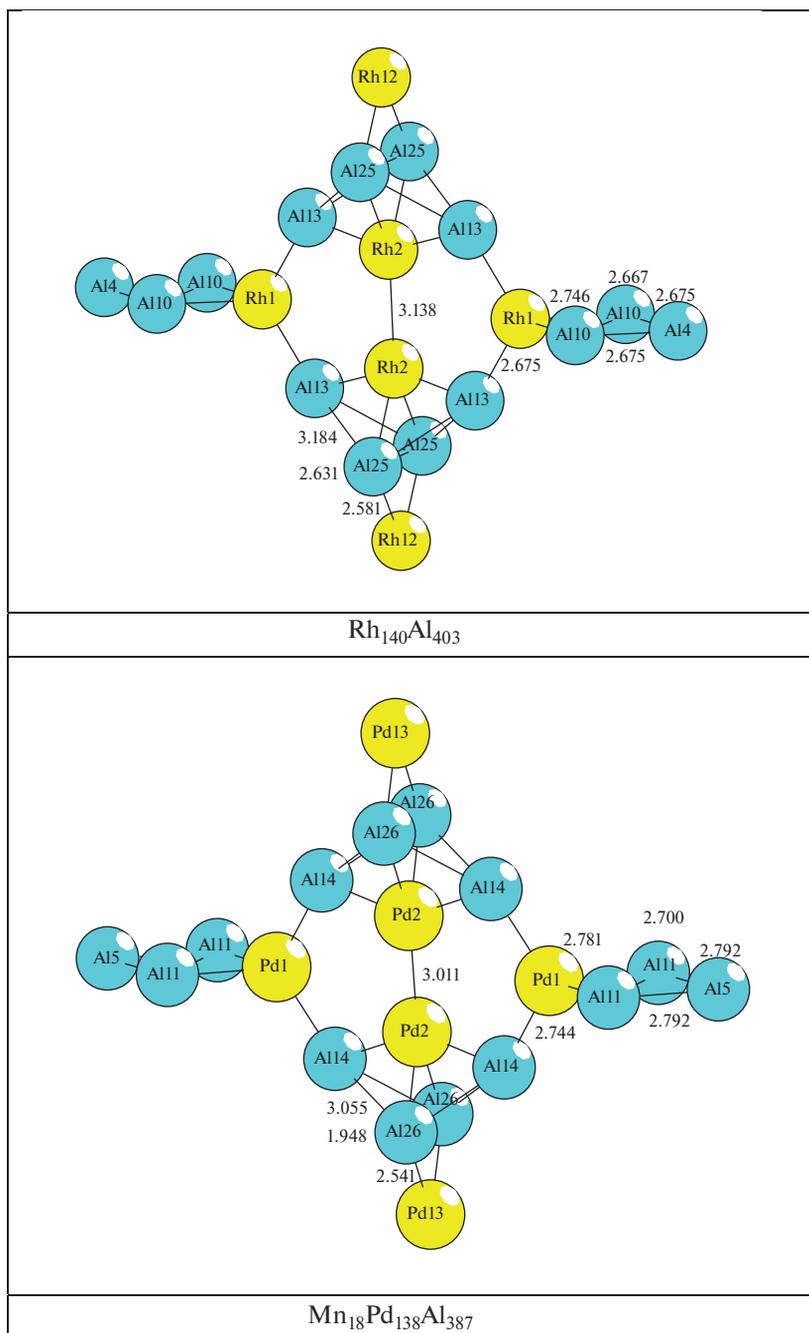


Рис. 3. Кластерные структуры, расположенные между кластерами K244 и K245 в пустотах с центром в позиции $3d$ с симметрией mmm .

В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K244 и K245, установлены кластеры MAl_3 и M_2Al_2 ($M = Rh$ или Pd), связанные атомами Al (рис. 3).

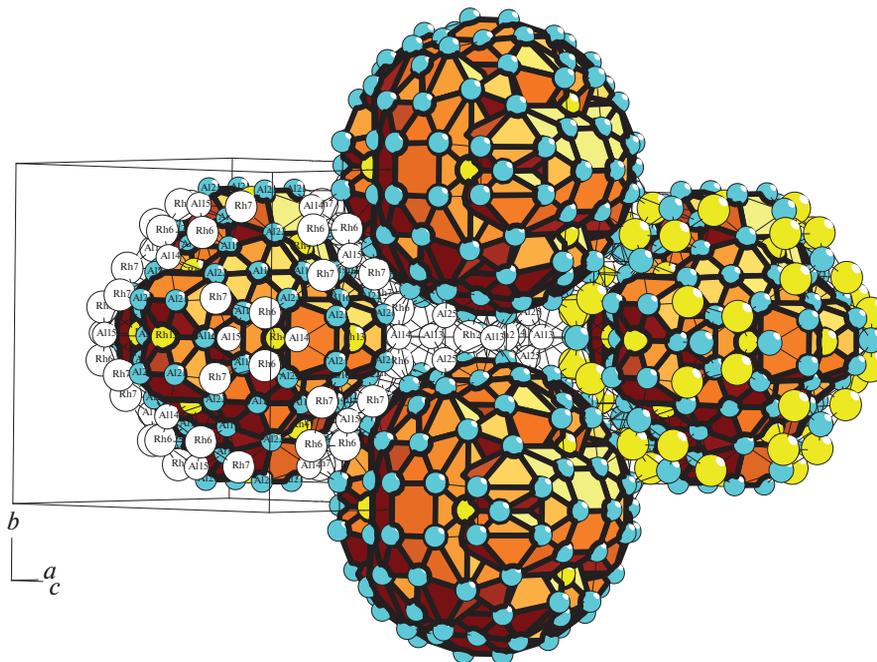


Рис. 4. $Rh_{140}Al_{403}\text{-}cP549$. Микрослой, образованный из нанокластеров K244 и K245.

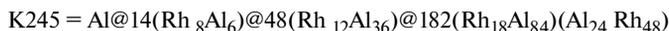
Самосборка первичных цепей S_3^1 происходит при связывании нанокластеров K244 и K245 в направлении диагонали в плоскости (110) (рис. 4–8).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1 в плоскости (110) (рис. 4). В элементарной ячейке расстояние

Таблица 3. $Pd_{138}Al_{387}$. Нанокластер K244. Атомы, формирующие внутренний икосаэдрический кластер K12 = 0@12 и 20-, 80- и 132-атомную оболочку

$K244 = 0@Rh_{12}@Al_{20}@80(Al_{60}Rh_{20})@132(Rh_{12}Al_{120})$			
Кластер K12	Оболочка	Оболочка	Оболочка
12 Rh11	12 Al12	12 Al24	12 Al5
	8 Al9	24 Al28	24 Al6
		24 Al29	12 Al11
		12 Rh10	24 Al20
		8 Rh8	24 Al23
			24 Al27
			12 Rh14
Всего 244 атома			

Таблица 4. $\text{Pd}_{138}\text{Al}_{387}$. Нанокластер K245. Атомы, формирующие внутренний икосаэдрический кластер K15 = $1@14$, 48- и 182-атомную оболочку



Кластер K12	Оболочка	Оболочка	
1 Al 7	12 Al 17	8 Al 1	12 Al 14
8 Rh 8	24 Al 18	12 Al 16	12 Al 15
6 Al 8	12 Rh 5	24 Al 19	24 Rh 6
		24 Al 21	24 Rh 7
		24 Al 22	
		6 Rh 13	
		12 Rh 4	
Всего 245 атомов			

между центрами супракластеров K244 (табл. 3) и K245 (табл. 4) соответствует длинам векторов 19.935 Å или 20.211 Å для $\text{Rh}_{140}\text{Al}_{403}$ и $\text{Mn}_{18}\text{Pd}_{138}\text{Al}_{387}$ соответственно. На этой стадии в пустоте микрослоя между кластерами K244 и K245 происходит локализация кластеров $M\text{Al}_3$ и $M_2\text{Al}_2$ ($M = \text{Rh}$ или Pd), связанных атомами Al.

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении [001]. Расстояние между микрослоями определяет длину вектора трансляции 19.935 Å или 20.211 Å (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Rh}_{140}\text{Al}_{403}$ -cP549 и $\text{Mn}_{18}\text{Pd}_{138}\text{Al}_{387}$ -cP549. Установлен симметричный и топологический код процессов кластерной самосборки кристаллических структур из кластеров $\text{K244} = 0@12@20 @80@132$ и $\text{K245} = 1@14@48@206$ в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 . В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K242 и K245, установлены кластеры $M\text{Al}_3$ и $M_2\text{Al}_2$ ($M = \text{Rh}$ или Pd), связанные атомами Al.

Нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 20-13-00054), анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

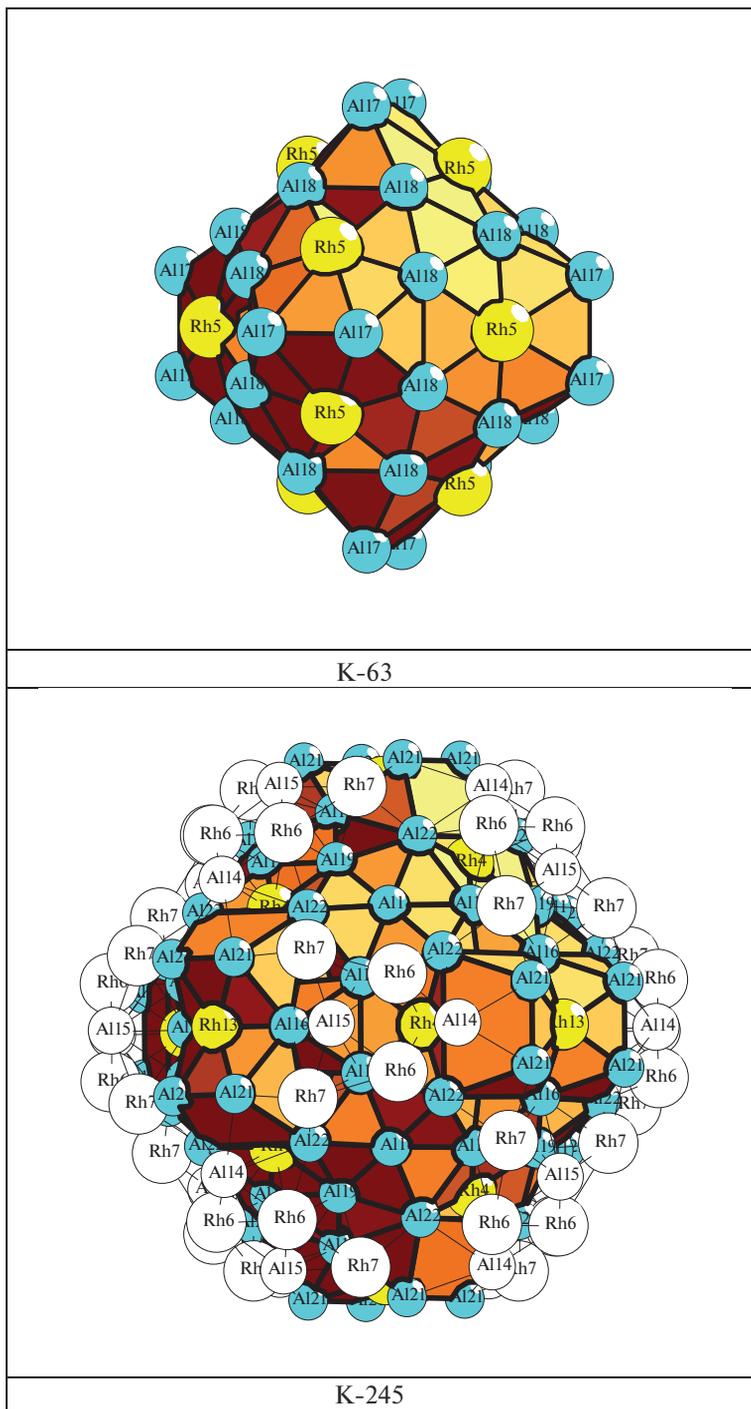


Рис. 5. $Rh_{140}Al_{403}$ -сP549. Кластеры K63 (сверху) и K245 (снизу).

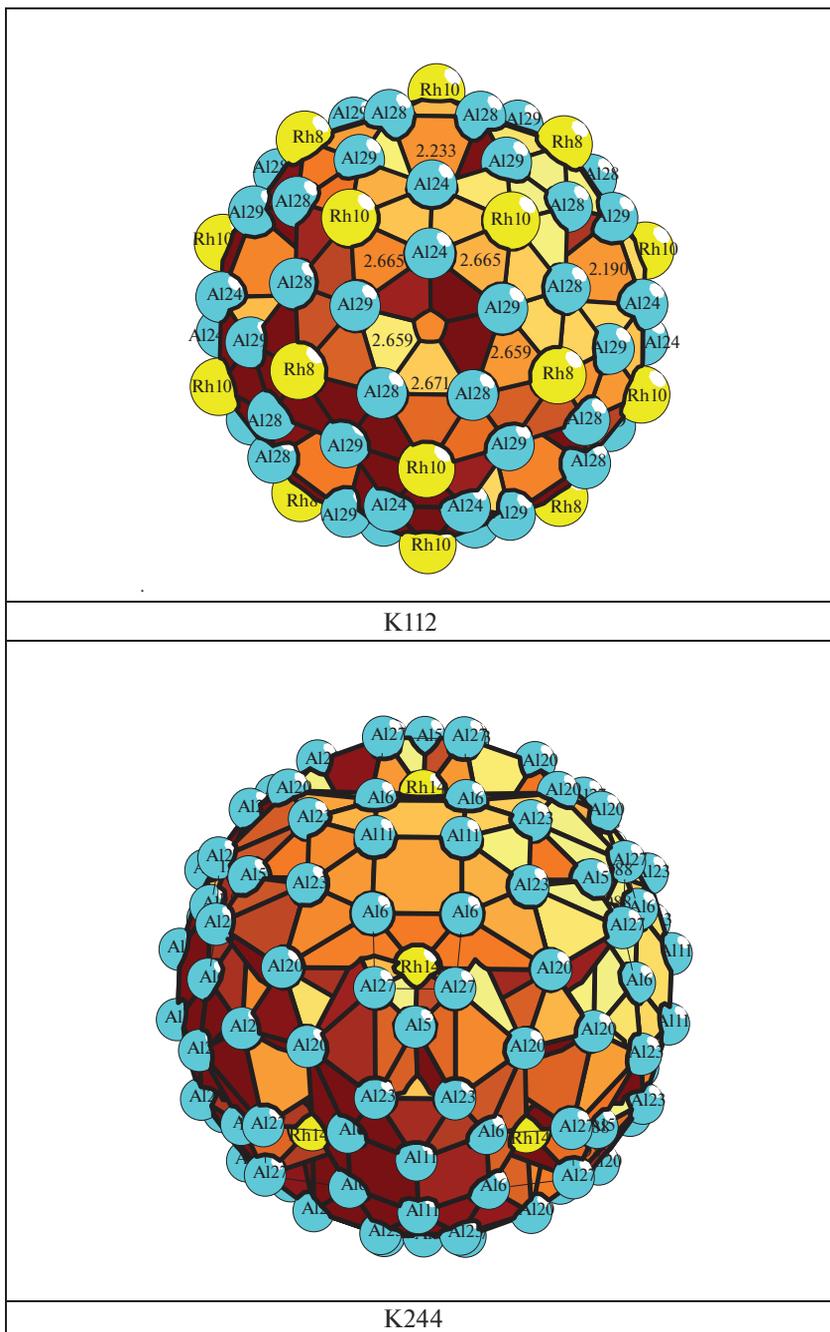


Рис. 6. $Rh_{140}Al_{403}$ -*cP549*. Кластеры K112 (сверху) и K244 (снизу).

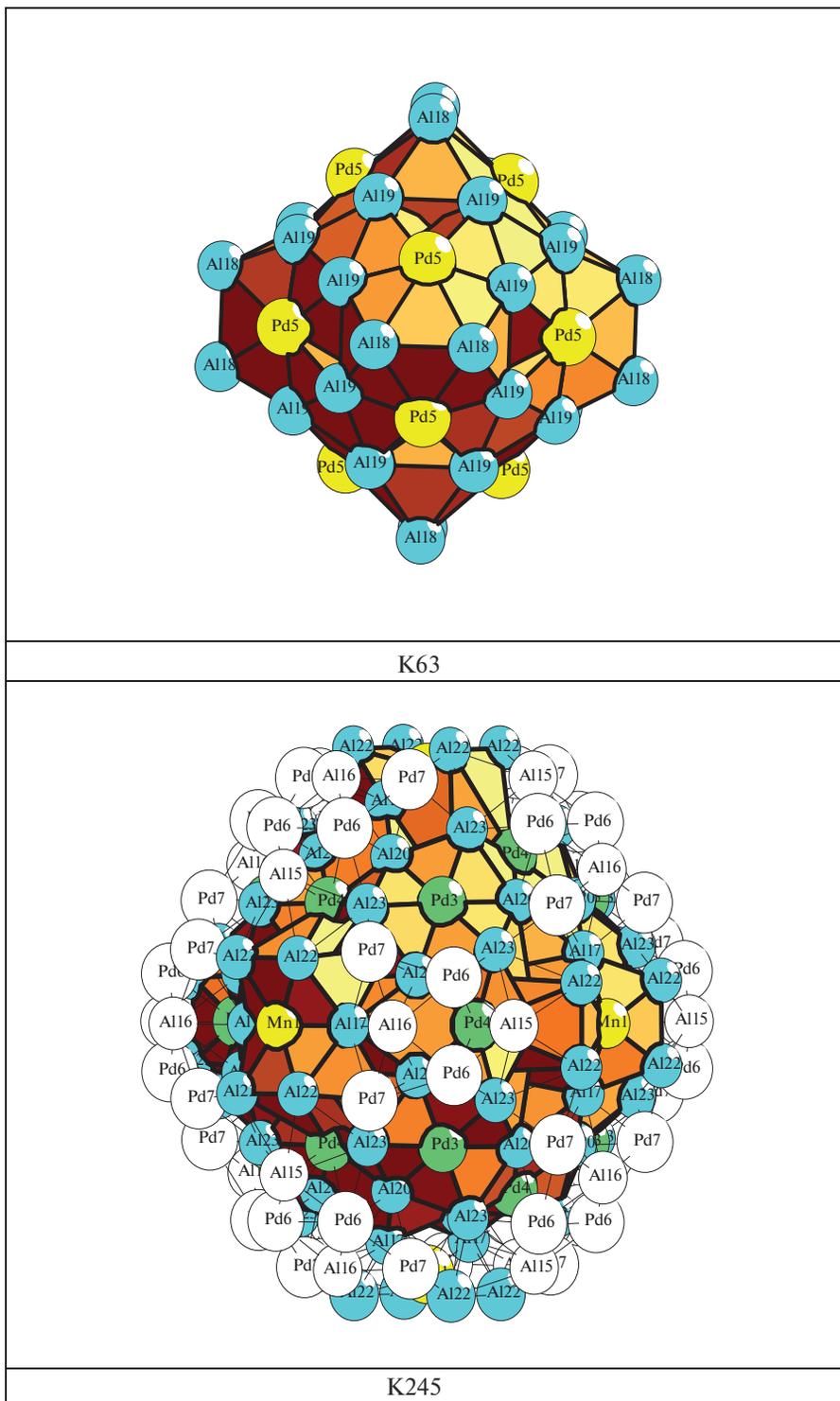


Рис. 7. $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$ -сP549. Кластеры K63 (сверху) и K245 (снизу).

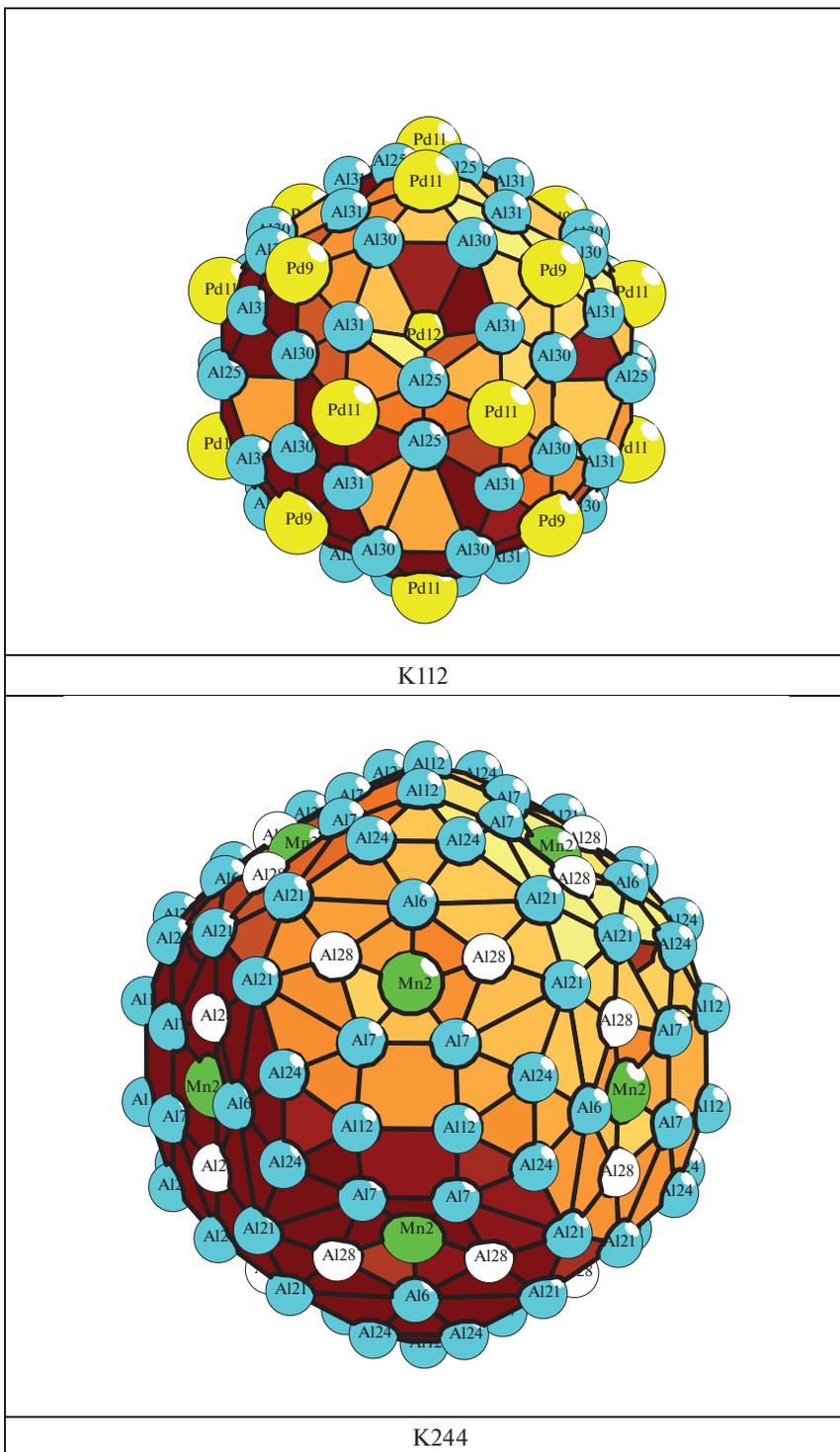


Рис. 8. $Mn_{18}Pd_{138}Al_{387}$ -*cP549*. Кластеры K112 (сверху) и K244 (снизу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.* Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 1951–1953.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
3. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data–Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
4. *Cooper M., Robinson K.* The crystal structure of the ternary alloy alpha (Al Mn Si). *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 614–617.
5. *Puyraimond F., Quiquandon M., Gratias D. et al.* Atomic structure of the (Al, Si) Cu Fe cubic approximant phase. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2002. V. 58. P. 391–403.
6. *Cenzual K., Chabot B., Parthe E.* Cubic Sc₅₇ Rh₁₃ and orthorhombic Hf₅₄ Os₁₇, two geometrically related crystal structures with rhodium- and osmium-centered icosahedra. *Acta Crystallogr.* 1985. V. 41. C. P. 313–319.
7. *Sugiyama K., Kato T., Ogawa T., Hiraga K., Saito K.* Crystal structure of a new 1/1-rational approximant for the Al–Cu–Ru icosahedral phase. *J. Alloys Compd.* 2000. V. 299. P. 169–174.
8. *Kreiner G., Spiekermann S.* Investigations in the Ag–Mg and Ag–Al–Mg systems. I. Models for cubic approximants of icosahedral quasicrystals in the Ag–Al–Mg system. *J. Alloys Compd.* 1997. V. 261. P. 62–82.
9. *Cordier G., Mueller V., Froehlich R.* Crystal structure of potassium thallide (49/108), K₄₉Tl₁₀₈. *Z. Kristallogr.* 1993. V. 203. P. 148–149.
10. *Gomez C.P., Ohhashi S., Yamamoto A., Tsai A.P.* Disordered structures of the TM–Mg–Zn 1/1 quasicrystal approximants (TM = Hf, Zr, or Ti) and chemical intergrowth. *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8258–8266.
11. *Sugiyama K., Sun W., Hiraga K.* Crystal structure of a 2/1 cubic approximant in an Al–Rh–Si alloy. *J. Non-Crystalline Solids.* 2004. V. 334. P. 156–160.
12. *Sugiyama K., Kaji N., Hiraga K.* Crystal structure of a cubic Al₇₀Pd₂₃Mn₆Si; a 2/1 rational approximant of an icosahedral phase. *Z. Kristallogr.* 1998. V. 213. P. 90–95.
13. *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.
14. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
15. *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.
16. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ -Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
17. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: 108-атомный трехслойный икосаэдрический кластер $0@12(\text{Ga}_{12})@24(\text{Na}_{12}\text{Ga}_{12})@72(\text{Rb}_4\text{Na}_8\text{Ga}_{60})$ и 44-атомный двухслойный икосаэдрический кластер $@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Na}_{20}\text{Ga}_{12})$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Rb}_{24}\text{Na}_{200}\text{Ga}_{696}\text{-oF920}$ // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 3. С. 203–214.
18. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем. Новый кластер-прекурсор $(\text{InNa}_5)(\text{AuAu}_5)$ и первичная цепь с симметрией 5m для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-oP100}$ // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 4. С. 303–310.
19. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новые двухслойные кластеры-прекурсоры $0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ и $0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}\text{-hP168}$. // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 5. С. 403–411.
20. *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.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ K66 И K130 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
K₇₈In₁₆₀-hP238 И КЛАСТЕР K17 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ K₈In₁₁-hR114**

© 2021 г. В. Я. Шевченко¹, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3, *}

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

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

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры K₇₈In₁₆₀-hP238 (пр. гр. $P-3m1$, $a = b = 17.211$, $c = 28.888$ Å. $V = 7410$ Å³) и K₈In₁₁-hR114 (пр. гр. $R-3c$, $a = b = 10.021$, $c = 50.891$ Å. $V = 4426$ Å³). Икосаэдры In₁₂ (с симметрией $-3m$) являются темплатами, на которых происходит образование трехслойных кластеров K130 = 0@12(In₁₂)@30(In₁₂K₁₈)@86(K₂₀In₆₆) с диаметром 17 Å. Двухслойный кластер K66, образующийся на полиэдрах Фриауфа K(K₄In₁₂) (с симметрией $3m$), имеет химический состав оболочек K@16(K₄In₁₂)@49(K₁₆In₃₃) и диаметр 14 Å. Нанокластеры K130 и K66 являются каркас-образующими и участвуют в формировании 2D слоев А и В соответственно, образующих трехслойный пакет В–А–В. В пустотах слоя из кластеров K66 расположены кластеры In₁₂ (с симметрией $-3m$), гексагональные бипирамиды In₈ (с симметрией $3m$) и атомы-спейсеры К. Толщина трехслойного пакета соответствует значению модуля вектора трансляции $c = 28.888$ Å. Каркасная структура формируется при связывании трехслойных пакетов В–А–В в направлении [001]. Для K₈In₁₁-hR114 установлен кластер-прекурсор K17 = 0@In₁₁K₆ в виде треугольной бипирамиды In₅, на 6 гранях которой расположены атомы In, с которыми связаны 6 атомов калия. Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости (001) со сдвигом. В слое происходит локализация атомов-спейсеров К. Микрокаркас структуры формируется при связывании микрослоев со сдвигом.

Ключевые слова: самосборка кристаллических структур, структурный тип K₇₈In₁₆₀-hP238, структурный тип K₈In₁₁-hR114, двухслойный кластер-прекурсор K66 = K@16(K₄In₁₂)@49(K₁₆In₃₃), икосаэдрический трехслойный кластер-прекурсор K130 = 0@12(In₁₂)@30(In₁₂K₁₈)@86(K₂₀In₆₆), супраполиэдрический кластер K17 = 0@In₁₁K₆

DOI: 10.31857/S013266512101011X

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов

Соединение	Пр. группа	Класс Пирсона	Последовательность Уайкоффа	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
KIn ₄ [3]	<i>I4/mmm</i>	<i>tI10</i>	<i>eda</i>	4.846, 4.846, 12.687	298.0
RbIn ₄ [3]	<i>I4/mmm</i>	<i>tI10</i>	<i>eda</i>	4.928, 4.928, 12.575	305.4
SrIn ₄ [4]	<i>I4/mmm</i>	<i>tI10</i>	<i>eda</i>	4.939, 4.939, 12.225	298.3
BaIn ₄ [3]	<i>I4/mmm</i>	<i>tI10</i>	<i>eda</i>	4.970, 4.970, 11.983	296.0
K ₈ In ₁₁ [5]	<i>R-3c</i>	<i>hR114</i>	<i>f²ec²</i>	10.021, 10.021, 50.891	4425.8
K ₈ Tl ₁₁ [6]	<i>R-3c</i>	<i>hR114</i>	<i>f²ec²</i>	9.991, 9.991, 50.840	4395.0
Rb ₈ In ₁₁ [7]	<i>R-3c</i>	<i>hR114</i>	<i>f²ec²</i>	10.301, 10.301, 52.367	4812.2
Rb ₈ Tl ₁₁ [8]	<i>R-3c</i>	<i>hR114</i>	<i>f²ec²</i>	10.280, 10.280, 52.305	4787.0
Cs ₈ Ga ₁₁ [9]	<i>R-3c</i>	<i>hR114</i>	<i>f²ec²</i>	9.996, 9.996, 50.839	4399.4
Cs ₈ Ga ₁₁ Cl [9]	<i>R-3c</i>	<i>hR120</i>	<i>f²ec²b</i>	10.011, 10.011, 50.504	4383.5
Cs ₈ Tl ₁₁ Pd [10]	<i>R-3c</i>	<i>hR120</i>	<i>f²ec²a</i>	10.610, 10.610, 54.683	5331.1
K ₁₇ In ₄₁ [11]	<i>Fd-3m</i>	<i>cF480</i>	<i>g⁴e²dc</i>	24.241, 24.241, 24.241	14244.6
K ₂₁ In ₄₀ [12]	<i>R-3m</i>	<i>hR160</i>	<i>i¹⁰h⁵c⁵</i>	17.214, 17.214, 44.612	11448.4
K ₇₈ In ₁₆₀ [13]	<i>P-3m1</i>	<i>hP238</i>	<i>f⁸i²¹d⁶c²</i>	17.211, 17.211, 28.888	7410.7

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах К–М с участием 15 химических элементов М установлено образование 47 структурных типов интерметаллических соединений [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов образуются в системе К–Hg (шесть соединений) и системах К–М, где М = In, Tl, Pb (по пять соединений [1, 2]). В системе К–Zn и К–Cd образуется по два соединения, в системе К–Na – одно соединение [1, 2].

В системе К–In кристаллохимические аналоги имеют два интерметаллида KIn₄-*tI10* и K₈In₁₁-*hR114* (табл. 1) [3–10]. Кристаллохимически сложные интерметаллиды K₁₇In₄₁-*cF480* [11], K₂₁In₄₀-*hR160* [12] и K₇₈In₁₆₀-*hP238* [13] обладают уникальной кристаллической структурой.

Структура наиболее кристаллохимически сложного интерметаллида K₇₈In₁₆₀-*hP238* с 37 кристаллографически независимыми атомами [13], характеризуется большими значениями параметров гексагональной ячейки: $a = b = 16.909 \text{ Å}$, $c = 28.483 \text{ Å}$, $V = 7052 \text{ Å}^3$, пр. группой *P-3m1* (164) и уникальной последовательностью Уайкоффа *f⁸i²¹d⁶c²*. Значения координационных чисел (КЧ) атомов К равны 14 (два атома) и 16 (13 атомов), атомов In – 10 (2 атома), 11 (13 атомов), 12 (4 атома), 14 (2 атома), 16 (1 атом). В [13] выделены каркас-образующие In-полиэдры: икосаэдры 0@In₁₂ с центрами в позициях 1*a*, 6*i* и 1*b*, полиэдры In@In₁₆ с центрами в позициях 2*d* и полиэдры 0@In₁₅ с 3-, 6-, 7-атомными кольцами (с центрами в позициях 2*d*). 15 кристаллографически различных атомов К занимают пустоты в In-каркасе [13].

Интерметаллид K₈In₁₁-*hR114* (пр. гр. *R-3c*, $a = b = 10.021$, $c = 50.891 \text{ Å}$, $V = 4426 \text{ Å}^3$) [4] имеет несколько кристаллохимических аналогов (табл. 1). Значения КЧ атомов К – 14 и 15, атомов In – 10 и 12. Кристаллическая структура K₈In₁₁ описана в виде слоя, образованного из полиэдров 0@In₁₁, атомов К(2) и сдвоенных слоев из атомов К(1).

В кристаллических структурах семейства A₈Tl₁₁Pd, A = Cs, Rb, K [9], атомы Pd являются центральными атомами полиэдров Pd@Tl₁₁.

В кристаллических структурах семейства $A_8Tr_{11}X$: $A = \text{Cs, Rb}$; $Tr = \text{Ga, In, Tl}$; $X = \text{Cl, Br, I}$ [10] установлено расположение атомов X между двояными слоями из атомов A .

В настоящей работе с помощью пакета программ TorosPro [14] проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллидов $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$ и $K_8In_{11}\text{-}hR114$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$ из нанокластеров-прекурсоров $K130$ и $K66$ и 3D структуры $K_8In_{11}\text{-}hR114$ из кластеров $K17$ в виде первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ \rightarrow слой (пакет) $S_3^2 \rightarrow$ каркас S_3^3 .

Работа продолжает исследования [15–21]. Методики использованные при компьютерном анализе приведены в [15–21].

Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках интерметаллидов $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$ и $K_8In_{11}\text{-}hR114$ приведены в табл. 2 и 3, в которых жирным шрифтом выделено число соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$ И $K_8In_{11}\text{-}hR114$

Использованный метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [15, 16].

Нанокластерный анализ структуры $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$

Пространственная группа $K_{78}In_{160}$ $P\text{-}3m1$ характеризуется позициями с точечной симметрией: $\text{-}3m$ ($1a, 1b$), $3m$ ($2c, 2d$), $2/m$ ($3e, 3f$), 2 ($6g, 6h$), m ($6i$). Порядок группы 12. В табл. 2 приведено локальное окружение 15 кристаллографически независимых атомов K и 22 атомов In в 3D атомной сетке. Всего найдено 5500 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 10.

В структуре имеются два кристаллографически различных икосаэдрических кластера In_{12} с симметрией $\text{-}3m$. Кластеры In_{12} в позициях $1b$, а также кластеры в виде гексагональной бипирамиды In_8 с симметрией $3m$ (рис. 1) являются спейсерами. Икосаэдры In_{12} с центром в позиции $1a$ являются темплатами, на которых происходит образование трехслойных кластеров $K130$ с диаметром 17 \AA (рис. 2 и 3). Нанокластер $K130$ имеет химический состав оболочек $0@12(In_{12})@30(In_{12}K_{18})@86(K_{20}In_{66})$.

Второй двухслойный кластер $K66$, образующийся на полиэдрах Фриауфа $K(K_4In_{12})$ с симметрией $3m$, имеет химический состав оболочек $K@16(K_4In_{12})@49(K_{16}In_{33})$ и диаметр 14 \AA (рис. 4).

Самосборка кристаллической структуры $K_{78}In_{160}\text{-}hP238$

Кластеры $K130$ (табл. 4) и $K66$ (табл. 5) являются каркас-образующими кластерами, участвующими в формировании 2D слоев A и B . Образование базисного слоя A происходит при связывании первичных цепей из кластеров $K130$ расположенных со сдвигом (рис. 5). Расстояние между центрами кластеров $K130$ в первичной цепи и в слое определяет длину векторов трансляций $a = b = 17.211 \text{ \AA}$. Базовая 2D сетка имеет тип 3^6 . Базисный слой B формируется при связывании первичных цепей из кластеров $K66$ расположенных со сдвигом (рис. 5). Расстояние между центрами кластеров $K66$ в первичной цепи и в слое определяет длину векторов трансляций $a = b = 17.211 \text{ \AA}$. Трехслойный пакет $B\text{-}A\text{-}B$ состоит из центрального слоя A и слоев B , расположен-

Таблица 2. $K_{78}In_{160}$ -*hP* 238. Локальное окружение атомов K и In и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
		$N_1 N_2 N_3 N_4 N_5$
K1	7 K + 7 In	14 58 132 233 350
K2	4 K + 12 In	16 48 107 221 353
K3	5 K + 11 In	16 53 116 222 369
K4	4 K + 12 In	16 48 99 214 353
K5	4 K + 12 In	16 49 109 210 355
K6	4 K + 12 In	16 53 115 225 373
K7	6 K + 10 In	16 54 118 227 372
K8	5 K + 11 In	16 51 112 220 364
K9	4 K + 12 In	16 49 109 221 362
K10	4 K + 12 In	16 48 105 211 356
K11	4 K + 12 In	16 50 111 208 350
K12	5 K + 11 In	16 53 111 219 363
K13	4 K + 12 In	16 53 115 226 372
K14	4 K + 12 In	16 46 119 226 322
K15	6 K + 8 In	14 55 126 221 351
In1	5 K + 6 In	11 45 111 210 334
In2	5 K + 6 In	11 46 112 199 323
In3	5 K + 6 In	11 46 114 201 322
In4	16 In16	16 44 116 222 312
In5	5 K + 6 In	11 45 112 207 328
In6	5 K + 6 In	11 46 112 199 322
In7	5 K + 6 In	11 45 110 203 335
In8	6 K + 5 In	11 46 112 209 337
In9	6 K + 5 In	11 50 117 205 324
In10	5 K + 7 In	12 52 123 217 341
In11	5 K + 6 In	11 46 112 198 317
In12	5 K + 6 In	11 45 110 204 327
In13	5 K + 6 In	11 45 112 204 335
In14	5 K + 7 In	12 52 123 217 348
In15	6 K + 4 In	10 48 116 207 328
In16	5 K + 7 In	12 52 123 215 334
In17	5 K + 6 In	11 45 110 205 328
In18	6 K + 8 In	14 58 130 224 342
In19	8 K + 4 In	12 51 121 213 339
In20	5 K + 6 In	11 45 108 205 334
In21	6 K + 4 In	10 47 117 209 330
In22	7 K + 7 In7	14 58 130 220 343
K1	7 K + 7 In	14 52 117 215 351
K2	6 K + 9 In	15 52 118 223 347
In1	6 K + 4 In	10 45 107 204 337
In2	4 K + 8 In	12 40 108 202 338
In3	6 K + 6 In	12 41 114 205 331

Таблица 3. $K_{78}In_{160}-hP238$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 4 и 10 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

4 структурные единицы

- 4:ZA1(1a)(3)(0@12@32@86) K1(1)(1@14) K2(2)(1@16@49) K8(1)(1@16)
 4:ZA1(1a)(3)(0@12@32@86) K2(2)(1@16@49) In22(1)(1@14) K8(1)(1@16)
 4:ZA2(1b)(3)(0@12@32@98) ZA1(1a)(2)(0@12@32) K1(1)(1@14) K9(2)(1@16@49)
 4:ZA2(1b)(3)(0@12@32@98) ZA1(1a)(2)(0@12@32) K9(2)(1@16@49) In22(1)(1@14)
 4:ZA2(1b)(2)(0@12@32) ZA1(1a)(3)(0@12@32@86) K1(1)(1@14) K2(2)(1@16@49)
 4:ZA2(1b)(2)(0@12@32) ZA1(1a)(3)(0@12@32@86) K2(2)(1@16@49) In22(1)(1@14)
 4:ZA2(1b)(3)(0@12@32@98) K1(1)(1@14) K9(2)(1@16@49) K5(1)(1@16)
 4:ZA2(1b)(3)(0@12@32@98) K9(2)(1@16@49) In22(1)(1@14) K5(1)(1@16)

10 структурных единиц (12 вариантов из 352)

- ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(1)(1@16) K10(1)(1@16)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(0)(1)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(1)(1@16) K10(1)(1@16)
 In4(0)(1) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(0)(1)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(0)(1) K2(1)(1@16) K10(1)(1@16)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(0)(1)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(1)(1@16) K10(1)(1@16)
 In4(0)(1) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(1)(1@16) K10(0)(1)
 In4(0)(1) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(0)(1) K10(0)(1)
 In4(0)(1) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(0)(1) K10(1)(1@16)
 In4(0)(1) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(1)(1@16) K10(0)(1)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(0)(1) K10(0)(1)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(0)(1) K2(0)(1) K10(0)(1)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(0)(1) K2(1)(1@16) K10(0)(1)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)
 ZA2(1b)(1)(0@12) ZA1(1a)(1)(0@12) K1(1)(1@14) K2(0)(1) K10(1)(1@16)
 In4(1)(1@16) K5(1)(1@16) K13(1)(1@16) K15(1)(1@14) In3(1)(1@11)

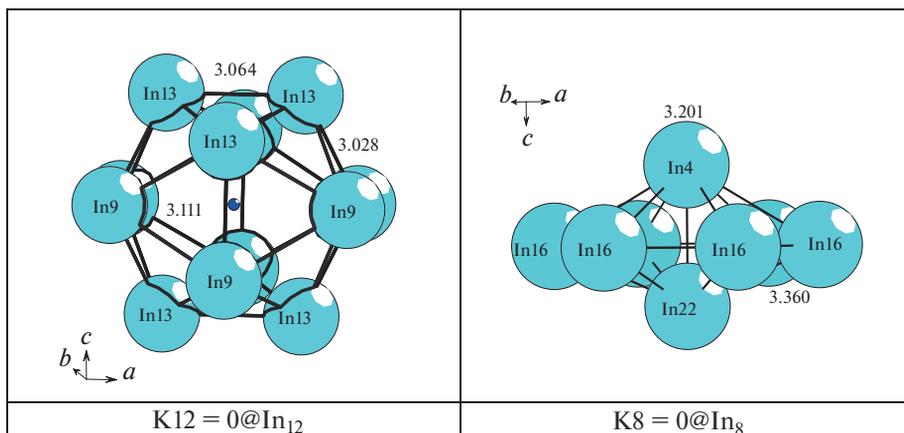


Рис. 1. $K_{78}In_{160}$ - $hP238$. Полиэдрические кластеры-спейсеры In_{12} и In_8 .

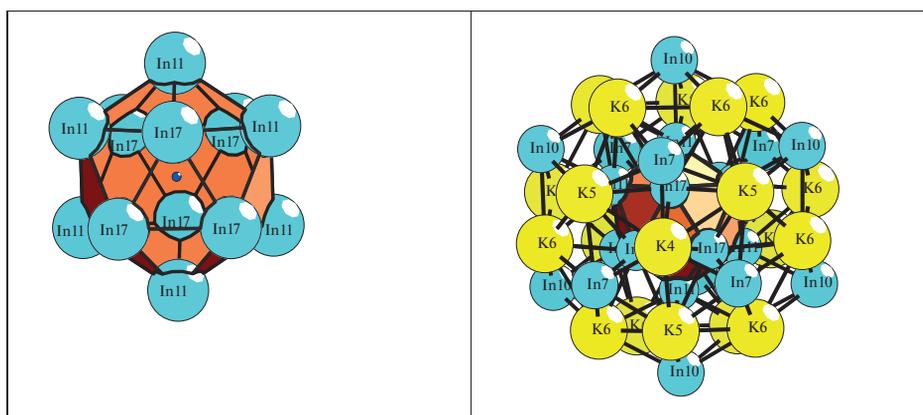


Рис. 2. $K_{78}In_{160}$ - $hP238$. Полиэдрический кластер $0@12(In_{12})$ (слева) и двухслойный кластер $0@12(In_{12})@30(In_{12}K_{18})$ (справа).

ных над и под его поверхностью (рис. 6). В пустотах слоя из кластеров $K6b$ расположены икосаэдрические кластеры In_{12} , гексагональные бипирамиды In_8 и атомы-спейсеры $K(1)$ и $K(12)$. Толщина пакета соответствует длине вектора трансляции $c = 28.888 \text{ \AA}$. 3D каркасная структура S_3^3 формируется при связывании трехслойных пакетов В–А–В (рис. 6) в направлении $[001]$.

Нанокластерный анализ структуры K_8In_{11} - $hR114$

Пространственная группа K_8In_{11} $R-3c$ характеризуется позициями с точечной симметрией: $32(1a)$, $-3(1b)$, $3(12c)$, $-1(18d)$, $2(18e)$. Порядок группы 36. В табл. 4 приведено локальное окружение атомов K , In и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке $K_8(In_{11})$. В локальном окружении атома K находятся 14 или 15 атомов, атомы In окружены 10 или 12 атомами. Всего найдено 7 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки. Установлен кластер-прекурсор $K17 = 0@In_{11}K_6$ в

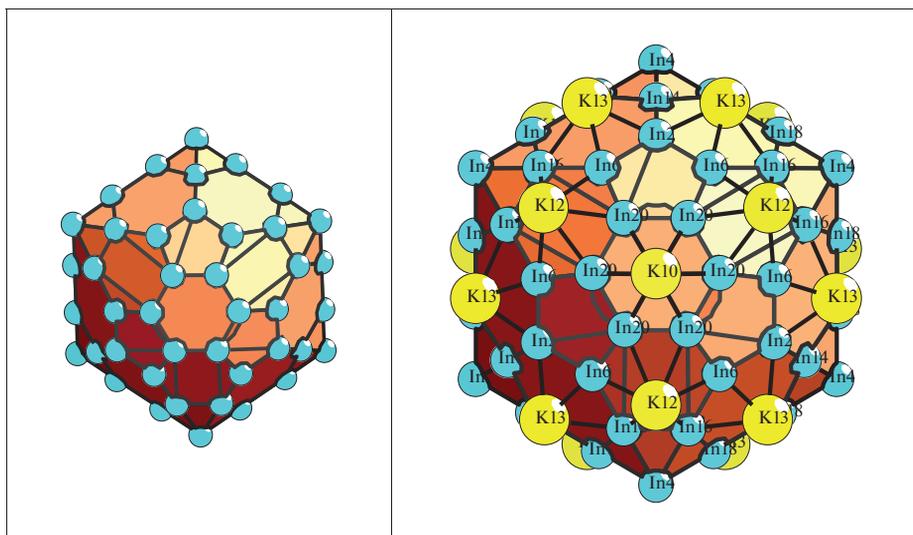


Рис. 3. $K_{78}In_{160}$ - $hP238$. Трехслойный кластер K130: оболочка из 66 атомов In (слева), и оболочка из 20 атомов K и 66 атомов In (справа).

виде треугольной бипирамиды In_5 , на 6 гранях которой расположены атомы In, с которыми связаны 6 атомов калия (рис. 7). Центр кластера-прекурсора K17 находится в позиции $6a$ с симметрией 32 .

Самосборка кристаллической структуры K_8In_{11} - $hR114$

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания кластеров K17 + K17 в направлении $[100]$ (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров K17 определяет длину вектора трансляции $a = 10.021 \text{ \AA}$.

Таблица 4. Атомы, формирующие 130-атомный нанокластер K130. Жирным шрифтом выделены атомы K

Нанокластер K130 = 0@12@32@86		
Икосаэдрический кластер 0@12	32-атомная оболочка	86-атомная оболочка
1 ZA1	6 In10	6 In14
–	6 In7	12 In16
6 In11	2 K4	12 In18
6 In17	6 K5	6 In2
–	12 K6	12 In20
		6 In4
		12 In6
		2 K10
		6 K12
		12 K13
	Всего 130 атомов	

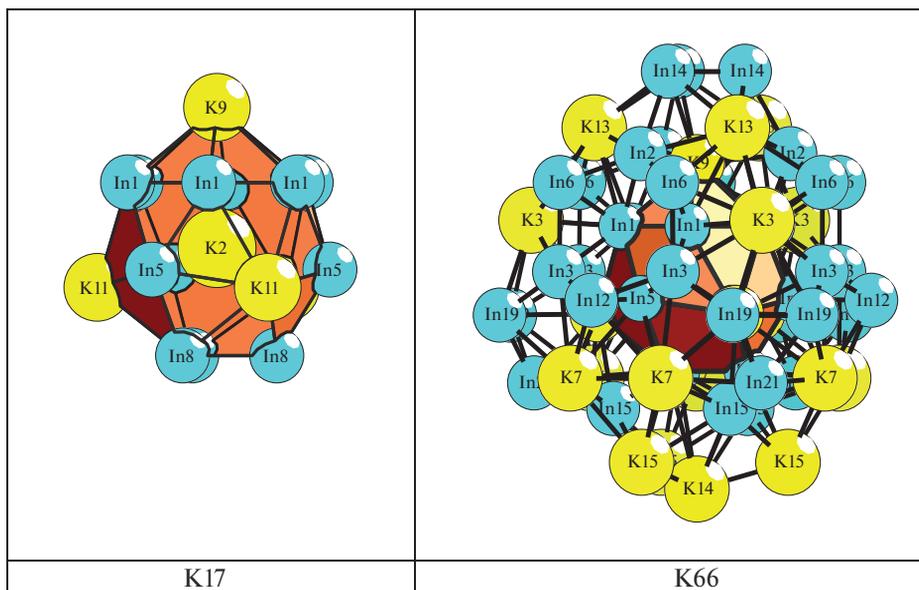


Рис. 4. $K_{78}In_{160}$ -*hP*238. Полиэдрический кластер $K@16(K_4In_{12})$ (слева) и двухслойный кластер $K@16(K_4In_{12})@49(K_{16}In_{33})$ (справа).

Таблица 5. Атомы, формирующие 66-атомный кластер K66. Жирным шрифтом выделены атомы K

Кластер K66 = 1@16@49	
Кластер K17	49-атомная оболочка
1 K2	3 In12
6 In1	3 In14
3 In5	3 In15
3 In8	6 In19
3 K11	3 In2
1 K9	3 In21
	6 In3
	6 In6
	3 K13
	1 K14
	3 K15
	3 K3
	6 K7
Всего 66 атомов	

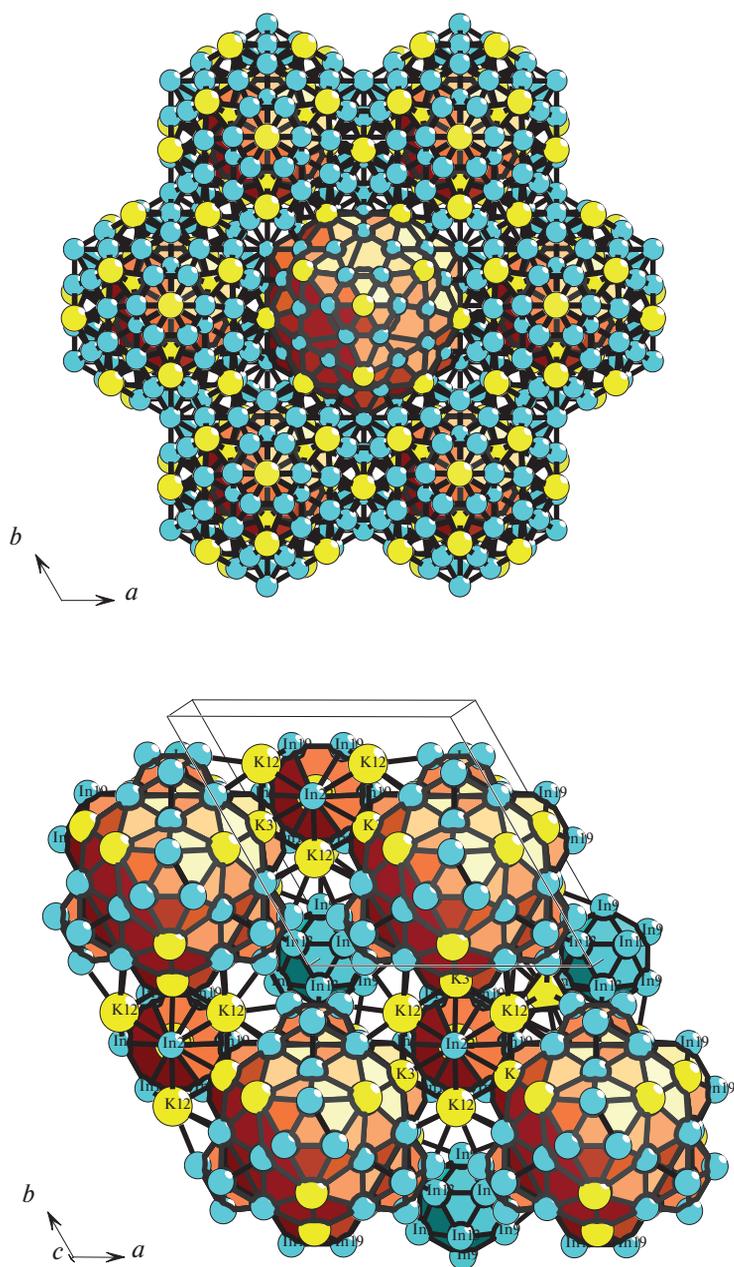


Рис. 5. $K_{78}In_{160}$ -hP238. Слой А из кластеров K130 (сверху) и слой В из кластеров K66, спейсеров In12 и атомов калия (снизу).

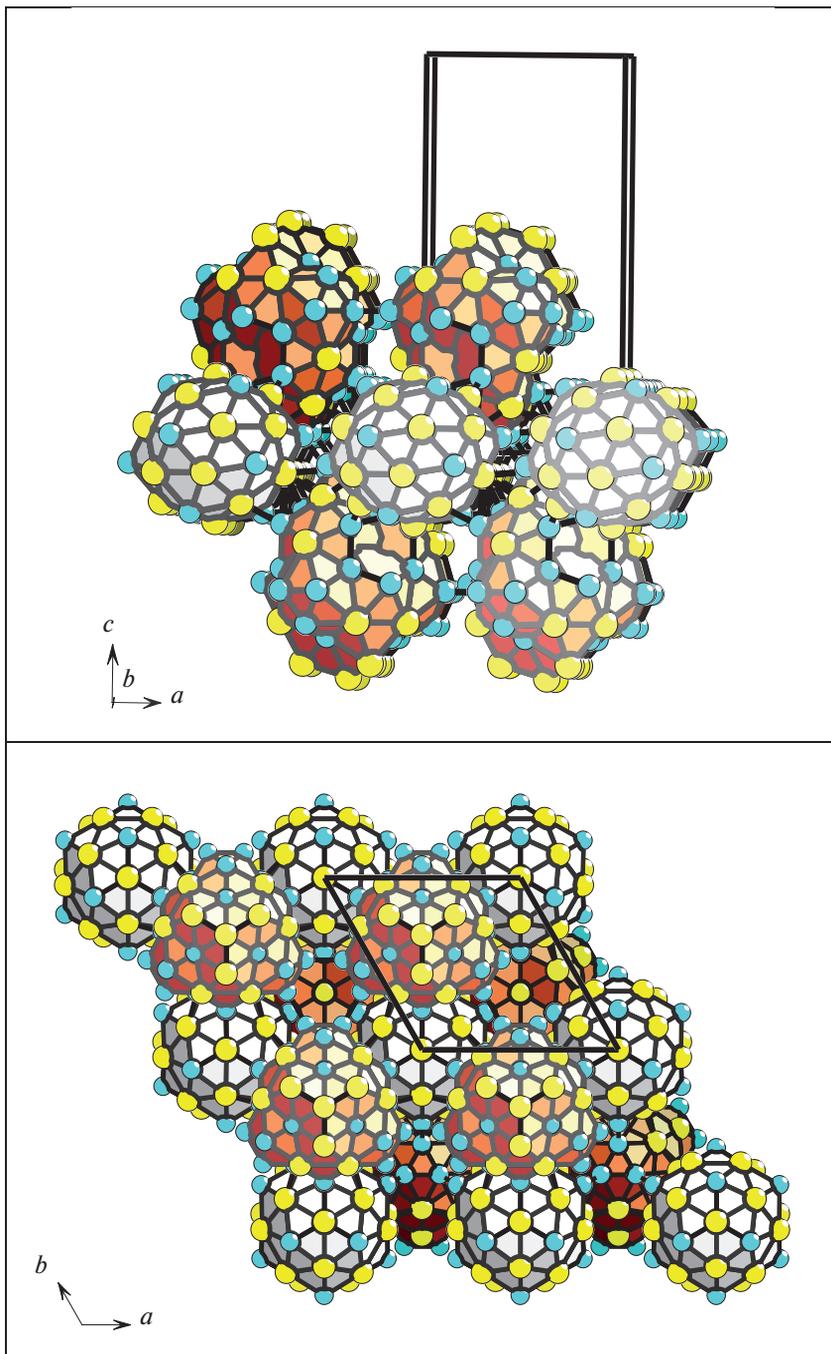


Рис. 6. $K_{78}In_{160}$ -*hP*238. Трехслойный пакет В–А–В (две проекции).

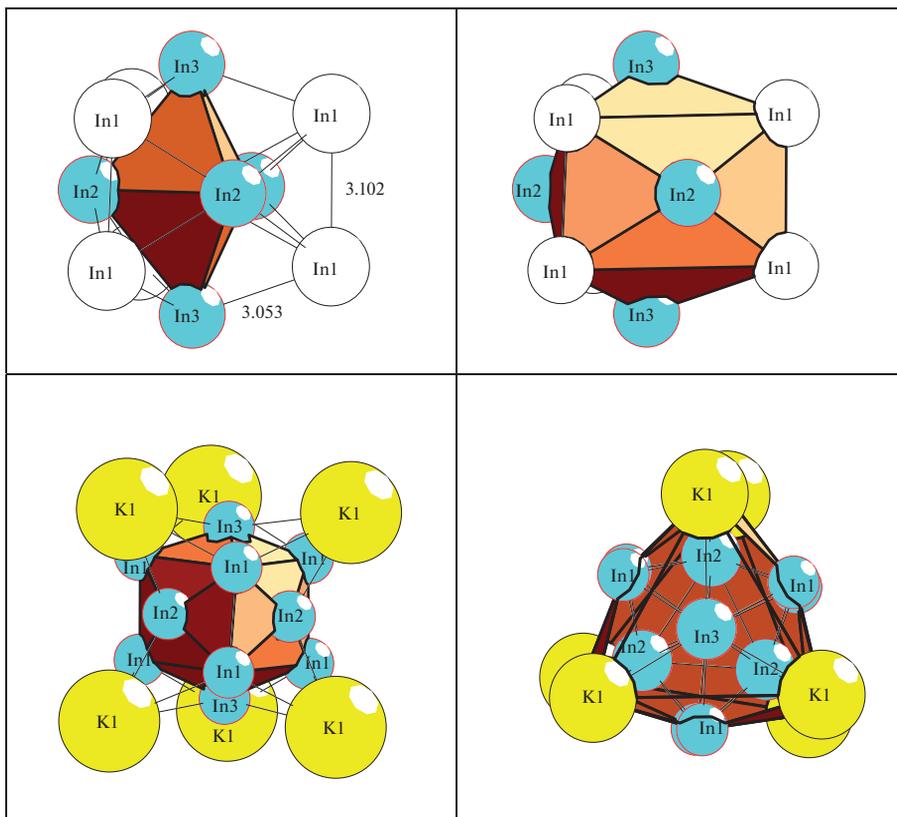


Рис. 7. K_8In_{11} - $hR114$. Кластер-прекурсор $K17 = 0@In_{11}K_6$ в виде треугольной бипирамиды In_5 , на 6 гранях которой расположены атомы In (сверху), с которыми связаны 6 атомов калия (снизу).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей в плоскости (001) со сдвигом (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров $K17$ из соседних цепей определяет длину вектора трансляции $b = 10.021 \text{ \AA}$. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании микрослоев со сдвигом (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование кластерной самосборки кристаллической структуры интерметаллидов $K_{78}In_{160}$ - $hP238$ и $K_8(In_{11})$ - $hR114$. Методом разложения 3D атомной сетки интерметаллида $K_{78}In_{160}$ - $hP238$ на кластерные структуры. Установлены два каркас-образующих кластера $K130$ и $K66$, участвующие в формировании 2D слоев.

Для интерметаллида K_8In_{11} - $hR114$ установлен кластер-прекурсор $K17 = 0@In_{11}K_6$ в виде треугольной бипирамиды In_5 , на 6 гранях которой расположены атомы In, с которыми связаны 6 атомов калия.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры $K_{78}In_{160}$ - $hP238$ из кластеров-прекурсоров $K130$ и $K66$ и 3D структуры

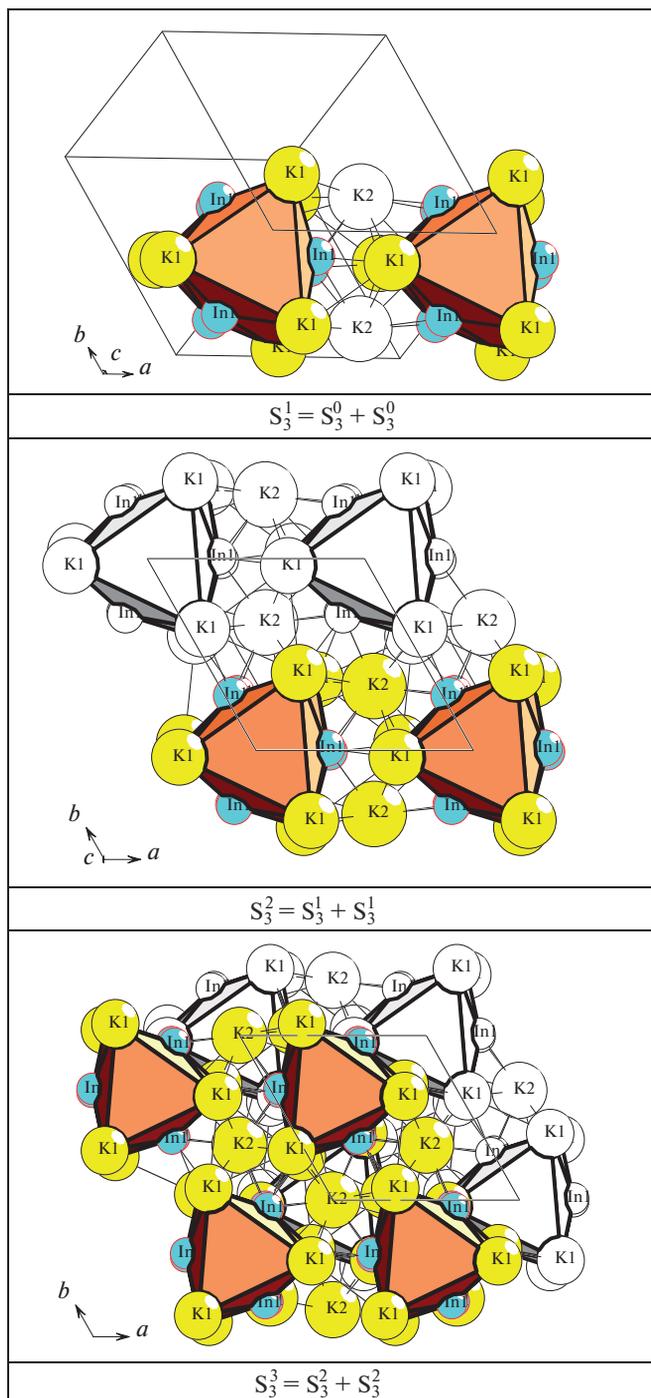


Рис. 8. K_8In_{11} -hR114. Стадии самосборки кристаллической структуры: первичная цепь S_3^1 (сверху), микро-слой S_3^2 (в центре) и микрокаркас S_3^3 (снизу).

K_8In_{11} -*h*R114 из кластеров-прекурсоров K17 в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ слой (пакет) $S_3^2 \rightarrow$ каркас S_3^3 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *P. Villars, K. Cenzual*. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. *Brussone G*. The D13 structure type in intermetallic compounds // *Acta Crystallographica B*: 1969. V. 25. P. 1206–1207.
4. *Ameriou S., Haussermann U*. Structure and bonding of Sr₃In₁₁: How size and electronic effects determine structural stability of polar intermetallic compounds // *Inorg. Chem*. 2003. V. 42. P. 7782–7788.
5. *Blase W., Cordier G*. Crystal structure of potassium indium (8/11), K₈In₁₁ // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1991. V. 194. P. 150–151.
6. *Cordier G., Mueller V*. Crystal structure of octapotassium undecathallide, K₈Tl₁₁ // *Z. Kristallogr*. 1992. V. 198. P. 281–282.
7. *Cordier G., Mueller V*. Crystal structure of octarubidium undecaindide, Rb₈In₁₁ in the (K₈In₁₁)-type // *Z. Kristallogr*. 1993. V. 203. P. 154–155.
8. *Cordier G., Mueller V*. Crystal structure of octarubidium undecathallide, Rb₈Tl₁₁ in the (K₈In₁₁)-type // *Z. Kristallogr*. 1993. V. 203. P. 152–153.
9. *Kaskel S., Klem M.T., Corbett J.D*. Polyatomic clusters of the triel elements. Palladium-centered clusters of thallium in A₈Tl₁₁Pd, A = Cs, Rb, K // *Inorg. Chem*. 2002. V. 41. P. 3457–3462.
10. *Henning R.W., Corbett J.D*. Cs₈Ga₁₁, a new isolated cluster in a binary gallium compound. A family of valence analogues A₈Tr₁₁X: A = Cs, Rb; Tr = Ga, In, Tl; X = Cl, Br, I // *Inorg. Chem*. 1997. V. 36. P. 6045–6049.
11. *Cordier G., Mueller V*. Crystal structure of potassium indium (17/41), K₁₇In₄₁ // *Z. Kristallogr*. 1993. V. 205. P. 353–354.
12. *Cordier G., Mueller V*. Crystal structure of potassium indium (22 - x/39 + x) (x = 0.67), K_{21.33}In_{39.67} // *Z. Kristallogr*. 1992. V. 198. P. 302–303.
13. *Lin B., Corbett J.D*. Synthesis and characterization of the new cluster phase K₃₉In₈₀. Three K-In compounds with remarkably specific and transferable cation dispositions // *Inorg. Chem*. 2003. V. 42. P. 8768–8772.
14. *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. P. 3576–3585.
15. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
16. *Ilyushin G.D*. Modeling of the Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems. Tetrahedral Metal Clusters and the Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds // *Crystallography Reports*. 2017. V. 62. 5. P. 670–683.
17. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M*. New Types of Multishell Nanoclusters with a Frank-Kasper Polyhedral Core in Intermetallics // *Inorg. Chem*. 2011. V. 50. P. 5714–5724.
18. *Ilyushin G.D*. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds A₂^[16]B₄^[12] of the Fr.iauf Families Mg₂Cu₄ and Mg₂Zn₄ // *Crystallography Reports*. 2018. V. 63. № 4. P. 543–552
19. *Ilyushin G.D*. Modeling of Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems: Symmetry and Topology Code for the Cluster Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2017. V. 62. № 13. P. 1730–1769.
20. *Pankova A. A., Akhmetshina T. G., Blatov V. A., Proserpio D. M*. A collection of topological types of nanoclusters and its application to icosahedra-based intermetallics // *Inorg. Chem*. 2015. V. 54. № 13. P. 6616–6630.
21. *Ilyushin G.D*. Crystal Chemistry of Lithium Intermetallic Compounds: A Survey // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2021 г. Л. А. Неволлина¹*, О. Н. Королева¹, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина²

¹Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии
и геоэкологии Уральского отделения РАН, территория Ильменский заповедник,
г. Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

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

*e-mail: nevolina@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Изучены спектры комбинационного рассеяния боросиликатных стекол с содержанием оксида щелочноземельного металла (SrO и BaO) 35, 40 и 45 мол. %. Определены структурные изменения при постепенном замещении оксида бора на оксид кремния. При высоких содержаниях оксида бора в стекле преобладают преобразования среди боратных структурных единиц, поскольку основная часть оксида модификатора взаимодействует с боратной сеткой. По мере замещения бора на кремний в щелочноземельных боросиликатных стеклах наблюдается появление боросиликатных кольцевых структур. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 0.5$ постепенно уменьшается доля триборатных группировок и боратных структурных группировок, содержащих немостиковые атомы кислорода. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ изменяется характер преобразования среди структурных единиц Q^n .

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, структура, боросиликатные стекла

DOI: 10.31857/S0132665121010091

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликатные стекла уже долгое время являются объектом многочисленных исследований. Наличие двух стеклообразующих компонентов дает преимущества боросиликатным стеклам и стеклокерамическим материалам на их основе для применения в различных областях науки и техники [1–3].

Физико-химические свойства стекол в значительной степени зависят от структурных особенностей. В боросиликатных системах атомы кремния образуют структурные единицы в виде тетраэдров SiO_4 с различным количеством немостиковых атомов кислорода. Атомы бора могут присутствовать в виде треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 , в свою очередь в треугольниках BO_3 возможно наличие от 0 до 3 немостиковых атомов кислорода [4, 5]. При определенных условиях, боратные треугольники и тетраэдры объединяясь, образуют надструктурные группировки, такие как бороксольные кольца, метаборатные, триборатные, диборатные или пентаборатные группы [5]. Боратные и силикатные тетраэдры могут образовывать четырехчленные кольца по типу данбуритовых и ридмерджеритовых колец [6].

Существующие к настоящему времени работы по исследованию структуры щелочных боросиликатных стекол позволили выявить закономерности формирования ос-

новых структурных единиц и их группировок в зависимости от состава. Среди первых работ по изучению строения боросиликатных стекол стоит выделить [4], посвященную исследованию системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методом ЯМР спектроскопии, в которой была предложена модель распределения ионов Na^+ между структурными единицами в зависимости от отношения $\text{N}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. В исследованиях [5], на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния щелочных боросиликатных стекол широкого диапазона составов, определены зависимости формирования основных структурных единиц при различных содержаниях SiO_2 . Область изучения щелочных боросиликатных стекол экспериментальными методами расширена работами [6–11]. Описание структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с помощью термодинамического моделирования, основанного на модели идеальных ассоциированных растворов, предложено авторами [12].

Ранее, в работах [13, 14], были подробно изучены физико-химические характеристики боросиликатных стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, такие как плотность, коэффициент термического расширения и др. Методом рассеяния рентгеновских лучей под большими и малыми углами определена степень упорядоченности структуры ближнего и среднего порядка [15]. Авторами данных исследований установлено, что стекла с высоким содержанием B_2O_3 характеризуются структурным упорядочением вне первых координационных сфер; для стекол с высоким содержанием SiO_2 характерно менее упорядоченное распределение структурных единиц силиката стронция.

Учитывая необходимость дополнения исследований физико-химических свойств щелочноземельных боросиликатных стекол данными об их структурных особенностях, в настоящей работе проведено систематическое изучение спектров комбинационного рассеяния стекол систем $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием оксида щелочноземельного металла 35, 40 и 45 мол. % и постепенным замещением оксида бора на оксид кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были синтезированы 4 серии стекол системы $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$, с содержанием оксида щелочноземельного металла 35, 40 и 45 мол. % (табл. 1). Исходные реагенты SrCO_3 (BaCO_3) марки “ос. ч.”, H_3BO_3 марки “ч. д. а.” и SiO_2 марки “ч.” тщательно перемешивали в необходимых пропорциях, при расчете на 15 г конечного продукта. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1200–1550°C в зависимости от состава, длительность изотермической выдержки составляла 2 ч. Расплавы выливали на стальную изложницу и охлаждали на воздухе.

Спектры комбинационного рассеяния полученных стекол были зарегистрированы на спектрометре iHR 320 Horiba Jobin Yvon с микроскопом Olympus BX41 (632.8 нм, 20 мВт) в спектральном диапазоне 400–1600 cm^{-1} . Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программы Labspec v.5. Для каждого спектра выполнена процедура коррекции базовой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния исследуемых боросиликатных стекол. Благодаря спектрам КР оксидных систем можно получить информацию о колебаниях определенного вида структурных единиц и их группировок. В зависимости от состава, меняются характеристики связей между атомами, следовательно, и длины волн их колебаний, что приводит к изменению положения и интенсивности пиков. Для описания структуры исследуемого материала важно определить эти изменения.

Таблица 1. Составы исследованных стекол

Образец	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂ /B ₂ O ₃
35Sr65B	35.0	—	65.0	—	0
35Sr44B21Si	35.0	—	44.0	21.0	0.48
35Sr18B47Si	35.0	—	18.0	47.0	2.61
40Sr30B30Si	40.0	—	30.0	30.0	1.00
40Sr16B44Si	40.0	—	16.5	43.5	2.64
40Sr7B53Si	40.0	—	7.0	53.0	7.57
45Sr37B18Si	45.0	—	37.0	18.0	0.49
45Sr27B27Si	45.0	—	27.5	27.5	1.00
45Sr15B40Si	45.0	—	15.3	39.7	2.59
45Sr6B49Si	45.0	—	6.3	48.7	7.73
40Ba45B15Si	—	40.0	45.0	15.0	0.33
40Ba38B22Si	—	40.0	38.0	22.0	0.58
40Ba30B30Si	—	40.0	30.0	30.0	1.00
40Ba8B52Si	—	40.0	7.8	52.2	6.69

При увеличении соотношения кремния к бору, в контуре спектра КР наблюдаются закономерные изменения, общие тенденции которых свойственны для всех составов исследуемых стекол.

В области низких частот (400–800 см⁻¹) для стекол с соотношением SiO₂/B₂O₃ ≤ 1 характерно наличие двух групп полос около 510–530 и 675–770 см⁻¹. По мере замещения B₂O₃ на SiO₂ интенсивность указанных полос уменьшается. Появляются полосы 575–590 см⁻¹ и 630 см⁻¹, образуя в низкочастотной области одну широкую полосу.

В области средних частот (800–1200 см⁻¹) для боратного стекла 35SrO · 65B₂O₃ характерно наличие двух слабых полос около 960 и 1115 см⁻¹ (рис. 1а). В спектрах стекол боросиликатного состава в этой области появляются полосы 945 и 1045 см⁻¹, которые растут по мере увеличения доли SiO₂ в составе.

В высокочастотной области (1200–1600 см⁻¹) наблюдается широкая несимметричная полоса 1445 см⁻¹. Как видно из рис. 1а, при переходе от боратного стекла 35SrO · 65B₂O₃ к стеклу с небольшим содержанием оксида кремния (35SrO · 44B₂O₃ · 21SiO₂) данная полоса увеличивается. В спектрах боросиликатных стекол исследованных составов при постепенном замещении бора кремнием наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1445 см⁻¹.

На спектрах всех исследуемых образцов наблюдается смещение определенных полос как в зависимости от соотношения SiO₂/B₂O₃, так и от типа щелочноземельного катиона. В спектрах стекол системы BaO–B₂O₃–SiO₂ (рис. 1з) полосы в области колебаний 800–1600 см⁻¹ смещены в сторону более низких частот, по сравнению со стеклами системы SrO–B₂O₃–SiO₂. Максимум полосы в области частот около 580 см⁻¹ немного смещается вправо в спектре стекла бариевого состава. При сопоставлении стекол бария и стронция с соотношением SiO₂/B₂O₃ = 1 наблюдается изменение интенсивности определенных полос. Низкочастотные полосы 530 и 675 см⁻¹ в спектре стекла 40BaO · 30B₂O₃ · 30SiO₂ менее интенсивные, чем в стекле 40SrO · 30B₂O₃ · 30SiO₂, при этом полоса 1450 см⁻¹ проявлена сильнее. В спектрах стекол с наименьшим содержанием оксида бора (40SrO · 7B₂O₃ · 53SiO₂ и 40BaO · 8B₂O₃ · 52SiO₂) полоса с максимумом около 590 см⁻¹ уменьшается, в то время как 935 см⁻¹ возрастает при увеличении размера щелочноземельного катиона.

В спектрах комбинационного рассеяния стекол с соотношением SiO₂/B₂O₃ ≤ 1 в низкочастотной области наблюдается полоса 510–530 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям мостиков В–О–В [16]. Интенсивность данной полосы на-

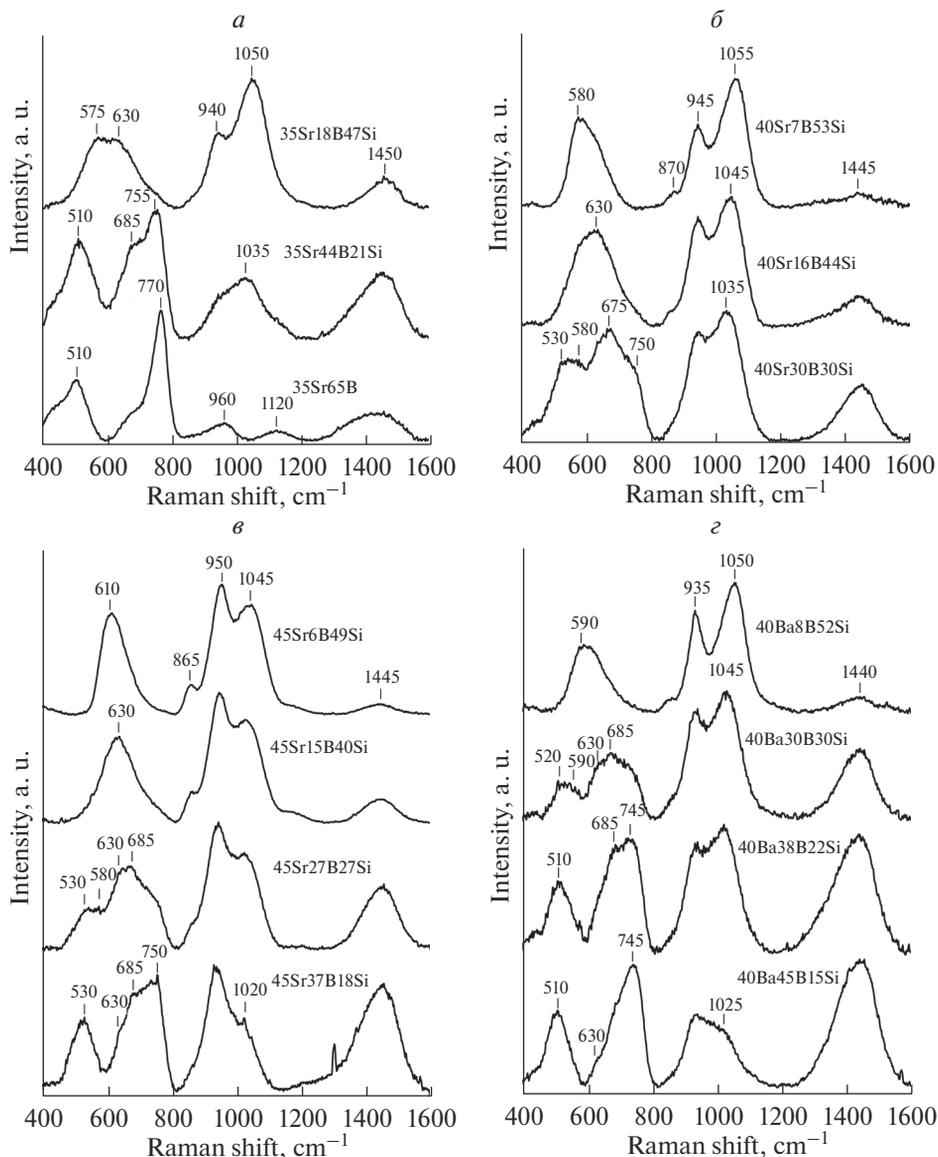


Рис. 1. Спектры КР стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ (а, б, в) и BaO–B₂O₃–SiO₂ (з).

прямою зависит от доли оксида бора в составе стекла, чем меньше содержание B₂O₃, тем менее проявлена полоса 510 см⁻¹.

При соотношении SiO₂/B₂O₃ = 1 в спектрах стекол исследуемых линеек составов в виде плеча проявляется полоса в области частот около 575–590 см⁻¹ и достигает максимальной интенсивности при наибольшем содержании оксида кремния. Данная полоса связана с симметрично валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si–O–Si [17].

О присутствии в структуре тетраэдров бора BO₄ говорит наличие полосы 760–770 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям триборатных колец, содержащих один атом бора в четверной координации. При замещении бора на кремний доля таких

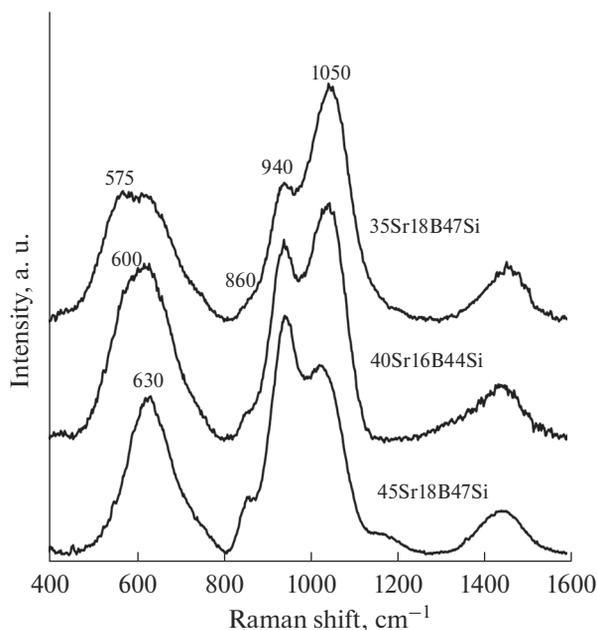


Рис. 2. Спектры КР стекол с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \sim 2.6$ и содержанием $\text{SrO} = 35, 40$ и 45 мол. %.

структурных группировок постепенно уменьшается. Полоса $675\text{--}685\text{ см}^{-1}$, согласно работам [18, 19], связана с колебаниями метаборатных структурных групп в виде цепочек несимметричных треугольников $\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$. При рассмотрении спектров образцов составов $35\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (65 - x)\text{SiO}_2$ (рис. 1) можно отметить, что интенсивность данной полосы увеличивается в стекле $35\text{SrO} \cdot 44\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 21\text{SiO}_2$ ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 0.48$). При дальнейшем увеличении доли оксида кремния, полоса $675\text{--}685\text{ см}^{-1}$ начинает уменьшаться.

В области частот около $630\text{--}635\text{ см}^{-1}$ находится полоса, которую в работе [8] предложено относить к колебаниям боросиликатных колец, состоящих из двух тетраэдров BO_4 и двух тетраэдров SiO_4 . В спектрах стекол, представленных на рис. 1в, з, можно наблюдать постепенный рост плеча 630 см^{-1} по мере увеличения соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Данная полоса наиболее интенсивно проявлена в спектрах стекол с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ от 1 до ~ 2.6 .

В области средних частот ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) в спектре стекла боратного состава $35\text{SrO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдаются полосы с максимумами около 960 и 1115 см^{-1} . Эти полосы обусловлены колебаниями диборатных группировок, состоящих из двух тетраэдров BO_4 и двух треугольников BO_3 [20]. В спектрах стекол боросиликатного состава полосы 960 и 1115 см^{-1} перекрываются более интенсивными полосами кремниевокислородных тетраэдров с максимумами в области $1035\text{--}1055$, $935\text{--}950$, и 860 см^{-1} , которые относятся к колебаниям тетраэдров SiO_4 с одним (структурные единицы Q^3), двумя (Q^2) и тремя (Q^1) концевыми атомами кислорода соответственно [7, 21, 22].

Изменение содержания оксида щелочноземельного металла приводит к преобразованию низко- и среднечастотной области спектра. На рис. 2 приведены спектры боросиликатных стекол с содержанием оксида стронция от 35 до 45 мол. %. Отмечается, что полоса колебаний мостиковых связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ с максимумом около 575 см^{-1} при увеличении содержания оксида стронция смещается в более высокочастотную область. Такая

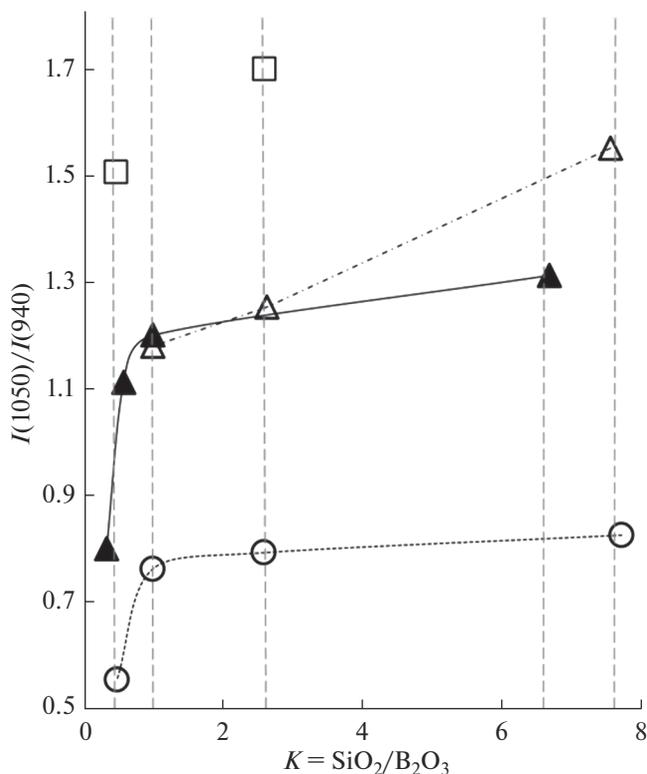


Рис. 3. Соотношение интенсивностей полос 1050 и 940 см^{-1} в зависимости от состава. ▲ – $40\text{BaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$; □ – $35\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (65-x)\text{SiO}_2$; △ – $40\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$; ○ – $45\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (55-x)\text{SiO}_2$.

тенденция может быть обусловлена изменением длин связей и углов Si–O–Si в процессе деполимеризации структуры стекла [17].

Увеличение доли оксида стронция приводит к перераспределению интенсивностей полос в среднечастотной области, связанных с колебаниями немостиковых атомов кислорода Si–O⁻. Происходит рост интенсивности полос 860 и 940 см^{-1} , соответствующих колебаниям структурных единиц Q^1 и Q^2 , и уменьшение полосы 1050 см^{-1} , связанной с колебаниями структурных единиц Q^3 .

На рис. 3 приведены графики соотношения интенсивностей пиков в области частот $1035\text{--}1055$ и $935\text{--}950 \text{ см}^{-1}$. В диаграммах, соответствующих серии стекол $40\text{BaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$ и $45\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (55-x)\text{SiO}_2$, отмечается резкий рост значения $I(1050)/I(940)$ при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1$, затем при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ график зависимости приобретает более плавный характер изменения. Для стекол, содержащих 35 и 40 мол. % SrO, недостаточно данных, чтобы можно было проследить подобную закономерность. В спектрах стекол указанных составов соотношение интенсивностей пиков $1035\text{--}1055$ и $935\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ постепенно увеличивается при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$.

По мере увеличения содержания оксида кремния, в диапазоне составов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ до 1, среди возможного разнообразия силикатных тетраэдров с различным числом немостиковых атомов кислорода преобладает образование Q^3 -единиц. При дальнейшем увеличении доли оксида кремния начинает заметно расти количество структурных единиц Q^2 .

Таблица 2. Интерпретация полос в КР спектрах щелочноземельных боросиликатных стекол

Положение полосы, см ⁻¹	Интерпретация	Источник
510–530	Деформационные колебания связей В–О–В	[16]
580–590	Симметрично валентные и частично деформационные связи Si–O–Si	[7, 17]
620–635	Колебания мостиковых связей В–О–Si	[6, 8]
675	Колебания метаборатных цепочек	[18]
750–770	Симметричные валентные колебания ди-триборатных колец	[7, 19, 23]
860	Валентные колебания связей в тетраэдрах с тремя немостиковыми атомами кислорода (Q^1)	[20]
935–950	Валентные колебания связей в тетраэдрах с двумя немостиковыми атомами кислорода (Q^2)	[7, 21]
960	Колебания диборатных группировок	[25]
1035–1055	Валентные колебания связей в тетраэдрах с одним немостиковым атомом кислорода (Q^3)	[7, 21]
1120	Колебания диборатных группировок	[25]
1360	Антисимметричные колебаниями планарных треугольников $VO_{3/2loose}$	[23, 24]
1450	Колебания немостиковых связей В–O ⁻ в несимметричных треугольниках VO_3	[23, 24]

В области высоких частот полоса с максимумом около 1450 см⁻¹ имеет асимметричную форму, что обусловлено присутствием в области около 1360 см⁻¹ небольшой полосы (рис. 1). Полоса 1360 см⁻¹ в исследованиях щелочных боратных стекол [23] приписывается колебаниям планарных треугольников $VO_{3/2loose}$ в виде фрагментов неупорядоченной борокислородной сетки. Полоса 1450 см⁻¹ связана с колебаниями метаборатных треугольников в боратных структурных группировках [23, 24], ее интенсивность увеличивается при добавлении к бинарному боратному стеклу состава 35SrO · 65B₂O₃ оксида кремния в небольшом количестве (рис. 1а). В боросиликатных стеклах с соотношением около $SiO_2/B_2O_3 > 0.5$ полоса 1450 см⁻¹ постепенно уменьшается. Такая же тенденция наблюдается для полосы 675 см⁻¹, связанной с колебаниями немостиковых атомов кислорода в боратных треугольниках.

В соответствии с приведенной интерпретаций, составлена обобщенная таблица отнесения полос в спектрах комбинационного рассеяния щелочноземельных боросиликатных стекол (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования боросиликатных стекол с высоким содержанием оксида щелочноземельного металла показали, что при замещении B₂O₃ на SiO₂ в стеклах с соотношением $SiO_2/B_2O_3 > 0.5$ сокращается количество структурных группировок, содержащих асимметричные треугольники с немостиковым атомом кислорода $VO_{2/2}O^-$, а также группировок, состоящих из симметричных треугольников VO_3 и тетраэдров VO_4 .

В строении структурной сетки стекла участвуют боросиликатные кольца, состоящие из тетраэдров SiO₄ и BO₄, максимальная концентрация которых характерна для стекол с соотношением SiO_2/B_2O_3 от 1 до ~2.6.

При увеличении соотношения кремния к бору растет количество концевых группировок с различным числом немостиковых атомов кислорода в кремнекислородных тетраэдрах. Характер процесса образования структурных единиц Q^1 , Q^2 и Q^3 зависит от содержания оксида-модификатора в исследуемых стеклах. Изменение доли оксида щелочноземельного металла от 35 до 45 мол. % приводит к деполимеризации структурной сетки.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую помощь (грант № 18-05-00079), экспериментальная часть работы выполнена при поддержке программы № АААА-А19-119042590024-1 и № АААА-А19-119072390050-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rezazadeh L., Baghshahi S., Golikand A., Hamnabard Z. Structure, phase formation, and wetting behavior of BaO–SiO₂–B₂O₃ based glass-ceramics as sealants for solid oxide fuel cells // *Ionics*. 2014. V. 20. P. 55–64.
2. Wang H.Y., Han T., He K., Zu C.K. Viscosity-temperature characteristics and application of high borosilicate glass // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 837. P. 125–132.
3. Jouglard D., Neyret M., Campo L., Malki M. Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 510. P. 27–37.
4. Yun Y.H., Bray P.J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na₂O–B₂O₃–SiO₂ // *J. Non-Cryst. Solids*. 1978. V. 27. P. 363–380.
5. Konijnendijk W.L. The structure of borosilicate glasses // Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven. 1975. 260 p.
6. Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J., Turner G.L. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. V. 31. P. 30–41.
7. Furukawa T. and White W.B. Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 10. P. 2689–2700.
8. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 777–784.
9. Королева О.Н., Шабунина Л.А. Влияние соотношения R = [Na₂O]/[B₂O₃] на структуру стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂ // *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83. № 2. С. 184–190. [Koroleva O.N., Shabunina L.A. Effect of the ratio R = [Na₂O]/[B₂O₃] on the structure of glass in the Na₂O–B₂O₃–SiO₂ system // *Russian J. General Chemistry*. 2013. V. 83. № 2. P. 238–244.]
10. Осипов А.А., Еремышев В.Е., Осипова Л.М. Структура Ca-, Sr- и Ba-содержащих натриевоборосиликатных стекол по данным ¹¹B и ²⁹Si ЯМР спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 2. P. 88–96. [Osipov A.A., Eremyashev V.E., Osipova L.M. Structure of Ca–Sr–Ba sodium–borosilicate glasses according to ¹¹B and ²⁹Si NMR spectroscopy // *Glass Physics and Chemistry*. 2018. V. 44. № 2. P. 71–77.]
11. Еремышев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // *Стекло и керамика*. 2011. Т. 7. С. 3–6. [Eremyashev V.E., Osipov A.A., Osipova L.M. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations // *Glass and Ceramics*. 2011. V. 68. P. 205–208.]
12. Vedishcheva N.M., Polyakova I.G., Wright A.C. Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach // *Phys. Chem. Glasses – B*. 2014. V. 55. № 6. P. 225–236.
13. Столяр С.В., Тюрнина Н.Г. Тепловое расширение стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 190–194. [Stolyar S.V., Tyurnina N.G. Thermal expansion of glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 2. P. 149–152.]
14. Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Свиридов С.И. Плотность и микротвердость стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 195–201. [Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Sviridov S.I. Density and microhardness of glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 2. P. 153–157.]
15. Голубков В.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Столярова В.Л. О флуктуационной структуре однофазных стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 5. С. 601. [Golubkov V.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Stolyarova V.L. On the fluctuation structure of single-phase glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ System // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 5. P. 455.]
16. Walrafen G.E., Samanta S.R., Krishnan P.N. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 113–120.
17. Быков В.Н., Анфилозов В.Н., Осипов А.А. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол // Миасс: Институт Минералогии УрО РАН, 2001. С. 43.
18. Meera B.N., Ramakrishna J. Raman spectral studies of borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. V. 159. P. 1–21.
19. Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D. A vibrational study of lithium borate glasses with high Li₂O content // *Phys. Chem. Glasses*. 1987. V. 28. P. 203–209.
20. Frantz J.D. and Mysen B.O. Raman spectra and structure of BaO–SiO₂, SrO–SiO₂ and CaO–SiO₂ melts to 1600°C // *Chem. Geol.* 1995. V. 121. P. 155–176.
21. Matson D.W., Sharma S.K., and Philpotts J.A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses: A Raman spectroscopic investigation // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. V. 58. P. 323–352.
22. Koroleva O.N., Anfilogov V.N., Shatskiy A., Litasov K.D. Structure of Na₂O–SiO₂ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study // *J. Non-Cryst. Solids*, 2013. V. 375. P. 62–68.
23. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 321. P. 157–168.
24. Hassan A.K., Torell L.M., Borjesson L., Doweidar H. Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 1992. V. 55. № 10. P. 6105–6108.
25. Maniu D., Ardelean I., Iliescu T., Pantea C. Raman spectroscopic investigations of the structure of xCuO(1–x)[3B₂O₃–K₂O] glasses // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997. V. 16. № 1. P. 19–20.

БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА РАДИОЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ© 2021 г. М. В. Дяденко^{1, *}, Е. Е. Трусова¹, А. Г. Сидоревич¹¹*Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006 Республика Беларусь***e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Приведены результаты исследований электрофизических и теплофизических характеристик боросиликатных стекол, предназначенных для ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Определены составы стекол, характеризующиеся минимальной склонностью к кристаллизации. Установлено влияние химического состава стекол на их теплофизические (ТКЛР, теплоемкость) и электрофизические (показатель ослабления, коэффициент стоячей волны, тангенс угла диэлектрических потерь) свойства. Предлагаемые составы стекол могут быть рекомендованы для изготовления изделий, используемых в качестве радиозащитных.

Ключевые слова: радиозащитное стекло, сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, показатель ослабления, коэффициент стоячей волны, теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, структура стекла

DOI: 10.31857/S0132665121010042**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время вопросы экологии и защиты окружающей среды являются определяющими среди глобальных приоритетов мирового сообщества. Значительная часть промышленных производств сопровождается различного рода излучениями. Их природа обусловлена процессами, происходящими в веществе: движущимися электрическими зарядами (электромагнитные волны), изменением во времени дипольного электрического момента электрической системы (электрическое дипольное излучение), переходом тепловой энергии вещества в энергию излучения, изменением возбужденного состояния ядер вещества (жесткое электромагнитное гамма-излучение) и т.д. [1].

Всемирной организацией здравоохранения электромагнитное излучение отнесено к одному из видов энергетического загрязнения окружающей среды, а электромагнитный смог определен одним из основных составляющих загрязнения окружающей среды. Биологическая активность электромагнитных полей возрастает с уменьшением длины электромагнитной волны и достигает максимального уровня в сверхвысокочастотной (СВЧ) области [2].

Одной из основных мер защиты от излучений является экранирование – отражение, поглощение и многократное его отражение. При достаточном удалении от источника излучения его интенсивность ослабевает вследствие взаимодействия излучения с атмосферным воздухом до величины, безопасной для человека. Ограничение времени пребывания в зоне облучения, а также использование защитных экранов позволяет обеспечить безопасность человека. В зависимости от характера излучения осуществ-

ляется расчет безопасного расстояния, времени пребывания в зоне облучения и защитного экранирования [3].

Широко применяемые на практике в настоящее время инженерно-технические методы и средства защиты от СВЧ-излучений, основанные на реализации принципа отражения электромагнитных волн с использованием металлических экранов, сеток и фольги, не позволяют решить весь комплекс проблем защиты от СВЧ-излучений [4].

В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от СВЧ-излучений, в частности интерес представляют стекла с особым комплексом электрофизических характеристик, предназначенные для высокоэффективного поглощения либо отражения электромагнитных излучений и называемые радиозащитными [5].

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, определенная величина поглощения или отражения электромагнитного излучения радиочастотного диапазона и наличие электропроводности.

Цель данного исследования – разработка составов радиозащитных стекол, обеспечивающих ослабление электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 ГГц, изучение влияния их химического состава на комплекс тепло- и электрофизических характеристик.

ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Составы стекол приведены в таблице 1, мол. % $(17.5–27.5)R_2O–(10.0–20.0)B_2O_3–(62.5–72.5)SiO_2$ (где R_2O – сумма K_2O , Na_2O и Li_2O). Высокое содержание щелочных ионов обусловлено их подвижностью, однако верхняя граница использования оксидов щелочных металлов ограничена содержанием в 30 мас. % вследствие того, что они вызывают резкое снижение химической устойчивости стекол.

В качестве сырьевых материалов использованы SiO_2 , H_3BO_3 и карбонаты Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Стекла синтезированы в газовой печи при $1500 \pm 20^\circ C$ с изотермической выдержкой 2 ч и последующим отжигом при $580 \pm 5^\circ C$.

Оценку кристаллизационной способности синтезируемых стекол осуществляли методом градиентной термообработки в интервале температур 400–1100°C и изотермической выдержке 1 ч в градиентной печи SP30/13 LAC.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре STA 449 F1 JUPITER, Netzsch в температурном интервале 50–1000°C в атмосфере аргона со скоростью продувки 20 мл/мин, при скорости нагревания 10°C/мин. Анализ спектров ДСК и разделение пиков выполняли с помощью пакета программ NETZSCH Proteus.

Для определения удельной теплоемкости в интервале температур 50–1000°C использовали калориметр DSC 404 F3 Pegasus, Netzsch. Скорость нагревания составляла 10°C/мин. Обработку результатов измерения осуществляли с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол осуществляли на электронном dilatометре DIL 402 PC, Netzsch в интервале температур 20–300°C, скорость нагревания 5°C/мин.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 9553.

Термостойкость исследуемых стекол определяли методом, описанным в ГОСТ 25535. В качестве образцов для испытания применяли бездефектные отоженные образцы стекла в виде пластинок.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол

Номер состава	Содержание оксида, мол.%				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	R ₂ O		
			Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
1	72.5	10.0	16.5	0.5	0.5
2	70.0	10.0	19.0	0.5	0.5
3	70.0	12.5	16.5	0.5	0.5
4	67.5	10.0	21.5	0.5	0.5
5	67.5	12.5	19.0	0.5	0.5
6	67.5	15.0	16.5	0.5	0.5
7	65.0	10.0	24.0	0.5	0.5
8	65.0	12.5	21.5	0.5	0.5
9	65.0	15.0	19.0	0.5	0.5
10	65.0	17.5	16.5	0.5	0.5
11	62.5	10.0	26.5	0.5	0.5
12	62.5	12.5	24.0	0.5	0.5
13	62.5	15.0	21.5	0.5	0.5
14	62.5	17.5	19.0	0.5	0.5
15	62.5	20.0	16.5	0.5	0.5

Показатель ослабления электромагнитных волн СВЧ-диапазона образцами опытных стекол определен волноводным методом измерения на векторном анализаторе цепей Agilent E5061B с подключением к измерительному стенду высокостабильного источника внешнего опорного сигнала генератора рубидиевого опорного LPFRS-01. При измерении использовали волноводные камеры, представляющие собой отрезки стандартных волноводов с сечением заданного частотного диапазона. Входное и выходное сечения измерительной волноводной камеры закрывали плоскими слоями фторопласта толщиной 0.1 мм. Выбор фторопласта в качестве материала обусловлен его малыми потерями (коэффициент ослабления составлял 0.1–0.2 дБ).

Волноводный метод позволяет измерить коэффициент стоячей волны (КСВ) и показатель ослабления, характеризующие исследуемые стекла с точки зрения их практического использования в СВЧ-диапазоне. Погрешность определения составляла $\pm 0.5\%$ [6].

Расчет тангенса угла диэлектрических потерь производили с использованием следующих формул на основании экспериментально полученных данных КСВ и показателя ослабления:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь; ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости; ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

$$\varepsilon' = (\text{КСВ})^2, \quad (2)$$

где КСВ – коэффициент стоячей волны.

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta N \lambda_f \sqrt{\varepsilon'}}{8.7 \pi d}, \quad (3)$$

где ΔN – показатель ослабления, дБ; λ_f – длина волны на резонансной частоте, нм; d – толщина пластины образца, мм.

ИК-спектры поглощения стекол в области 250–1500 см⁻¹ получены на спектрофотометре Specord-IR-75.

Рамановские спектры зарегистрированы с использованием 3D сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350, SOL Instruments Ltd. и лазера длиной волны 532 нм при одинаковых условиях и комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Оценка кристаллизационной способности исследуемых стекол методом градиентной кристаллизации показала, что составы, включающие 65.0–67.5 мол. % SiO₂ и 17.5–20.0 мол. % R₂O, в интервале температур 930–1110°C характеризуются наличием кристаллической корки, в то время как для стекол с содержанием 67.5–70.0 мол. % SiO₂ и 10.0–12.5 мол. % V₂O₃, а также для области составов стекол, включающих 10.0 мол. % V₂O₃, наличие кристаллизации не выявлено. Для отдельных составов стекол указанных областей приведено подтверждение полученных результатов данными ДСК (рис. 1а, б), где четко прослеживается отсутствие экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией стекол. Эндоэффекты на кривых ДСК при 522–600°C отнесены к началу процесса размягчения стекол [7].

Знание температуры начала размягчения является достаточно важным показателем, так как ее величина определяет рабочий диапазон использования стекла на практике в различных сферах народного хозяйства. С ростом содержания R₂O в составах опытных стекол наблюдается закономерное снижение данного показателя, что вызвано деполимеризацией боркремнекислородного каркаса [8]. Увеличение доли V₂O₃ приводит к росту температуры начала размягчения. По-видимому, это вызвано тем, что при содержании R₂O в количестве 27.5 мол. % (количество оксида V₂O₃ при этом остается постоянным) часть катионов щелочных металлов участвует в формировании структурных групп [BO₄]R, а избыток этих катионов выполняет функцию деполимеризации (появление концевых связей –Si–O–R). С ростом содержания V₂O₃ в составе стекол доля щелочных катионов, участвующих в деполимеризации, уменьшается, что и вызывает повышение данного показателя [9].

Энергия электромагнитного поля перемещается вместе с самим полем в пространстве и может превращаться в другие виды энергии – тепловую, механическую и т.д. Особенностью электромагнитного поля является его способность воздействовать на электрически заряженные частицы вещества [10]. При распространении энергии электромагнитной волны в веществе она преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую [11], поэтому радиозащитный материал должен быть термостойким. В связи с этим изучение теплофизических свойств стекол (ТКЛР, теплоемкость, термостойкость) является актуальным.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит, в первую очередь, от температурного коэффициента линейного расширения. Установлено, что ТКЛР исследуемых стекол изменяется в интервале (42.0–73.0) × 10⁻⁷ К⁻¹. При этом эквимоларная замена SiO₂ на V₂O₃ при постоянном содержании R₂O в опытных составах стекол ведет к значительному снижению данного показателя. Термическая стойкость опытных стекол изменяется от 120 до 130°C, что позволяет сделать вывод об их устойчивости к разрушению в случае частичного преобразования энергии электромагнитного поля в тепловую.

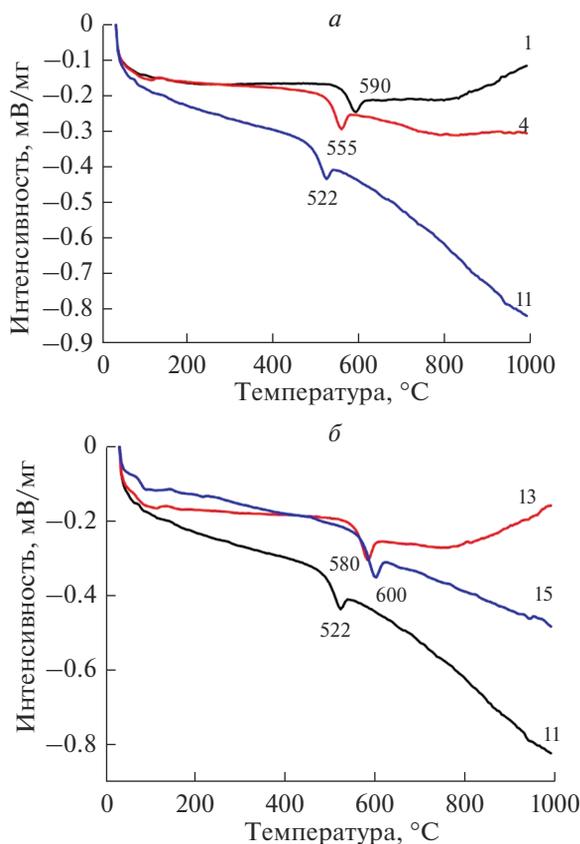


Рис. 1. Кривые ДСК стекол: R_2O (мол. %): 17.5 (1); 22.5 (4); 27.5 (11) (а), V_2O_5 (мол. %): 10.0 (11); 15.0 (13); 20.0 (15) (б). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

Теплоемкость отражает способность материалов поглощать тепло с ростом температуры и определяет их тепловую инерцию. Для стекол, используемых в качестве радиозащитных, величина теплоемкости характеризует скорость выравнивания температуры по толщине изделия и, как следствие, определяет термостойкость готового изделия.

Теплоемкость стекол в зависимости от их химического состава при температуре $50^\circ C$ изменяется в пределах $0.49\text{--}0.85$ кДж/кг·К (рис. 2, 3).

С увеличением количества R_2O от 17.5 до 27.5 мол. % при постоянном содержании V_2O_5 теплоемкость стекол экспоненциально повышается от 0.74 до 0.85 кДж/кг·К (рис. 2). Это связано со снижением степени полимеризации боросиликатного каркаса стекла за счет увеличения доли оксида-модификатора. Теплоемкость твердых стеклообразных полимеров обычно представляют аддитивной функцией двух составляющих, обусловленных решеточными колебаниями основного стеклообразующего каркаса и характеристическими колебаниями концевых связей и связей типа $Si-O-Me$ (где Me – ионы R^+). Решеточные колебания являются низкочастотными, акустическими, вносят основной вклад в теплоемкость твердых тел и зависят, главным образом, от массы стеклообразующего каркаса. Характеристические колебания концевых связей

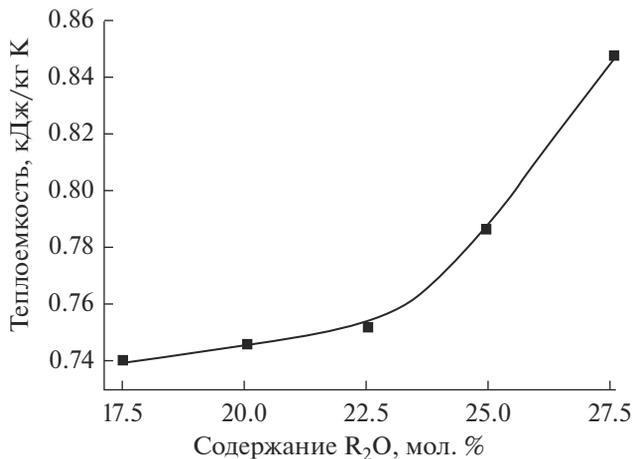


Рис. 2. Влияние R_2O на теплоемкость опытных стекол с постоянным содержанием оксида V_2O_3 .

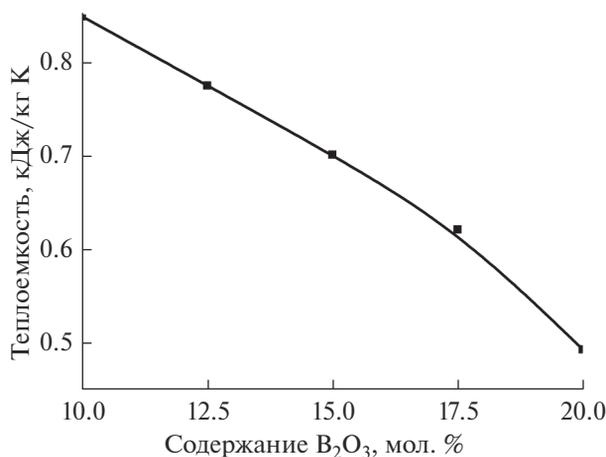


Рис. 3. Влияние V_2O_3 на теплоемкость опытных стекол при постоянном содержании SiO_2 .

$Si-O-Me$ проявляются в области более высоких частот и, следовательно, более высоких температур и определяются соотношением масс атомов основного стеклообразующего каркаса и катионов-модификаторов [12].

Увеличение количества V_2O_3 от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 3) при постоянном содержании SiO_2 обуславливает уменьшение теплоемкости стекол от 0.85 до 0.49 кДж/кг·К и, как следствие, повышение степени связности борокремнекислородного каркаса стекла.

Изучение теплоемкости дает возможность оценить степень полимеризации кремнекислородного каркаса, степень развитости структуры. Переход к более развитой трехмерной структуре сопровождается уменьшением теплоемкости стекол. Оптимальной по теплофизическим свойствам с точки зрения получения радиозащитных стекол является область составов, включающая 25.0–27.5 мол. % R_2O ; 10.0–15.0 мол. % V_2O_3 .

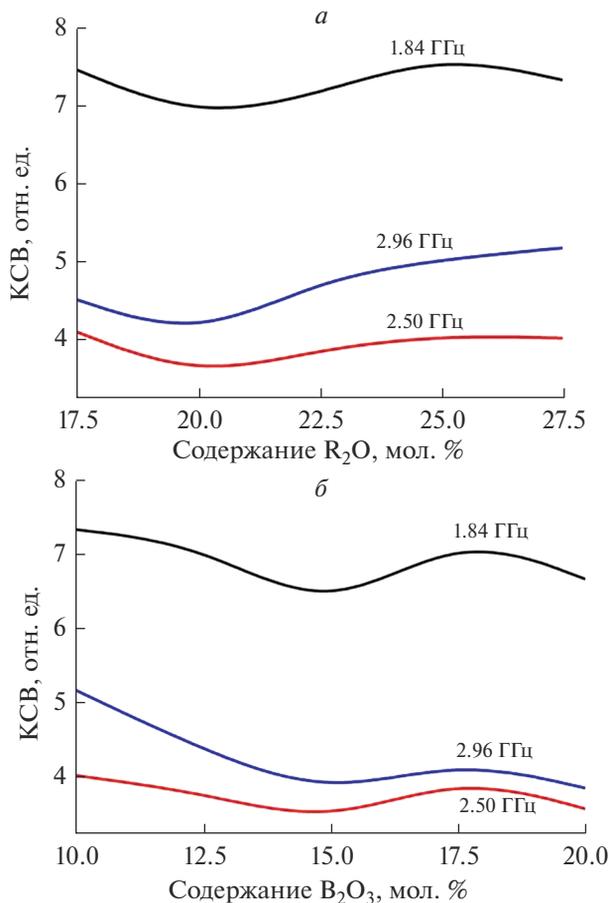


Рис. 4. Зависимость КСВ опытных стекол от содержания R_2O (а) и V_2O_3 (б).

Электрофизические свойства стекол (КСВ, показатель ослабления, тангенс угла диэлектрических потерь) позволяют оценить исследуемый материал с точки зрения его практического использования в СВЧ-диапазоне. КСВ характеризует отражательную способность электромагнитной волны: чем выше его значение, тем интенсивнее стекло отражает электромагнитное излучение СВЧ-диапазона. Установлено, что КСВ стекол изменяется в пределах 3.21–7.85 (рис. 4а, б).

Из рисунков видно, что максимальная величина КСВ наблюдается при частоте 1.84 ГГц. При этом изменение содержания R_2O , вводимого вместо SiO_2 , от 17.5 до 27.5 мол. % вызывает в целом рост исследуемого показателя от 3.51 до 7.65 дБ (рис. 4а). При содержании R_2O порядка 20.0 мол. %, на представленных зависимостях наблюдается минимум данного показателя.

Изменение содержания V_2O_3 , вводимого взамен R_2O , от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 4б) вызывает рост КСВ от 3.35 до 7.29 дБ. При содержании V_2O_3 , составляющем 15 мол. %, для всех представленных частот наблюдается минимум данного показателя.

Полученные данные определенным образом согласуются с результатами изучения плотности опытных стекол, что позволяет косвенно судить о взаимосвязи между зна-

чениями плотности стекла и коэффициента стоячей волны. Чем больше величина плотности стекла, тем выше значение КСВ. Знание плотности стекол, с одной стороны, позволяет оценить массу готового изделия, а с другой – степень постоянства плотности и химического состава стекол характеризует однородность стекла. Экспериментально установлено, что плотность стекол изменяется в пределах от 2442 до 2577 кг/м³. Определяющее влияние на данную величину оказывает содержание оксидов R₂O и B₂O₃. Как известно [9], с ростом доли оксидов щелочных металлов, плотность стекол увеличивается. Это связано с повышением плотности упаковки структурных элементов. С другой стороны, повышение количества оксида бора в составе стекол от 10.0 до 15.0 мол. % при постоянном содержании R₂O равном 17.5 мол. %, обуславливает изменение доли трех- и четырехкоординированного бора, которое определяется величиной отношения R₂O/B₂O₃. При R₂O/B₂O₃ равном 1.16, наблюдается максимум величины плотности. Отношение доли группировок [BO₃] и [BO₄] при указанном количестве оксидов щелочных металлов и бора составляет 1 : 1. Увеличение содержания B₂O₃ от 15.0 до 20.0 мол. % вызывает обратное явление – уменьшение плотности стекол за счет повышения в их структуре доли группировок [BO₃], которые, в противоположность тетраэдрам [BO₄], занимают больший мольный объем [9]. С ростом содержания B₂O₃ от 10.0 до 20.0 мол. % при постоянном количестве R₂O, равном 17.5 мол. %, проявляется максимальное значение плотности, равное 2577 кг/м³.

Для исследуемых составов стекол показатель ослабления электромагнитной волны СВЧ-диапазона изменяется от 0.69 до 3.21 дБ/мм. При этом, максимальная величина показателя ослабления наблюдается при частоте 2.50 ГГц (рис. 5а, б). Увеличение содержания R₂O, вводимого взамен SiO₂, от 17.5 до 27.5 мол. % вызывает изменение исследуемого показателя в пределах от 0.84 до 2.84 дБ/мм (рис. 5а). Показатель ослабления электромагнитного излучения стеклом в СВЧ-области зависит от величины диэлектрических потерь (потерь проводимости, релаксационных и деформационных) [13], которые определяются главным образом химическим составом стекла и его структурой. Влияние химического состава стекла на величину диэлектрических потерь подобно его влиянию на электропроводность: компоненты, увеличивающие электропроводность, повышают и диэлектрические потери в стекле. Поэтому стекла, содержащие оксиды щелочных металлов, характеризуются повышенными диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери связаны в основном с процессами установления поляризации, которая возникает в диэлектрике при воздействии электрического поля. Интенсивно протекающие процессы поляризации вызывают поглощение энергии электрического поля, когда частоты собственных колебаний ионов и электронов совпадают с частотой электрического поля. Различные виды поляризации, связанные с тепловым движением ионов и электронов, устанавливаются гораздо медленнее и являются в большинстве случаев основным источником диэлектрических потерь в широкой области радиотехнических частот [14, 15].

При содержании R₂O 20.0–22.5 мол. % (рис. 5а), на представленных зависимостях наблюдается максимум величины исследуемого показателя, а при 25.0–27.5 мол. % – минимум. Это связано с тем, что одним из источников релаксационных потерь в неорганических полупроводниках являются слабо связанные ионы щелочных металлов. Приложение электрического поля к исследуемому материалу вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего возникает электрический момент, что влияет на рост показателя ослабления.

Как видно из рис. 5б, при изменении содержания B₂O₃, вводимого взамен R₂O, от 10.0 до 20.0 мол. % наблюдается рост исследуемого показателя с 0.74 до 2.84 дБ/мм. При содержании B₂O₃, несколько превышающем 17.5 мол. %, проявляется минимум

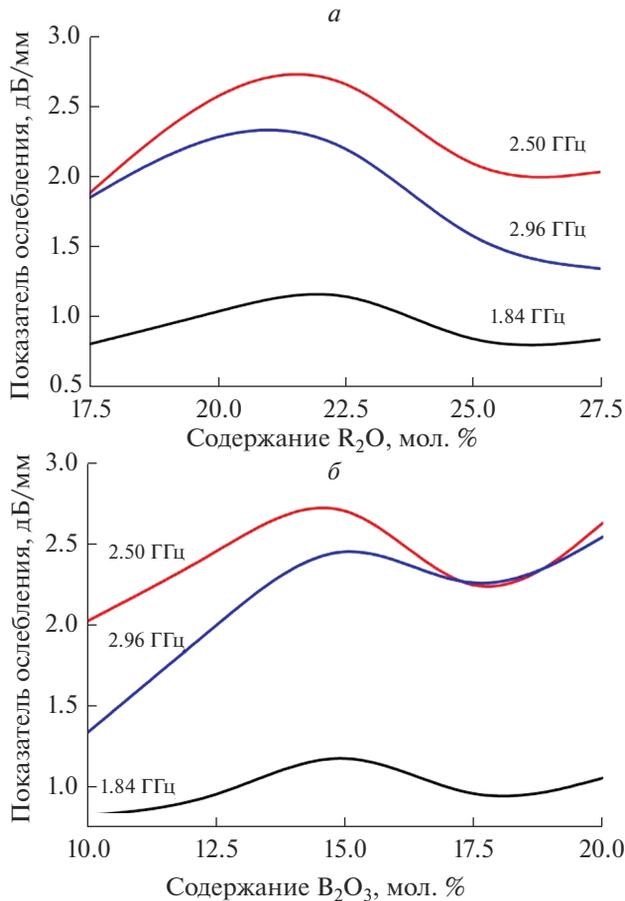


Рис. 5. Зависимость показателя ослабления опытных стекол от содержания R_2O (а) и V_2O_3 (б).

на представленных зависимостях, что согласуется с изменениями диэлектрических потерь стекол (рис. 6б).

Тангенс угла диэлектрических потерь опытных стекол изменяется от 0.1718 до 0.744. На рис. 6а, б представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от изменения содержания R_2O и V_2O_3 при различных частотах.

При изменении содержания R_2O от 17.5 до 22.5 мол. % (рис. 6а) тангенс угла диэлектрических потерь возрастает от 0.156 до 0.679, проходя через максимум при содержании R_2O порядка 20.0–22.5 мол. %. Максимальные значения данного показателя наблюдаются при частоте 2.50 ГГц. Стоит отметить, что с повышением частоты прилагаемого поля экстремумы на приведенных зависимостях становятся более выраженными.

С ростом содержания V_2O_3 от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 6б) тангенс угла диэлектрических потерь изменяется от 0.181 до 0.744. В случае повышения частоты электромагнитного поля от 1.84 до 2.50 ГГц наблюдается рост $\text{tg}\delta$. Дальнейшее увеличение частоты до 2.96 ГГц вызывает уменьшение исследуемого показателя. С ростом содержания V_2O_3 от 10.0 до 15.0 мол. % отмечено увеличение $\text{tg}\delta$, а изменение содержания данного оксида от 15.0 до 17.5 мол. % приводит к его уменьшению. Последующее повышение

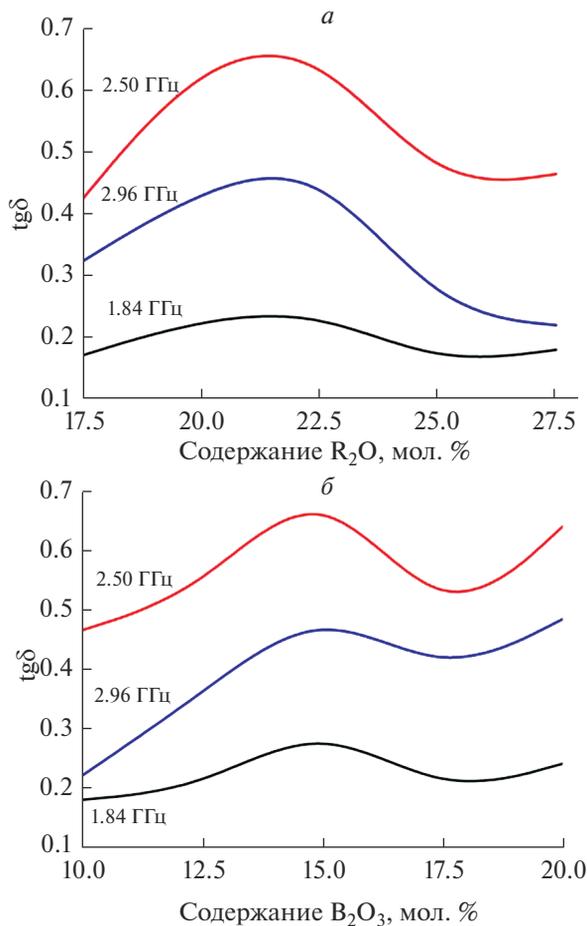


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стекол от содержания R_2O (а) и B_2O_3 (б) при различной частоте.

количества оксида бора до 20.0 мол. % вызывает рост данного показателя. Как и на ранее приведенной зависимости, повышение частоты прилагаемого поля делает экстремумы на данных зависимостях более выраженными.

Величина электрофизических характеристик стекол определяется не только химическим составом стекла, но и частотой прилагаемого электромагнитного поля. Частота прилагаемого электромагнитного поля оказывает противоположное влияние на показатель ослабления и КСВ опытных стекол. Так, максимальные значения показателя ослабления достигаются при частоте электромагнитного поля 2.50 ГГц, в то время как значение КСВ для аналогичной величины частоты минимально.

Результаты исследования показателя ослабления электромагнитного излучения опытными стеклами находят подтверждение в разрезе изучения их структуры методами инфракрасной (рис. 7) и рамановской спектроскопии (рис. 8).

Широкие интенсивные полосы поглощения на ИК спектрах (рис. 7) в области 900–1100 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$, которые

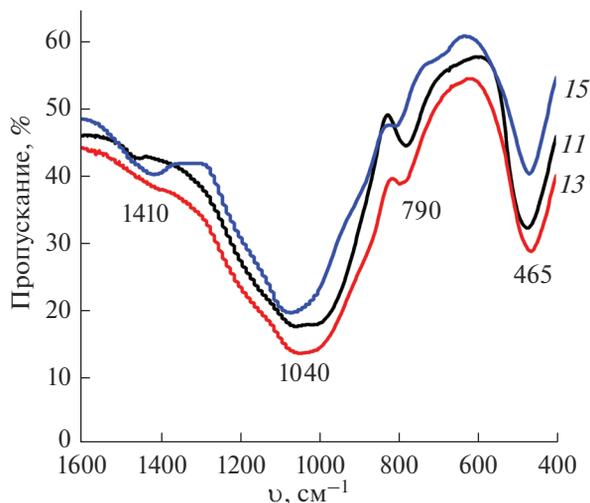


Рис. 7. ИК-спектры стекол при содержании B_2O_3 (мол. %): 10.0 (11); 15.0 (13); 20.0 (15). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

могут накладываться друг на друга [8, 16]. Положение максимумов полосы поглощения зависит от степени полимеризации указанных тетраэдров. Чем больше степень их связности друг с другом, тем в более высокочастотной области будет расположен основной максимум поглощения. Увеличение количества модификаторов в составе опытных стекол определяет долю немостиковых связей типа Si–O, что приводит к деполимеризации структурной сетки стекла.

Полосу поглощения в области $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$ связывают с образованием кольцевых структур из тетраэдров $[SiO_4]$ в решетке стекла [8, 17]. Полоса в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям тетраэдров $[SiO_4]$, а появление полосы поглощения в области 1400 см^{-1} указывает на появление трехкоординированного бора, что является закономерным.

В случае рамановской спектроскопии (рис. 8а–в), полосы рассеяния в высокочастотной области ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) отражают степень связности кремнекислородной составляющей структурного каркаса опытных стекол. Структура щелочных боросиликатных стекол представлена кремнекислородной и щелочноборатной составляющими.

Полоса при 1123 см^{-1} характеризует наличие кремнекислородных тетраэдров с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q4), а в области $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ – тетраэдров $[SiO_4]$, в котором присутствует 3 мостиковых атома кислорода (Q3). Это свидетельствует о том, что кремнекислородная составляющая характеризуется незначительным числом структурных разрывов, вызванных наличием в составе стекол оксидов щелочных металлов [18, 19].

На всех представленных зависимостях (рис. 8а–в) в области 790 см^{-1} присутствует полоса, отражающая наличие в структуре стекол мостиков типа $B^{IV}\text{--O--}B^{III}$, незначительная интенсивность которой характеризует малую их долю.

По-видимому, присутствие полосы в области 630 см^{-1} свидетельствует о наличии данбуритоподобных кольцевых структур, состоящих из двух силикатов Q4 и двух борокислородных тетраэдрических единиц $[BO_{4/2}]R^+$ [19]. Полоса при 480 см^{-1} отвечает

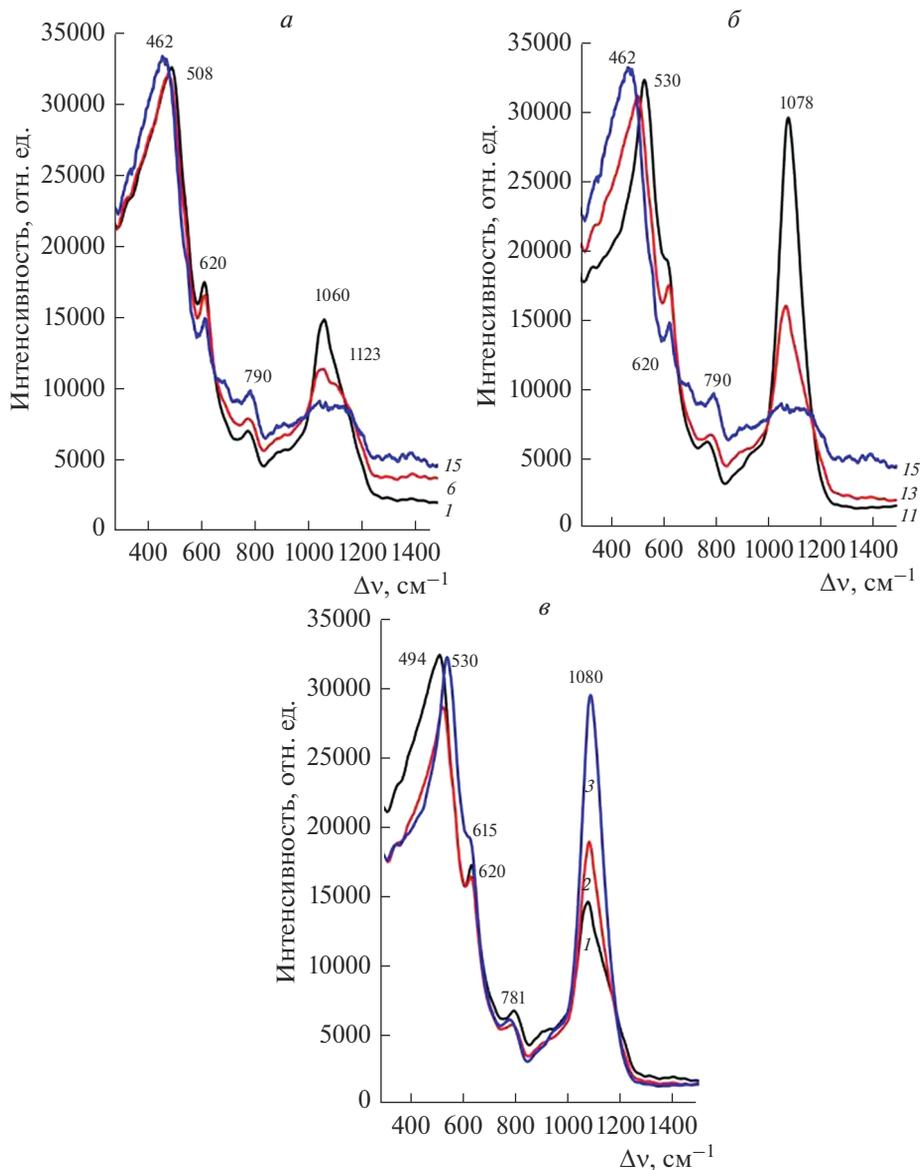


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния стекол: SiO₂ (мол. %): 62.5 (1), 67.5 (6), 72.5 (15) (а); B₂O₃ (мол. %): 10.0 (11), 15.0 (13), 20.0 (15) (б); R₂O (мол. %): 17.5 (1), 22.5 (4), 27.5 (11) (в). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

колебаниям мостиков В–О–В в плоскости, перпендикулярной к плоскости боросодержащего кольца [20].

Изучение рамановских спектров щелочных боратных стекол показало, что наиболее значимые изменения в спектрах наблюдаются в области низких (460–530 см⁻¹) и

высоких частот ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об изменении координационного состояния бора в структуре стекол и степени связности тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в качестве стекол, значительно ослабляющих электромагнитное излучение и максимально отвечающих предъявляемым к ним требованиям, могут быть использованы такие, которые в своем составе содержат (мол. %) R_2O 20.0–22.5, B_2O_3 10.0–12.5. Проведенные исследования физико-химических и электрофизических свойств стекол системы $\text{R}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как радиозащитные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марцуль В.Н., Капориков В.П., Головач А.М.* Экология и контроль состояния окружающей среды. Минск: БГТУ, 2009. 95 с.
2. *Слукин В.М.* Техногенные электромагнитные излучения как фактор экологии населенных пространств // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. 2010. № 4. С. 120–124.
3. *Резников Е.А., Ткаченко Ю.Л., Рязанцева А.В.* Безопасность жизнедеятельности. М.: МГИУ, 2006. 465 с.
4. *Рябокоть И.Ю.* Разработка элементов системы защиты от СВЧ излучений персонала радиотехнического комплекса с использованием радиопоглощающих материалов. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Севастополь, 1990. 24 с.
5. *Дяденко М.В., Любецкий Н.В., Карпович В.А., Петуховская А.Г.* Стекловидные материалы с различным комплексом электрофизических характеристик // Электронная техника. Серия 1, СВЧ-техника. 2018. Вып. 1(536). С. 52–59.
6. *Елизаров А.С.* Электрорадиоизмерения. Минск. Вышэйшая школа. 1986. 320 с.
7. *Папко Л.Ф., Кравчук А.П.* Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Минск. БГТУ. 2019. 100 с.
8. *Бобкова Н.М., Папко Л.Ф.* Химическая технология стекла и ситаллов. Минск. БГТУ. 2005. 196 с.
9. *Аппен А.А.* Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
10. *Кабардин О.Ф.* Физика: справочные материалы. М.: Просвещение, 1991. 367 с.
11. *Машкович В.П.* Защита от ионизирующих излучений. Минск: Энергоатомиздат., 1995. 440 с.
12. *Тугов И.И., Кострыкина Г.И.* Химия и физика полимеров. М. Химия. 1989. 432 с.
13. *Стевелс Дж.* Электрические свойства стекла. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1961. 89 с.
14. *Томилин В.И., Томилина Н.П., Бахтина В.А.* Физическое материаловедение: в 2 ч. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. Ч. 1: Пассивные диэлектрики. 280 с.
15. *Негоденко О.Н., Мирошниченко С.П.* Материалы электронной техники. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2006. Ч. 1. 66 с.
16. *El-Egil K.* Infrared studies of $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ glasses // Physica B. 2003. V. 325. P. 340–348.
17. *Balachandera L., Ramadevudub G., Shareefuddina Md., Sayannac R., Venudharc Y.C.* IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides // ScienceAsia. 2013. V. 39. P. 278–283.
18. *Konijnendijk W. L.* The structure of borosilicate glasses. Eindhoven. University of technology. 1975. 251 p.
19. *Manara D., Grandjean A., Neuville D.R.* Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 777–784.
20. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс: Уро РАН, 2009. 174 с.

ПАРООБРАЗОВАНИЕ Ti_3O_5 И V_2O_3 © 2021 г. С. И. Лопатин¹, С. М. Шугуров¹, З. Г. Тюрнина^{1, *}, Н. Г. Тюрнина¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: turnina.ng@isrcras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

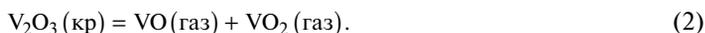
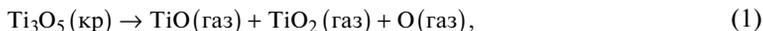
Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено парообразование Ti_3O_5 и V_2O_3 . Испарение проводили из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Установлено, что вышеперечисленные оксиды переходят в пар конгруэнтно с диссоциацией. Получены уравнения зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара от температуры в виде $\lg p = -A/T + B$.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды титана, ванадия

DOI: 10.31857/S0132665121010078

ВВЕДЕНИЕ

Парообразование оксидов титана и ванадия изучалось неоднократно [1, 2]. Установлено, что в системах $Ti-O$ и $V-O$ конгруэнтно испаряющимися являются соединения Ti_3O_5 [3–8] и V_2O_3 [9–14] соответственно, которые переходят в пар согласно уравнениям (1)–(2).



В [3–14] работы выполнены методом высокотемпературной масс-спектрометрии [15], позволяющей определять качественный и количественный состав пара. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над Ti_3O_5 и V_2O_3 от температуры получены в виде уравнений (3).

$$\lg p = -A/T + B. \quad (3)$$

Коэффициенты A и B в уравнении (3) определяют следующим способом. Для получения коэффициента A измеряют зависимость парциального давления от температуры в достаточно широком интервале температур. Согласно основному уравнению высокотемпературной масс-спектрометрии (4) [15] зависимость парциального давления можно заменить на зависимость произведения интенсивности ионного тока на температуру.

Для получения коэффициента B необходимо измерить парциальные давления соответствующих молекулярных форм пара при различных температурах. Измерение парциальных давлений в высокотемпературной масс-спектрометрии производится двумя

способами: методом полного изотермического испарения и методом сравнения ионных токов по уравнениям (5) и (6) соответственно.

$$p_i = b \frac{\sum I_{ij} T}{\sigma_{ij}}, \quad (4)$$

$$p_i = \frac{q_i}{s\tau L} \left(\frac{2\pi RT}{M_i} \right)^{0.5}, \quad (5)$$

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s a_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i a_i}. \quad (6)$$

Здесь p_i – парциальное давление i -го компонента в газовой фазе; I_{ij} – величина ионного тока, возникающего при ионизации компонента газовой фазы i с образованием иона j ; T – абсолютная температура; b – константа чувствительности прибора; σ_i – сечение ионизации молекулы i ; q_i – масса испарившегося вещества с поверхности площадью s за время τ (в случае использования эффузионной камеры Кнудсена – через эффузионное отверстие площадью s с коэффициентом Клаузинга L); M_i – молекулярная масса компонента i в паре; R – газовая постоянная; γ – коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, пропорциональный $1/\sqrt{M}$; a – коэффициент, учитывающий изотопный состав. Индексы i и s относятся к изучаемому соединению и стандарту соответственно.

При определении парциального давления методом полного изотермического испарения необходимо знать массу вещества, перешедшего в пар в виде молекул i -го сорта. Этот метод используют в случае мономолекулярного состава пара, когда величину q измеряют по потере веса. В том случае, когда в паре присутствуют несколько сортов молекул, как правило, используют метод сравнения ионных токов. В качестве стандартов давления используются кадмий, серебро или золото, рекомендованные ИЮПАК [16, 17]. Следует особо отметить тот факт, что в уравнение (6) входит отношение величин сечений ионизации σ_s/σ_i . Величины сечений ионизации атомов представлены в [18]. Для многоатомных молекул значения сечений ионизации, как правило, вычисляют по методу аддитивности [15]. При этом с ростом числа атомов в молекуле величина сечения ионизации увеличивается. В том случае, когда число атомов в молекуле равно пяти и более, вводится поправочный коэффициент 0.7 [19].

Определение абсолютного значения сечения ионизации для сложных молекул – особая и достаточно сложная задача. В работе [20] убедительно показано, что сечения ионизации в ряду $M-MO-MO_2$ не увеличиваются, а уменьшаются. Как правило, отношение $\sigma(MO)/\sigma(M) = 0.65 \pm 0.10$, а $\sigma(MO_2)/\sigma(MO) = 0.50 \pm 0.25$. Работоспособность рекомендаций, изложенных в [20], убедительно показана в работах [8, 21].

Цель работы – экспериментальное получение уравнений зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над Ti_3O_5 и V_2O_3 от температуры с учетом рекомендаций [8, 20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии [15], представляющей собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы, на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 25 В. Образцы испаряли из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Нагревание камеры с образцом производили электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале температур 1500–2500 К. Для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра измеряли их энергии появления методом исчезающего ион-

ного тока. В качестве стандарта энергий использовали золото с энергией ионизации 9.226 эВ [22]. Использованное оборудование и методики измерений подробно описаны в работах [23–25].

Парообразование Ti_3O_5 . В масс-спектре пара над Ti_3O_5 в температурном интервале 2300–2500 К были зарегистрированы ионы Ti^+ , TiO^+ и TiO_2^+ в соотношении 3 : 100 : 32. Измеренные величины энергий появления ионов масс-спектра пара составили (± 0.3 эВ): 15.0 (Ti^+), 7.0 (TiO^+) и 10.3 (TiO_2^+). Энергия появления TiO_2^+ в пределах погрешности измерений совпала с величиной энергии ионизации молекул TiO_2 [22], что свидетельствует о том, что этот ион является продуктом прямой ионизации TiO_2 . Энергия появления иона Ti^+ гораздо выше энергии ионизации атомарного титана (6.92 эВ [22]). Этот ион является продуктом диссоциативной ионизации оксидов титана. На кривой эффективности ионизации TiO^+ в районе 14.5 эВ наблюдался перелом, свидетельствующий о том, что ионы TiO^+ имеют двойное происхождение. Они образуются в результате как прямой ионизации молекул TiO , так и диссоциативной ионизации TiO_2 . Для расшифровки масс-спектра и определения соотношения интенсивностей молекулярных ионов $TiO^+ : TiO_2^+$ величины ионных токов измеряли при ионизирующем напряжении, превышающем энергии ионизации TiO и TiO_2 на 3 эВ. В этом случае процессы диссоциативной ионизации полностью подавлены. Соотношение интенсивностей $TiO^+ : TiO_2^+$, равное 100 : 15, в дальнейшем было использовано при определении парциальных давлений молекулярных форм пара.

Парциальные давления оксидов титана над Ti_3O_5 были определены методом полного изотермического испарения по уравнению (5). Для определения доли навески, испарившейся в виде TiO и TiO_2 , площади, полученные в результате определения зависимости интенсивностей ионных токов TiO^+ и TiO_2^+ от времени испарения при постоянной температуре, были нормированы на отношение величин $\sigma(TiO_2)/\sigma(TiO)$ и $\gamma(TiO_2)/\gamma(TiO)$. Отношение величин $\sigma(TiO_2)/\sigma(TiO)$, согласно рекомендациям [20], составило 0.5. Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных токов TiO^+ и TiO_2^+ и абсолютных величин парциальных давлений TiO и TiO_2 позволило получить уравнения (7) и (8) зависимости парциальных давлений оксидов титана над Ti_3O_5 в температурном интервале 2300–2500 К.

$$\lg p(TiO, \text{Па}) = -\frac{25450 \pm 520}{T} + (11.74 \pm 0.15), \quad (7)$$

$$\lg p(TiO_2, \text{Па}) = -\frac{25120 \pm 674}{T} + (10.81 \pm 0.22). \quad (8)$$

Парообразование V_2O_3 . В масс-спектре пара над V_2O_3 в температурном интервале 1845–2069 К были зафиксированы пики ионов VO^+ и VO_2^+ в соотношении 100 : 33. Измеренные величины энергий появления ионов составили (± 0.3 эВ): 6.5 (VO^+) и 10.5 (VO_2^+). Оба иона являются продуктами прямой ионизации молекул VO и VO_2 соответственно, поскольку их энергии появления в пределах погрешности измерений совпадают с величинами энергий ионизации [22]. Парциальные давления оксидов ванадия над V_2O_3 были определены методом полного изотермического испарения по уравнению (5). Для определения доли навески, испарившейся в виде VO и VO_2 , использовали величину отношения величин $\sigma(VO_2)/\sigma(VO)$, равную, согласно рекомендациям [20], 0.33. Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных то-

ков VO^+ и VO_2^+ и абсолютных величин парциальных давлений VO и VO_2 позволило получить уравнения (9) и (10) зависимости парциальных давлений оксидов ванадия над V_2O_3 в температурном интервале 1845–2069 К.

$$\lg p(VO, \text{Па}) = -\frac{33842 \pm 1138}{T} + (17.34 \pm 0.98), \quad (9)$$

$$\lg p(VO_2, \text{Па}) = -\frac{35665 \pm 1137}{T} + (18.34 \pm 0.68). \quad (10)$$

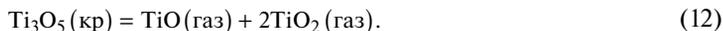
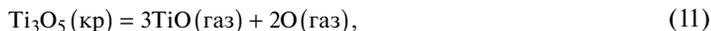
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения достоверных данных, связанных с изучением парообразования оксидных систем, желательно получать экспериментальные данные при нейтральных условиях испарения. Для этого используют эффузионные камеры, изготовленные из платины или иридия. К сожалению, платина имеет температурные ограничения. При температуре выше 1800 К платина размягчается, что приводит к деформации эффузионных камер. Иридиевые камеры можно было бы использовать вплоть до температур порядка 2300 К, но иридий не технологичен и практически не поддается обработке. При исследовании парообразования оксидных систем, переходящих в паре при температурах выше 1800 К, используют эффузионные камеры, изготовленные из молибдена или вольфрама. Молибден или вольфрам обладают слабо восстановительными свойствами и взаимодействуют с оксидами. При этом происходит частичное восстановление изучаемого оксида, а в паровой фазе присутствуют оксиды молибдена или вольфрама.

Степень восстанавливающего действия вольфрама на качественные и количественные характеристики парообразования можно проследить, анализируя результаты проведенных нами экспериментов. Удобнее всего это сделать на примере изучения перехода в пар V_2O_3 . По данным работ [9–14] V_2O_3 переходит в пар конгруэнтно согласно уравнению (2). При этом парциальные давления VO и VO_2 должны быть равны. Расчеты парциальных давлений этих оксидов с помощью уравнений (9) и (10) показали, что в пределах погрешности измерений в температурном интервале 1845–2069 К соотношение $p(VO) : p(VO_2)$ равно единице и несколько увеличивается с ростом температуры. Этот факт свидетельствует о том, что, во-первых, парообразование V_2O_3 действительно протекает согласно реакции (2). Во-вторых, восстанавливающее действие вольфрамовой камеры минимально. Суммарная интенсивность ионных токов WO_3^+ и WO_2^+ не превышает 1–3% от интенсивностей VO^+ или VO_2^+ . При высоких температурах, порядка 2000 К и выше, газообразные оксиды вольфрама WO_3 и WO_2 , образующиеся при взаимодействии оксидов с материалом камеры, становятся термически неустойчивыми. При более низких температурах порядка 1700–1800 К восстанавливающее действие вольфрама значительно влияет на получаемые результаты. При испарении SiO_2 из вольфрамовой камеры парциальное давление SiO увеличивается по сравнению с испарением в нейтральных условиях [26, 27]. Парциальные давления WO_3 и WO_2 при этом сравнимы с парциальным давлением SiO . Нами подтверждена величина соотношения сечений ионизации $\sigma(VO_2)/\sigma(VO)$, равная 0.33. В работе [14] величины сечений ионизации VO и VO_2 вычисляли по методу аддитивности. При этом отношение парциальных давлений $p(VO) : p(VO_2)$ было равно 3.3, что не соответствует уравнению (2).

В работах [4] и [7] одни и те же авторы, утверждая, что Ti_3O_5 испаряется конгруэнтно, приводят разные уравнения реакций. В частности, в работе [4] предполагается, что

процесс испарения протекает согласно уравнению (11), а в работе [7] – согласно уравнению (12).



По нашим данным, процесс испарения Ti_3O_5 конгруэнтен, и суммарно описывается уравнением (1). Соотношение парциальных давлений TiO и TiO_2 в температурном интервале 2300–2400 К находится в интервале 1.52–1.57.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено парообразование Ti_3O_5 и V_2O_3 . Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена. В достаточно широком интервале температур эти оксиды переходят в пар конгруэнтно с диссоциацией. Методом полного изотермического испарения определены парциальные давления молекулярных форм пара над изученными оксидами. При этом соотношение сечений ионизации оксидов было взято из надежных литературных источников, в которых эти величины были определены экспериментально. Получены уравнения зависимости парциальных давлений от температуры. Показано, что при определении парциальных давлений молекулярных форм пара вычисление сечений ионизации оксидов не подчиняется правилу аддитивности. При исследовании процессов парообразования оксидных систем, характеризующихся сложным составом пара, следует придерживаться рекомендаций, изложенных в работе [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
2. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
3. Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 1. Vaporization characteristics of the crystalline phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461–2465.
4. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. Dissociation energy of TiO (g) and the high-temperature vaporization of the titanium oxides. 2. Trititanium pentoxide // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2465–2473.
5. Gilles P.W., Fransen H.F., Duane Stone G., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 3. Vaporization characteristics of the liquid phase // J. Chem. Phys. 1967. V. 48. № 5. P. 1938–1941.
6. Gilles P.W., Hampson P.J., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 5 // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 2. P. 989–992.
7. Hampson P.J., Gilles P.W. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 7. Mass spectrometry and dissociation energies of TiO (g) and TiO_2 (g) // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3708–3711.
8. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A. High-temperature mass spectrometric determinations of relative ionization cross-sections of TiO , TiO_2 , VO , VO_2 , YO , HfO and GeO molecules // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2013. V. 27. Is. 21. P. 2338–2342.
9. Щукарев С.А., Семенов Г.А., Францева К.Е. Масс-спектрометрическое изучение сублимации некоторых оксидов ванадия и ниобия // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 11. С. 2638–2640.
10. Францева К.Е., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование сублимации некоторых оксидов ванадия // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 1. С. 55–59.
11. Farber M., Uy O.M., Srivastava R.D. Effusion mass spectrometric determination of the heats of formation of the gaseous molecules V_4O_{10} , V_4O_8 , VO_2 and VO // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5312–5315.
12. Banchorndhevakul W., Matsui T., Naito K. Vaporization study on V_2O_3 and two-phase mixture of V_2O_3 and VO by mass spectrometric method // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. № 1. P. 301–306.
13. Gunina A.O., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Gaseous vanadium molybdate and tungstates: thermodynamic properties and structures // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 4918–4924.
14. Wang H., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuituzova M.E., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_3 and vanadium-containing slags // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. V. 24. Is. 16. P. 2420–2430.

15. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95–102.
16. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of cadmium and silver // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 397–431.
17. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of gold // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371–394.
18. *Mann J.B.* Ionization cross section of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646–1651.
19. *Guido M., Gigli G.* Mass spectrometric study of the gaseous praseodymium cyanide molecule // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 2. P. 122–125.
20. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683–737.
21. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Vasil'eva E.A.* Evaluation of relative electron ionization cross-sections for some oxides and oxyacid salts // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. Is. 19. P. 1559–1564.
22. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
23. *Sevastyanov V. G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T.* Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine $Nd_2Hf_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 26. P. 4636–4644.
24. *Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M.* Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the Yb_2O_3 – ZrO_2 system at high temperatures // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2014. V. 28. Is. 1. P. 109–114.
25. *Lopatin S.I., Shugurov S.M.* Thermodynamic properties of Lu_2O_3 – ZrO_2 solid solutions by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 56. № 5. P. 85–88.
26. *Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В.* Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO – SiO_2 // Докл. Академии Наук. 2004. Т. 399. № 1. С. 82–84.
27. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al_2O_3 – SiO_2 при высоких температурах // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441.

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

© 2021 г. Ю. А. Аликина^{1, *}, Т. А. Калашникова¹, О. Ю. Голубева^{1, 2}

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

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

В гидротермальных условиях синтезированы гидросиликаты группы каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) со сферической, нанотрубчатой и пластинчатой формой частиц. Исследованы морфология и размер частиц, пористо-текстурные характеристики с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, а также сорбционная способность образцов по отношению к катионным и анионным красителям на примерах метиленового голубого и кармуазина. Проведен сравнительный анализ характеристик образцов синтетических алюмосиликатов и их природных аналогов — нанотрубчатого галлуазита и каолинита с пластинчатой формой частиц. Показано, что изученные алюмосиликаты подгруппы каолинита различной морфологии могут значительно различаться по пористости (диаметр и объем пор) и величине удельной поверхности (от 11 м²/г для пластинчатых до 470 м²/г для сферических частиц). Установлено, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц ($d_{\text{ср}} = 300$ нм) является эффективным универсальным сорбентом разнозаряженных ионов из водных растворов, по своим характеристикам превосходящим как природные структурные аналоги, так и синтетические алюмосиликаты другой морфологии.

Ключевые слова: алюмосиликаты, гидросиликаты, гидротермальный синтез, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, сорбционные свойства, метиленовый голубой, кармуазин

DOI: 10.31857/S0132665121010029

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающие масштабы производства и повышение требований к качеству воды стимулируют поиск все более эффективных методов удаления загрязнений из природных и сточных вод. К типичным вредным и опасным загрязняющим агентам относятся разнообразные органические вещества, твердые частицы, ионы тяжелых металлов и различные красители, по отношению к которым многие традиционные методы очистки оказываются не эффективны [1–3]. Адсорбция является всемирно признанным методом очистки загрязненной воды благодаря высокой эффективности и широкой применимости. Ряд адсорбентов, например активированный уголь, смолы, мезопористый гибридный ксерогель, глины, полимерные композиты были исследованы для удаления водорастворимых органических красителей, таких

как метиленовый синий, родамин, метиловый фиолетовый и др. [4–9]. Широко используемые для очистки бытовых и сточных вод адсорбенты, такие как активированный уголь и смолы, характеризуются относительно низкой адсорбционной способностью, высокой стоимостью регенерации и загрязнением сорбционных колонн. Поиск лучших альтернативных адсорбентов в настоящее время продолжается.

В последние несколько десятилетий активно развиваются направления, связанные с получением новых материалов с использованием природоподобных технологий. К таким технологиям можно отнести и направленный гидротермальный синтез, позволяющий осуществлять получение различных наноматериалов с заданными характеристиками, такими как морфология, химический состав, размеры частиц, свойства поверхности и характеристики порового пространства [10–12]. Синтез пористых аломосиликатов в условиях направленного гидротермального синтеза открывает возможности для разработки нового поколения адсорбентов с высокой эффективностью и производительностью.

Пористые гидроалюмосиликаты, в частности, относящиеся к группе каолинита, давно вызывают широкий интерес среди исследователей. Минералы данной группы характеризуются двухэтажным строением, содержащим слои, сформированные октаэдрическими и тетраэдрическими сетками. Такие гидроалюмосиликаты имеют формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0$ (характерно для каолинита, накрита и диккита) и $n = 2$ (характерно для гидратированных разновидностей галлуазита) [13]. Особый интерес к минералам подгруппы каолинита вызван большим разнообразием морфологий частиц – трубки, сферы, волокна, цилиндры и др. [14]. Для частиц каолинита наиболее характерной является пластинчатая морфология, хотя в некоторых случаях возможно и образование сферических частиц [13]. Эти минералы, имея близкий химический состав, могут значительно отличаться по свойствам. В [15] было показано, что галлуазит имеет большую сорбционную способность по отношению к катионным (родамин), так и анионным красителям (хромазуrol) по сравнению с каолинитом. Связано это, по-видимому, с особенностями морфологии, и с тем, что нанотрубки галлуазита имеют разный состав на внешней и внутренней поверхностях слоя – отрицательно заряженный SiO_2 и положительно заряженный $\text{Al}(\text{OH})_3$ (по мнению авторов [14]), что позволяет ему эффективно сорбировать разнозаряженные ионы.

До настоящего времени недостаточное внимание уделено влиянию морфологии частиц подгруппы каолинита на формирование адсорбционных и текстурных свойств. Использование направленного гидротермального синтеза позволяет получить гидроалюмосиликаты подгруппы каолинита с определенной морфологией и изучить их свойства, прежде всего, сорбционные на примере катионных и анионных красителей – метиленового голубого (МГ) и кармуазина (К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Образцы синтезировали в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с тefлоновыми и платиновыми тиглями объемом 40 и 60 мл соответственно, коэффициент заполнения 0.8. Синтез проводили в водной среде с использованием в качестве исходных реагентов высушенных гидрогелей соответствующего состава. Исходные гели готовили с использованием тетраэтоксисилана ТЕОС ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, “ос. ч.”), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), HNO_3 (“х. ч.” 65 мас. %), NH_4OH (“ос. ч.”) и этилового спирта. Полученные гели сушили при температуре 100°C в течение 24 ч, а затем прокаливали при 550°C в течение 2 ч. Гидротермальную обработку гелей проводили при температурах от 200 до 350°C , продолжительность синтеза составляла 24–96 ч. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 12 ч.

Морфологию, удельную поверхность и сорбционные характеристики синтезированных образцов сравнивали с образцами природного каолина (НеваРеактив, КБЕ-2) и трубчатого галлуазита (Halloysite nanoclay, Sigma-Aldrich, Product of Applied Minerals, USA).

Сорбция красителей. Для изучения адсорбционных свойств синтезированных образцов были использованы реактивы – метиленовый голубой $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (“х. ч.” ЗАО “Вектон”), активированный уголь (марка DARCO®, Fluka, $M = 12.01$ г/моль, “ч. д. а.”) и кармуазин $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$. Для проведения исследования 20 мг образца диспергировали в водном растворе красителя с концентрацией 0.1 г/л. Эксперименты проводили при перемешивании с регулярным забором проб в течение 120 мин, что соответствовало моменту установления равновесия. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию красителей в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений.

Концентрацию красителей определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 245 нм (для МГ) и 515 нм (для К).

Емкость сорбента, мг/г (количество адсорбированного вещества) определяли по формуле (1):

$$X = \frac{(C_n - C_k)V_{p-ра}}{m_{адс}}, \quad (1)$$

где C_n – начальная концентрация раствора красителя, г/л; C_k – конечная концентрация после сорбции, г/л; $V_{p-ра}$ – объем раствора красителя, л; $m_{адс}$ – масса навески сорбента, г.

Раствор красителя начальной концентрации готовили весовым методом. Концентрацию рассчитывали по формуле (2):

$$C_0 = \frac{1000q}{V}, \quad (2)$$

где q – навеска красителя, г; V – объем раствора (деионизированной воды), л.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), $CuK\alpha$ -излучение, режим работы – режим работы 40 кВ, 40 мА, позиционно-чувствительный детектор Vantec-1, θ – θ геометрия, диапазон измерений $2\theta = 5^\circ$ – 70° (шаг $2\theta = 0.0224^\circ$).

Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию исследовали при температуре 300°C в течение 12 ч. Для определения удельной поверхности использовали метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Тейлора). Распределение пор по размерам определяли по методу БДХ (Баррета–Джойнера–Халенды) для десорбционной ветви изотермы. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения NOVWin-2.1.

Морфологию частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования методом СЭМ проводили с использованием прибора Carl Zeiss Merlin с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики GEMINI-II и безмасляной вакуумной системой. Используемые токи пучка – 2 нА, ускоряющее напряжение – 21 кВ. Порошки помещали непосредственно на проводящий углеродный скотч без дополнительной обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сравнение с природными формами характеристических пиков синтезированных образцов на дифрактограмме (рис. 1) подтверждает образование алюмосиликатов подгруппы каолинита.

Анализ данных электронной микроскопии (рис. 2) и данных рентгенофазового анализа позволяет сделать выводы об условиях формирования алюмосиликатов группы каолинита определенной морфологии. При гидротермальной обработке в диапазоне температур ниже 200°C происходит образование аморфного соединения (рис. 1а).

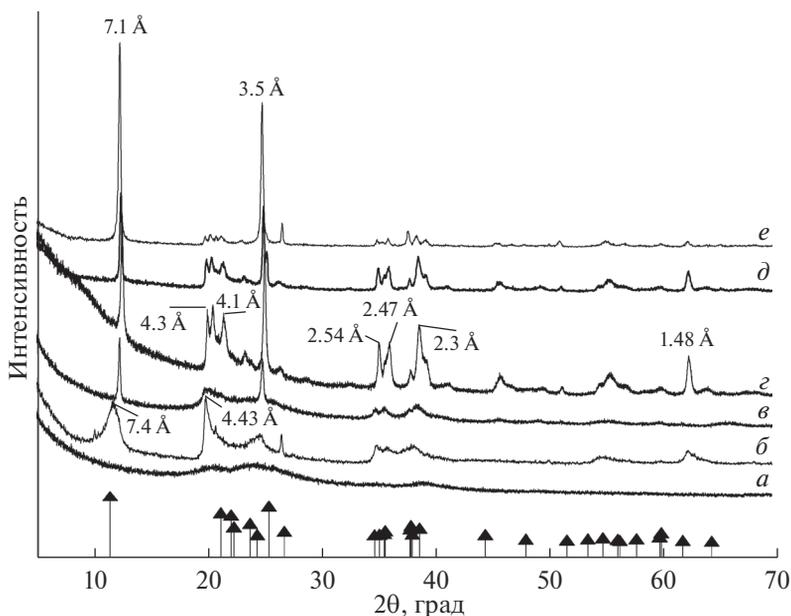


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при различных условиях синтеза: аморфное соединение (*a*), природный галлуазит (*б*), сферический алюмосиликат (*в*), трубчатый алюмосиликат (*г*), пластинчатый алюмосиликат (*д*), природный каолинит; штрих-диаграмма – природный каолинит (*е*).

Низкотемпературная обработка при температуре от 200 до 220°C способствует образованию сферических частиц со средним диаметром 300 нм по данным СЭМ (рис. 2*а*).

При более высокотемпературной обработке в диапазоне температур 300–350°C могут быть получены образцы каолинита с трубчатой (средний размер 1500 нм в длину и 300 нм по внешнему диаметру) и пластинчатой морфологией частиц (со средней длиной 1200 нм и толщиной 200 нм) (рис. 1*г*, *д*; 2*б*, *в*). В диапазоне температур 300–350°C получены образцы со смешанной морфологией, однако повышение температуры делает пластинчатую морфологию частиц преобладающей. Сравнение микрофотографий синтезированных образцов с трубчатой морфологией и образцов природного галлуазита свидетельствует о сходстве морфологий и размеров частиц.

На рис. 3 представлены результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота. Для образцов с нанотрубчатой (как для природных, так и для синтетических), так и с пластинчатой морфологиями характерны похожие формы петель гистерезиса, которые можно отнести к 4 типу изотерм по классификации IUPAC (рис. 3*а*, *в*, *г*), что свидетельствует о наличии как микро- так и мезопор. Петлю гистерезиса можно отнести к типу *H3*. Принято считать, что данный тип изотерм свидетельствует о наличии агрегатов пластинчатых частиц, формирующих щелевидные поры. Форма петли гистерезиса синтезированного алюмосиликата со сферической морфологией частиц резко отличается по форме от образцов с другой морфологией (рис. 3*б*). Эту петлю можно отнести и к 4 типу изотерм, петля гистерезиса характерна для типа *H2*. Полагают, что тип *H2* свидетельствует о мезопористых структурах с различной формой пор. В табл. 1 приведены значения удельной поверхности, объем и диаметр пор изученных образцов.

Как следует из данных табл. 1, образец со сферической морфологией частиц по величине удельной поверхности существенно отличается от остальных образцов. Она

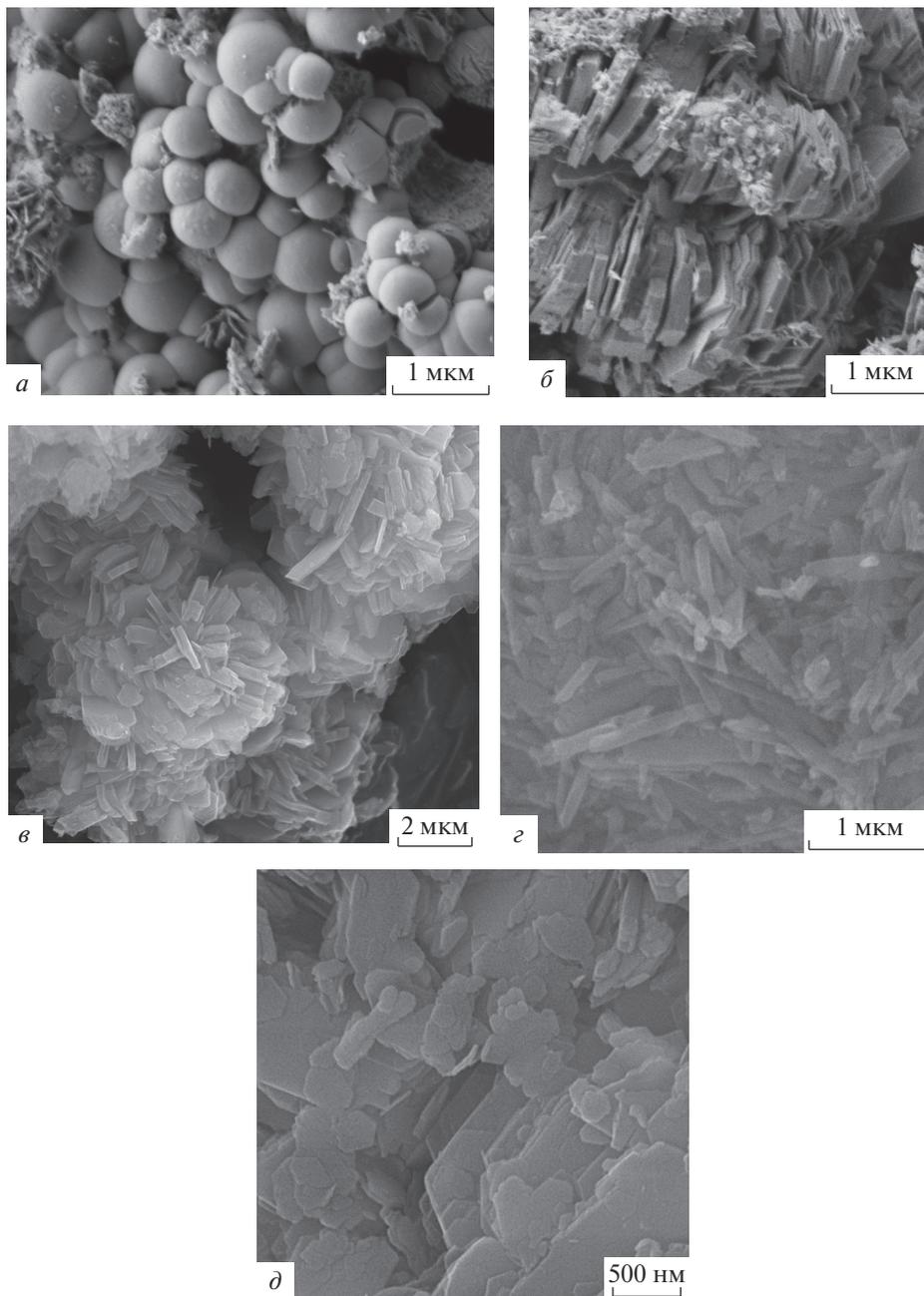


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов: сферической морфологии (а), пластинчатой морфологии (б), трубчатой морфологии (в), природного галлузита (г), природного каолинита (д).

составляет $470 \text{ м}^2/\text{г}$, что почти в десять раз превышает величину удельной поверхности для природного нанотрубчатого галлузита ($41 \text{ м}^2/\text{г}$), и примерно в 40 раз превышает эту величину для природного каолинита ($11.4 \text{ м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность исследованных образцов синтетических алюмосиликатов с другой морфологией не столь ве-

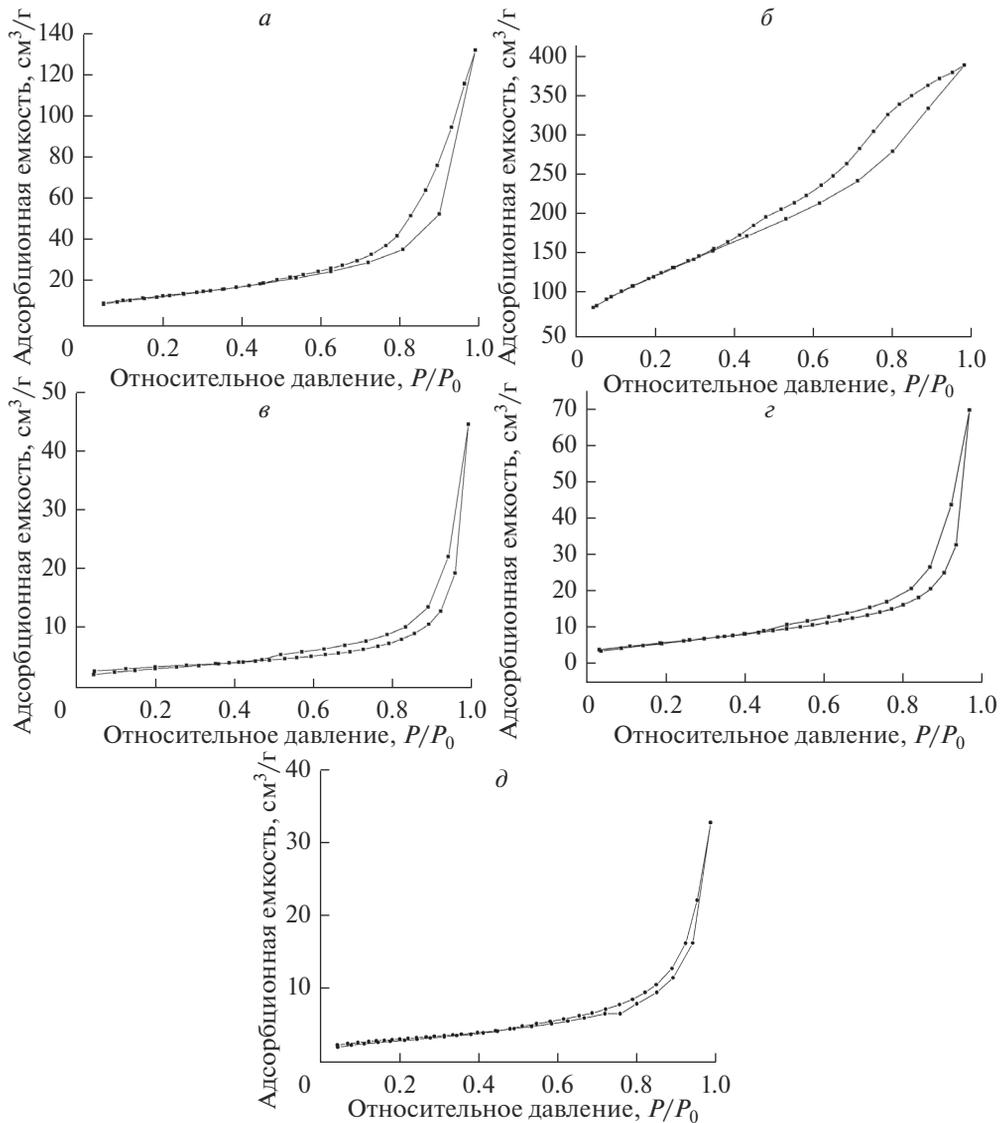


Рис. 3. Изотермы сорбции/десорбции азота образцами: природного галлуазита (*а*), синтетического образца со сферической морфологией частиц (*б*), синтетического образца с трубчатой морфологией частиц (*в*), синтетического образца с пластинчатой морфологией частиц (*г*), природного каолинита (*д*).

лика, и находится в диапазоне между значениями удельной поверхности, характерными для природных галлуазита и каолинита. Для образцов алюмосиликатов со сферической морфологией характерны и наибольшие значения объема пор, средний диаметр пор находится в том же диапазоне, что и для остальных образцов (3.5–4 нм). Исключением является только образец природного галлуазита, средний размер пор которого составляет 11 нм.

На рис. 4 приведены результаты исследования сорбционной емкости образцов, и сравнение сорбционной способности исследуемых образцов с активированным углем. Как видно из результатов, приведенных на рис. 4а, сорбционная емкость природного

Таблица 1. Текстурные и сорбционные характеристики изученных образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{ср. пор}$, нм	C, мг/г*	
				МГ	К
Природный галлуазит	41	0.20	11.03	40.5	8
Природный каолинит	11.44	0.05	4.03	15	6.5
Сферический алюмосиликат	470	0.52	3.50	100	100
Трубчатый алюмосиликат	12.46	0.09	4.00	19	8
Пластинчатый алюмосиликат	21.10	0.11	4.00	8.5	6.7

$S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, $V_{пор}$ – объем пор, $D_{ср. пор}$ – средний диаметр пор, C – сорбционная емкость образца (* – в таблице указана величина, полученная через 2 ч после начала сорбции).

галлуазита по отношению к катионному красителю МГ составляет 40.5 мг/г. Сорбционная способность образцов со сферической морфологией в 2.5 раза превышает такую для природной формы галлуазита, и сопоставима со значениями, характерными для активированного угля (100 мг/г). Для образца активированного угля достижение сорбционного равновесия наступает только через 2 ч непрерывного перемешивания, образец алюмосиликата со сферической формой частиц полностью поглощает краситель всего за 30 мин. Величины сорбционной емкости по отношению к МГ для образцов с трубчатой и пластинчатой морфологией частиц намного ниже по сравнению с остальными (составляют 19 и 8.5 мг/г соответственно), что близко к значению сорбционной емкости природного каолинита (15 мг/г). На рис. 4б представлены изотермы сорбции анионного красителя кармуазина. Образцы активированного угля и алюмосиликата со сферической морфологией показывают высокие значения сорбционной емкости по отношению к катионному красителю (100 мг/г), в то время как сорбционная емкость природного галлуазита значительно снизилась (до 8 мг/г). Образцы с пластинчатой и трубчатой морфологией частиц, и образец природного каолинита показали невысокие значения сорбционной емкости по отношению к кармуазину – 6.7 и 6.5 мг/г соответственно. Это говорит о практически полном отсутствии поглощения красителя. Резкое снижение сорбционной емкости у образцов по отношению к анионному красителю может быть объяснено зарядом их поверхности. Для алюмосиликатов характерен отрицательный заряд поверхности в исследуемых диапазонах значений рН. Адсорбция анионного красителя является неэффективной.

Сорбционная емкость природного нанотрубчатого галлуазита, и синтетического образца алюмосиликата с нанотрубчатой морфологией по отношению к кармуазину, находится на очень низком уровне (менее 8 мг/г). В ряде работ (например, [14–16]) предполагалось, что особенности структуры нанотрубчатого галлуазита, а именно – наличие отрицательного заряда на внешней поверхности трубки и положительного – на внутренней, позволят эффективно сорбировать разно-заряженные ионы. Из представленных результатов видно, что данное предположение не всегда соответствует действительности. Нанотрубчатый галлуазит может достаточно эффективно сорбировать из растворов только положительно-заряженные ионы, сорбция же отрицательно-заряженных катионов проходит неэффективно. Похожий результат был получен в работе [17], где исследовали процесс адсорбции отрицательно-заряженных ионов противоопухолевого препарата 5-фторурацила в растворах пористыми алюмосиликатами различной морфологии. Была показана неэффективность использования нанотрубчатых форм галлуазита в сравнении с другими алюмосиликатами – цеолитами и слоистыми силикатами группы смектита.

При этом образцы синтетических алюмосиликатов со сферической морфологией частиц показали свою универсальность и могут быть использованы в качестве эффективного сорбента как положительно-, так и отрицательно-заряженных ионов из рас-

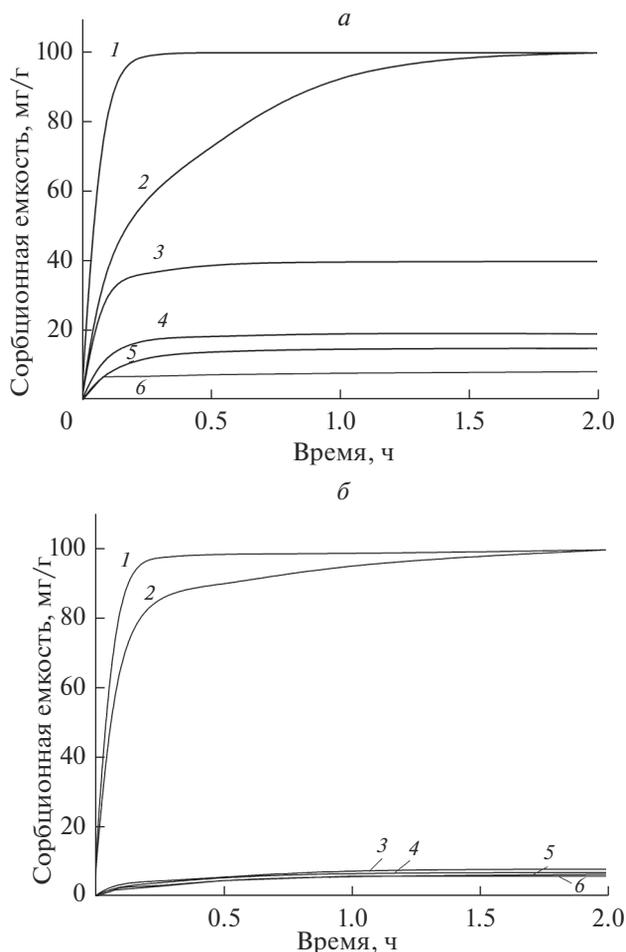


Рис. 4. Изотермы сорбции МГ и кармуазина (а) в нейтральной среде (б): 1 – синтетический образец со сферической морфологией частиц, 2 – активированный уголь, 3 – природный галлуазит, 4 – синтетический образец с трубчатой морфологией частиц, 5 – природный каолинит и 6 – синтетический образец с пластинчатой морфологией частиц.

творов. По-видимому, такое адсорбционное поведение связано со значительной удельной поверхностью и особенностями порового пространства образцов данной морфологии, так как ранее [18] была показана прямая зависимость адсорбционной емкости ряда энтеросорбентов от величины их удельной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ текстурных и сорбционных характеристик образцов синтетических гидроалюмосиликатов класса 1 : 1 различной морфологии и их природных аналогов – нанотрубчатого галлуазита и каолинита с пластинчатой формой частиц, показал, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц характеризуется высокими значениями удельной поверхности, в десятки раз превышающими аналогичные значения для образцов с другой морфологией, а также высокими значе-

ниями сорбционной емкости по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (100 мг/г) и анионному красителю кармуазину (до 100 мг/г). По своим сорбционным характеристикам синтезированный алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и широко используемый для очистки сточных и промышленных вод адсорбент – активированный уголь. Образцы алюмосиликатов с нанотрубчатой и пластинчатой морфологией не показали значительной эффективности при сорбции как положительно-, так и отрицательно-заряженных ионов из растворов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтезированный гидроалюмосиликат со сферической морфологией частиц является высоко эффективным универсальным сорбентом разнозаряженных ионов из водных растворов, имеющим большие перспективы практического применения в качестве сорбента для решения специальных задач защиты и охраны окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akpor O.B., Ohiobor G.O., Olaolu T.D. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation // *Advances in Bioscience and Bioengineering*. 2014. V. 2. № 4. P. 37–43.
2. Chawla S., Uppal H., Yadav M., Bahadur N., Singh N. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. V. 135. P. 68–74.
3. Khin M.M., Nair A.S., Babu V.J., Murugan R., Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation // *Energy & Environmental Science*. 2012. V. 5(8). P. 8075–8109.
4. Liu F., Chung S., Oh G., Seo T.S. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4. P. 922–927.
5. Hai Y., Li X., Wu H., Zhao S., Deligeer W., Asuha S. Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes // *Applied Clay Science*. 2015. V. 114. P. 558–567.
6. Zhang Q., Yan Z., Ouyang J., Zhang Y., Yang H., Chen D. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants // *Applied Clay Science*. 2018. V. 157. P. 283–290.
7. Yang R., Li D., Li A., Yang H. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water // *Applied Clay Science*. 2018. V. 151. P. 20–28.
8. Gouthaman A., Azarudeen R.S., Gnanaprakasam A., Sivakumar V.M., Thirumarimurugan M. Polymeric nanocomposites for the removal of Acid red 52 dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization, kinetic and isotherm studies // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 160. P. 42–51.
9. Голубева О.Ю., Павлова С.В. Адсорбция метиленового голубого из водных растворов синтетическими монтмориллонитами систематически меняющегося состава // *Физ. и хим. стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 291–299.
10. 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.
11. Mascolo G. Synthesis of anionic clays by hydrothermal crystallization of amorphous precursors // *Applied Clay Science*. 1995. V. 10(1–2). P. 21–30.
12. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.П., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg, Fe-гидросиликатов // *Журн. неорганической химии*. 2007. Т. 52. № 3. С. 388–394.
13. Peng Y., Thill A., Bergaya F. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite. Amsterdam: Elsevier, 2016. 778 p.
14. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. Halloysite clay minerals – a review // *Clay Minerals*. 2005. V. 40(04). P. 383–426.
15. Zhao Y., Abdullayev E., Vasiliev A., Lvov Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. V. 406. P. 121–129.
16. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced Materials*. 2015. V. 28(6). P. 1227–1250.
17. Olga Yu. Golubeva, Yulia A. Alikina, Elena Yu. Brazovskaya, Valery L. Ugolkov. Peculiarities of the 5-fluorouracil adsorption on porous aluminosilicates with different morphologies // *Applied Clay Science*. 2020. V. 184. 105401.
18. Филиппова В.А., Лысенкова А.В., Игнатенко В.А., Довнар А.К. Сравнительная характеристика адсорбционных свойств энтеросорбентов // *Проблемы здоровья и экологии*. 2016. Т. 47. № 1. С. 41–46.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Л. П. Ефименко^{1, 2, *}, С. П. Богданов¹, М. М. Сычев^{1, 3}

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: efimenkolp37@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 24.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Рассмотрено современное состояние разработок в области металлизации алмазных порошков как способа повышения рабочих характеристик режущих и буровых инструментов путем повышения уровня удержания алмазов в матрице сверхтвердого материала. Последние годы основное внимание уделяется технологиям получения покрытий на основе карбидообразующих металлов (Сг, Тi, W, Мо и др.), обеспечивающих прочную химическую связь матрицы с поверхностью алмаза. Дан физико-химический анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по структуре переходной зоны “алмаз–металл”, ответственной за уровень алмазоудержания. Приведены результаты испытаний, свидетельствующие о существенном повышении работоспособности алмазных инструментов при использовании металлизированных алмазов (по ряду эксплуатационных показателей на 40–50% и выше).

Ключевые слова: алмаз, металлизация, карбидообразующие металлы, алмазоудержание, алмазный инструмент

DOI: 10.31857/S0132665120060062

Сверхтвердые материалы – активно растущий сегмент мирового рынка режущих и буровых инструментов. Алмаз обладает уникальными физико-химическими характеристиками и среди сверхтвердых материалов имеет самую высокую твердость и износостойкость, наиболее высокую теплопроводность и самый низкий коэффициент трения. В процессе работы режущего инструмента высокая теплопроводность алмаза обеспечивает отвод тепла из рабочей зоны резания и, как результат, изготовление изделия с бесприжоговой поверхностью.

Алмазные инструменты широко используются в различных отраслях техники и промышленности для резки, шлифовки, сверления и полировки твердых материалов, таких как камень, бетон, цементированные карбиды, оптическое стекло, керамика и другие труднообрабатываемые материалы и сплавы. Например, в нефтегазодобывающей отрасли для бурения скальных пород применяются вращательные долота, оснащенные PDC (Polycrystalline Diamond Cutter) фрезами [1].

Для повышения рабочих характеристик режущего и бурового инструмента разрабатываются различные методы и подходы, в том числе использование алмазных зерен

разной дисперсности, что дает возможность обеспечить более плотную упаковку сверхтвердых частиц. Например [2], для повышения износостойкости и коррозионной стойкости буровых долот, предназначенных для прохода глубоких нефтегазовых скважин, предложено на все рабочие поверхности бурового долота наносить защитное покрытие, содержащее как алмазные микрочастицы (размером 1–28 мкм), так и алмазные наночастицы (размером ~4–6 нм), равномерно распределенные между более крупными микрочастицами, в соотношении: микрочастицы – 5.0–25.0 об. %, наночастицы – 2.0–5.0 об. %, остальное – металл. Оптимальная толщина защитного покрытия 10–500 мкм.

В сверхтвердых инструментах алмаз – основной рабочий компонент; функция матрицы – удерживать зерна алмаза в процессе эксплуатации, при этом скорость изнашивания матрицы и зерен алмаза должна быть соизмеримы.

Алмазные композиты спекаются при высоких давлениях и температурах, что обуславливает их высокую стоимость, и в промышленно развитых странах идут активные исследования по совершенствованию как существующих, так и разработке новых, более экономичных технологий производства алмазного инструмента.

Срок службы и рабочие характеристики алмазного инструмента в решающей степени определяются алмазодерживающей способностью матрицы. В настоящее время исследования по повышению служебных свойств режущего алмазного инструмента идут по следующим основным направлениям [3]. Предварительная обработка поверхности алмаза: металлизация или придание дополнительной шероховатости поверхности алмазных частиц. Модификация металлической матрицы путем введения в ее состав карбидообразующих металлов, редкоземельных элементов или неметаллических элементов (Si, P и B). Усовершенствование технологии компактирования композиционного алмазосодержащего материала (спекание, горячее прессование и т.д.).

При модификации состава матрицы путем введения в ее состав карбидообразующих металлов требуется повышение температуры или времени термообработки компактирования композиционного материала, для обеспечения диффузионного массопереноса карбидообразующих металлов из объема матрицы к поверхности алмаза и реакционное образование связующего карбидного слоя. Модификация поверхности частиц порошка путем формирования на их поверхности функциональных слоев, в том числе получение наноструктур ядро–оболочка (core–shell particles) – технологический прием, позволяющий придать композиции полифункциональность свойств и существенно повысить служебные характеристики нового композиционного материала [4].

Наиболее технологичным путем повышения рабочих характеристик сверхтвердых материалов является металлизация алмазных зерен, т.е. формирование на поверхности алмаза покрытий, обеспечивающих прочную связь алмаза с матрицей сверхтвердого материала. Для получения металлизированных алмазов совершенствуются технологии физического и химического осаждения из газовой фазы (PVD, CVD), гальванические методы, магнетронное распыление, осаждение в расплавах солей и т.д. Идет активная разработка новых методов и подходов по получению функциональных покрытий на алмазе.

В России разработка методов металлизации алмаза проводится в различных научных центрах и организациях, в том числе: Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск; Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск; Волгоградский государственный технический университет; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск; Новосибирский государственный университет; Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет); Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик; Ивановский государственный химико-технологический университет; ФГУП “НИИГрафит”, Москва и др.

За рубежом последние несколько лет наиболее активные исследования по повышению эксплуатационных характеристик алмазных инструментов проводятся в Китайской Народной Республике, при этом главным направлением является металлизация алмазов.

В данном обзоре основное внимание уделено разработкам последних лет, проводимым в России и за рубежом, по повышению рабочих характеристик сверхтвердого материала путем предварительной металлизации алмаза, как наиболее технологичного способа повышения алмазоудержания — основного параметра, определяющего длительную работоспособность режущего и бурового инструмента.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ

В последние годы основное внимание разработчиков уделяется методам и способам получения покрытий на основе карбидообразующих металлов, обеспечивающих прочную химическую связь матрицы с поверхностью алмаза и, следовательно, значительно повышающих рабочие характеристики сверхтвердого материала.

В работах [5–8] разработан комбинированный технологический подход по получению алмазосодержащих композиционных материалов, совмещающий в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза хромом, спекание матрицы на основе твердосплавной порошковой композиции с одновременной пропиткой медью.

Показана возможность получения композиционных материалов системы алмаз—Cr (покрытие)—WC—Co—Cu (матрица) в рамках одностадийного технологического цикла нагревания—охлаждения печи [5]. Используются натуральные алмазы дисперсностью 315/250, 250/200. Каждое зерно алмаза было “завернуто” в оболочку из тонкодисперсного порошка Cr толщиной не менее 1 мкм. Предварительную термообработку проводили при 600°C в течение 30–45 мин, формирование композита — при 1100°C, 5 мин. Методами физико-химического анализа в переходном слое алмаз—матрица толщиной 6–9 мкм зафиксированы карбиды Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆. Сравнительные испытания экспериментальных образцов показали эффективность металлизации алмазных зерен как способа повышения алмазоудержания и, следовательно, эксплуатационных свойств алмазного инструмента. Удельная производительность образцов с металлизированными алмазами на 39% выше производительности материалов, полученных на алмазах без металлизации.

В работе [8] исследовано влияние металлизации алмаза на удельную производительность правящих карандашей с WC—Co—Cu матрицей на основе твердосплавной порошковой смеси марки ВК6 с пропиткой медью. Вдоль оси правящего карандаша распределялось пять алмазов со средней массой 0.21 кар. каждый (рис. 1). Перед укладкой в твердосплавную шихту, алмазы заворачивали в тонкую медную фольгу, в которую, в количестве равном массе алмаза, засыпали порошок хрома и равномерно распределяли вокруг зерен алмаза.

Для испытаний были изготовлены также контрольные образцы на основе неметаллизированных алмазов, в которых алмазоудержание определяется механическим сцеплением затвердевшего медного инфильтрата с микропорами и шероховатостями поверхности алмазных зерен, образующихся в результате каталитической графитизации алмаза и его частичного растворения в матрице.

Установлено, что в опытных образцах в переходной зоне “алмаз—матрица” в результате термодиффузионной металлизации хромом образуется карбидный слой толщиной ~5 мкм, плотно сцепленный с алмазным зерном, состава близкого Cr₃C₂ (рис. 2).

Проведены сравнительные испытания контрольного и опытного правящих карандашей на удельную производительность при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния. Испытания показали высокую эффективность металлизации алма-

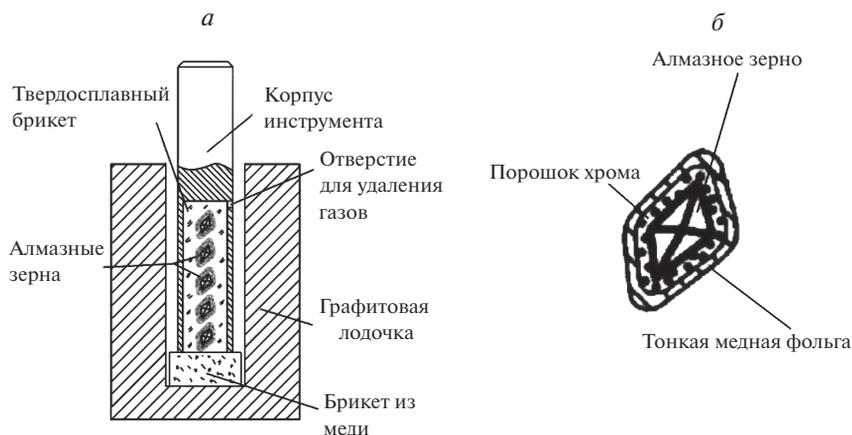


Рис. 1. Установка для спекания правящего карандаша по гибридной схеме с самодозируемой пропиткой медью (а) и алмазное зерно, завернутое в медную фольгу с порошком хрома (б) [8].

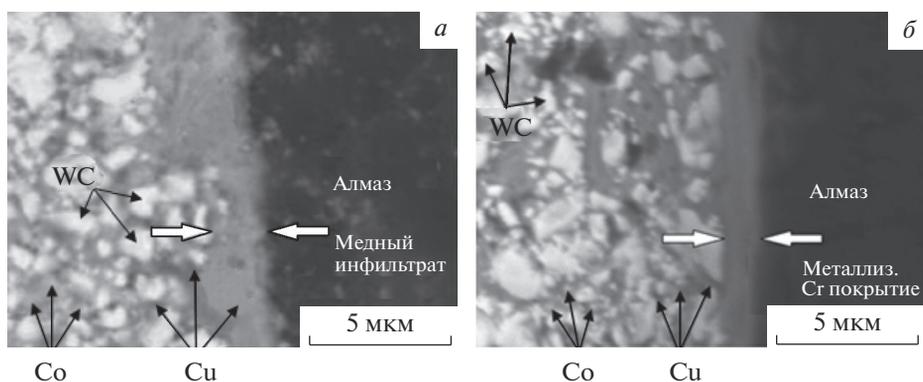


Рис. 2. Структура матрицы вблизи переходной зоны алмаз–матрица контрольного (а) и опытного (б) образцов правящего карандаша [8].

зов для композиционных материалов инструментального назначения. Удельная производительность алмазного карандаша, изготовленного по основе металлизированных алмазов повысилась на 44.7% по сравнению с аналогичным показателем контрольного алмазного карандаша, полученного по традиционной схеме спекания без металлизации алмазных зерен.

Обнаружено принципиальное отличие в характере выкрашивания алмазов из матрицы в процессе испытаний опытного и контрольного правящих карандашей. В контрольных образцах в результате низкого алмазоудержания матриц, обусловленного только механическим сцеплением, идет выпадение целых зерен алмаза. В опытных карандашах зерна алмазов, прочно удерживаемые в матрице благодаря металлизации поверхности, выкрашиваются постепенно по механизму хрупкого транскристаллитного скола (небольшими отколами).

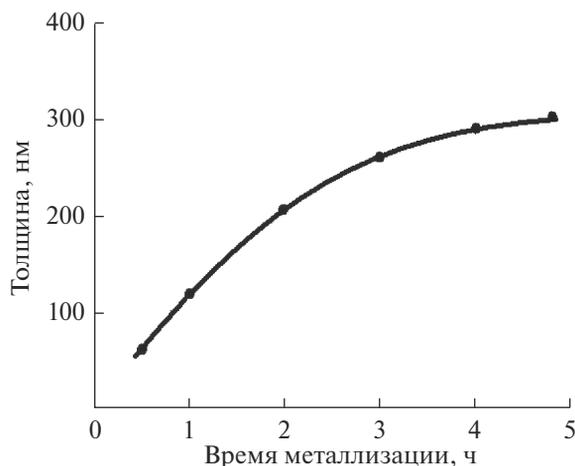


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия на алмазе AC6 100/80 от времени металлизации хромом при температуре 1000°C [9].

В работе [9] металлизация алмазных частиц проведена термодиффузионным методом, основанным на сублимации металла в вакууме с последующим осаждением на поверхности алмазных частиц. Для металлизации использованы синтетические (AC2–AC6) и природные (A10, A25) алмазы. На зерна алмазов нанесено покрытие на основе карбидообразующего металла – хрома, имеющего относительно низкую температуру сублимации 992°C. Порошки алмаза и хрома смешивали в разных соотношениях и нагревали в вакууме до температур, превышающих порог сублимации металла.

Установлено, что при температуре металлизации 1100°C на гетерогенной границе раздела алмаз-покрытие образуется промежуточный пористый слой, снижающий механические свойства структуры. Авторы дают две версии образования пористого слоя: разная скорость диффузионного массопереноса атомов углерода и хрома через растущий слой продуктов реакции (карбидов) и поверхностная графитизация алмаза в присутствии хрома, каталитически снижающего температуру перехода алмаза в графит.

Определена оптимальная температура 1000°C, при которой на частицах алмаза получено плотное покрытие с металлическим блеском, прочно сцепленное с подложкой. На рентгенограммах зафиксированы дифракционные максимумы Cr и карбидов Cr₇C₃, Cr₃C₂. Установлено, что скорость роста металлического покрытия зависит от температуры и времени термообработки, соотношения компонентов в исходной реакционной смеси (алмаз : хром), а также дисперсности реагентов. Скорость роста слоя покрытия замедляется во времени и после ~4 ч термообработки составляет ~300 нм (рис. 3).

Испытания синтетических алмазов AC2–AC6 на раздавливание показали, что металлизация хромом повышает прочность зерен в 1.5–2 раза благодаря “залечиванию” микротрещин и дефектов поверхности частиц алмазов.

Преимуществом технологии [9] является относительная технологическая простота и возможность многократного использования порошка хрома для металлизации нескольких партий алмазных порошков. Разработка [9] внедрена на заводе точных технических камней (Челябинская обл.) и АО “Волгоградский завод тракторных деталей и нормалей”. При одинаковых условиях испытаний металлизированные природные алмазы “Сплиттер” надежно крепились в державке и работали до полного износа, в то время как алмазы без металлического покрытия использовались не более, чем на 60%,

Таблица 1. Характеристика покрытий на алмазе, полученных йодотранспортным методом при оптимальных режимах [10–12]

Транспортируемый металл	Температура, °С	Цвет покрытия	Результаты РФА
Ti	500–800	Черный	Алмаз, TiC, Ti – следы
W	1100	Серый	Алмаз, WC, W ₂ C – следы
Cr	500–800	Серый	Алмаз, Cr, C ₃ C ₂

выпадали из державки и разрушались. Стойкость правящих карандашей на основе металлизированных синтетических алмазов AC15 25/200 превышала в 1.5–2 раза стойкость правящих карандашей 3908-0064 ГОСТ 607 производства АО “Терек”.

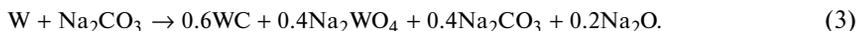
В работах [10–12] показана возможность использовать метод йодного транспорта для металлизации алмаза в реакторах без градиента температуры. В большинстве газотранспортных систем летучее соединение образуется в одной зоне реактора и его перенос в другую зону реактора осуществляется целенаправленно путем создания градиента температуры или давления.

В разработанном методе йодного транспорта [10–12] направленный градиент температуры или давления в реакторе специально не создавался. Для металлизации использованы карбидообразующие металлы (W, Ti, Cr), сильное химическое взаимодействие на гетерогенной границе алмаз–металл обеспечивало градиент химического потенциала, необходимый для массопереноса йодидов к реакционной поверхности алмаза. Образование летучих йодидов металлов идет при температурах порядка 300–700°С.

Смесь порошков алмаза, металла (W, Ti, Cr) и йода загружали в вакуумируемый кварцевый реактор. Использованы порошки алмаза в широком диапазоне дисперсности от 1/0 до 500/400 мкм. По результатам эксперимента на алмазах получены металлокерамические покрытия. В табл. 1 даны оптимальные температуры получения покрытий и их фазовый состав. Установлено, что с повышением температуры и времени эксперимента в покрытиях снижается содержание металлической фазы и повышается содержание карбидной.

Методом йодного транспорта титана получены пленки на зернах детонационного наноалмаза расчетной толщины 0.5–3 нм. Компактирование металлизированных порошков наноалмаза удалось провести при давлении 4–5 ГПа и температуре 1300–1700°С. Получены сверхтвердые материалы с открытой пористостью менее 1%, общей пористостью 3–10%. Прочность образцов на сжатие достигала 6–12 ГПа; микротвердость 50–90 ГПа, что соизмеримо с микротвердостью поликристаллических алмазных материалов, полученных при давлениях 7–14 ГПа. На основе нанопорошков алмаза без металлизации получить компактные материалы не удалось при давлениях ниже 7 ГПа.

В работе [13] разработан метод получения WC-покрытия на алмазе в расплавах солей Na₂CO₃–NaCl при температурах 630–680°С по химической реакции:



Использованы синтетические алмазные порошки дисперсностью 10–20 мкм. Поверхность частиц вольфрама предварительно окисляли на воздухе при температуре 400°С в течение 1 ч. Соотношение солей в расплаве Na₂CO₃ : NaCl отвечало эвтектической точке (631.7°С), что дало возможность провести обработку алмазов и получить WC-покрытие при температурах ниже температур плавления Na₂CO₃ (856°С) и NaCl (800.7°С).

Разработан способ получения сверхтвердого алмазного материала для режущих и буровых инструментов путем нанесения W–WC–F-покрытий на алмазные зерна [14]. Первый адгезионный слой, формируемый непосредственно на алмазе, содержит по-

рошки вольфрама и карбида вольфрама, сплавленные с фтором. При оптимальном содержании фтор повышает реакционную способность вольфрама по отношению к углероду, а также механические свойства вольфрама. Установлено, что повышение адгезионных, механических и защитных свойств покрытия достигается в узкой области содержания фтора 0.001–0.12 мас. %. При содержании менее 0.001 мас. % фтора недостаточно для повышения реакционной способности вольфрама и улучшения механических и защитных свойств покрытия. При содержании выше 0.12 мас. % F возрастает риск ухудшения адгезии покрытия, в особенности, если инструмент работает при повышенных температурах и в агрессивных средах. Разработанное покрытие является термостойким при температурах до 800°C и выше, обеспечивает защиту алмазов от окисления, а также от агрессивных металлов, при этом покрытие улучшает удерживание алмазов в режущих и буровых инструментах.

Показана возможность использования микроволнового нагрева для получения титановых покрытий на алмазе [15]. Используются синтетические алмазы со средним размером ~120 мкм.

Формирование покрытия проведено по следующим химическим реакциям:



Термообработку композиций проводили в микроволновой печи в атмосфере аргона в температурном интервале 660–860°C в течение 1 ч, скорость нагревания составляла ~80°C/мин. После обжига методом рентгенофазового анализа показано наличие в композиции фаз алмаза, Ti и TiC, при этом с повышением температуры обжига интенсивность дифракционных максимумов карбида TiC возросла. Определена оптимальная температура формирования плотного покрытия, наиболее прочно сцепленного с алмазом – 760°C. Толщина слоя покрытия ~257 нм.

Кинетика роста слоя TiC по реакции (2) контролируется скоростью диффузионного массопереноса атомов Ti и C через растущий слой карбида TiC, при этом коэффициент диффузии Ti в TiC ($2.6 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$) значительно выше коэффициента диффузии C в TiC ($9.9 \times 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$) [15]. Установлено, что на поверхности частиц алмаза присутствует наружный слой чистого Ti, т.к. скорость осаждения Ti по реакции (1) выше скорости его диффузионного массопереноса в слое карбида TiC по реакции (2).

Преимуществом микроволновой технологии является высокая скорость нагревания и относительно небольшое время термообработки композиции (~1 ч), что дает возможность снизить уровень графитизации алмаза [15].

Показана возможность использования метода искрового плазменного напыления для получения Ti-покрытий на алмазе [16]. Электроразрядной обработке подвергали порошковые смеси, содержащие алмазные зерна размером 90–106 мкм и порошок титана. При использовании исходной порошковой композиции в диапазоне составов 2.5–20 мас. % Ti получены двухфазные покрытия (TiC, Ti), химически связанные с поверхностью алмазных зерен. Металлизация повысила предел прочности зерен алмаза при сжатии на 15.7% (по сравнению с исходными порошками алмаза).

В работе [17] на искусственных поликристаллических алмазах марки АСБ-4 методом ионно-плазменного напыления (вакуум 10^{-2} Па, 600°C) получены наноразмерные двухслойные пленки “титан/нихром”. Рентгенофазовый анализ пленок после напыления показал наличие фаз: Ni_4Ti_3 , Cr_7Ni_3 , Cr_2Ti , NiTi, Cr, C. Дополнительная термообработка алмаза с пленкой при температуре 1200°C в течение 4 мин не привела к существенному изменению фазового состава. Наиболее интенсивное взаимодействие идет между металлическими нанослоями покрытия “Ti/(Ni,Cr)” с образованием интерметаллидов. В работе [17] карбидов титана и хрома не зафиксировано, что может быть объяснено наноразмерной толщиной внутреннего карбидного слоя, формирую-

щегося непосредственно на алмазе, и достаточно низкой чувствительностью метода рентгенофазового анализа.

В работах [18, 19] исследовано влияние наноразмерного двухслойного покрытия “титан/никель” на удельную производительность правящих карандашей на основе поликристаллических синтетических алмазов марки APC-4. Показано, что при правке шлифовальных кругов двухслойное покрытие “Ti/Ni” повышает удельную производительность карандашей на 40–55%. Алмазы без покрытия теряют работоспособность после износа 70–75% от своего первоначального объема и выпадают из матрицы. При таких же условиях испытаний алмазы с двухслойным покрытием “Ti/Ni” теряют свою работоспособность только после износа более 90%.

В последние годы идет активная разработка алмаз-медных и алмаз-алюминиевых композиционных материалов с высокими показателями теплопроводности для применения в электронных приборах [20–26]. Предварительную металлизацию алмазных частиц все более часто используют как метод повышения сцепления алмазных зерен с матрицей, при этом для покрытий, в основном, используют карбидообразующие металлы Cr, Mo, Ti, W.

В работе [24] WC-покрытие на алмазных частицах получено в расплавах солей NaCl : KCl = 1 : 1 с использованием порошков синтетического алмаза MBD8 размером частиц ~ 70 мкм и порошков оксида WO₃ размером ~45 мкм. Обработка алмазных зерен в солевой ванне проведена при температурах 900–1050°C в течение 1 ч. Наиболее равномерное покрытие получено при температуре 1050°C толщиной слоя ~1 мкм. Рентгенофазовый анализ показал наличие в покрытии фаз WC, а также WO₃, W, W₂C. При одинаковых условиях компактирования использование металлизированных частиц алмаза дало возможность повысить плотность алмаз-медных композитов с 97.5% до 99.5%.

В работах [25, 26] металлизация проведена диффузионным методом в порошковых композициях и на алмазах получены Ti- и W-покрытия. Определен оптимальный режим получения W-покрытия – 900°C, 1 ч [25]. Использованы синтетические алмазы размером ~400 мкм, толщина слоя покрытия ~310 нм. После термообработки методом рентгенофазового анализа в композиции зафиксированы фазы WC, W₂C, W. Использование металлизированных алмазов дало возможность повысить показатели теплопроводности алмаз-медных композиционных материалов, получаемых методом горячего прессования [25, 26].

Методом химического осаждения из газовой фазы (rotary chemical vapor deposition (RCVD)) на поверхности синтетических алмазов получены вольфрам- и никельсодержащие покрытия [27]. В качестве газообразных прекурсоров использованы карбонил вольфрама W(CO)₆ и никелоген Ni(C₅H₅)₂. На основе металлизированных порошков получены теплопроводящие алмаз-медные материалы. Компактирование порошков, содержащих 50 об. % алмаза с размером частиц 50, 100, 200 мкм, проводили методами электроискрового спекания и горячего прессования. Установлено, что наибольшей относительной плотностью (97%) и теплопроводностью обладают композиты, полученные методом электроискрового спекания на основе алмазов размером ~50 мкм с покрытием из карбида вольфрама.

Компания Applied Diamond, Inc., США [28] предлагает различные виды металлизации алмазов для высокоэнергетического оборудования. Стандартная схема металлизации алмаза включает три слоя: карбидообразующий слой (Ti, W, Cr), имеющий прочную химическую связь с алмазом, толщина слоя ~100 нм; диффузионный барьер (Pd, Pt) для снижения взаимодействия химически активного внутреннего подслоя и наружного функционального слоя, толщина слоя ~100 нм; наружный металлический слой требуемого функционального состава, толщина слоя ~1 мкм.

Таблица 2. Прочность соединения контактных пар алмаз–металл [29, 30]

Контактная пара	Прочность соединения, $\sigma_{\text{отрыва}}$, МПа
Алмаз–железо	24.12
Алмаз–хром	6.76
Алмаз–кобальт	0.68
Алмаз–титан	–

В работах [29, 30] представлены результаты экспериментов, моделирующих условия формирования промежуточных слоев при высокотемпературном взаимодействии природного алмаза с карбидообразующими металлами – Fe, Cr, Co, Ti. Для получения контактных пар использованы природные алмазы – бриллианты с семнадцатью гранями, ограненные и отполированные в заводских условиях, масса ограненных алмазов ~0.01 карат. Кристаллы алмаза прозрачные и имеют слегка желтоватый оттенок. Температурно-временные режимы спекания контактных пар алмаз–металл соответствовали режиму работы вакуумной печи при получении твердосплавных матриц алмазосодержащих инструментов с пропиткой медью.

Проведены испытания на сдвиговую прочность полученных соединений алмаз–металл. Наивысшая прочность соединения при одинаковых условиях эксперимента достигается в случае контактной пары алмаз–железо (табл. 2). По результатам испытаний авторы делают вывод, что небольшие добавки частиц железа вокруг алмазных зерен могут значительно повысить уровень алмазодержания металлокерамических матриц.

НИКЕЛИРОВАНИЕ АЛМАЗА

В последние годы только единичные работы посвящены металлизации алмаза некарбидообразующими металлами (в основном, никелем), когда адгезия покрытия с алмазом определяется механическим сцеплением.

Диаграмма состояния системы Ni–C – диаграмма простого эвтектического типа, в которой соединения отсутствуют. Метастабильный карбид Ni₃C может быть получен только при высоких скоростях охлаждения расплава Ni–C или при повышенных давлениях. При металлизации на гетерогенной границе алмаз–Ni отсутствует сильное химическое взаимодействие и качественное сцепление покрытия с алмазом может быть достигнуто только механически на шероховатостях рельефа алмаза.

В работе [31] никелирование алмазов проведено методом химического восстановления ионов металла из раствора. Использованы синтетические алмазы разной дисперсности марок AC5 63/50, AC5C 100/80, AC5 160/125. Перед никелированием проводили предварительную обработку порошков алмазов в различных растворах травления, не содержащих соли олова и палладия, с целью повышения шероховатости рельефа и обеспечения лучшего сцепления никелевого слоя с поверхностью кристалла. Металлизация алмазов проведена при температуре 35–40°C в щелочном растворе, концентрированном по солям никеля и содержащем в качестве восстановителя гипофосфит натрия Na(PH₂O₂). После обработки в течение 1 ч металлизированные порошки содержали 35–45 мас. % Ni. По результатам исследования предложено вводить в раствор никелирования добавку, принадлежащую к группе нафталинсульфонатов, для ускорения процесса восстановления металла и получения никелевого покрытия с низкими внутренними напряжениями.

В работе [32] представлены результаты исследований по повышению эксплуатационных характеристик бурового инструмента, оснащенного синтетическими алмазами

Таблица 3. Влияние никелирования алмазов на показатели работоспособности буровых коронок [32]

Степень металлизации, %	Механическая скорость бурения, м/ч	Средняя проходка на коронку, м	Удельный расход алмазов, кар/м
0	1.5	12.2	1.066
25	1.6	14.6	0.890
50	1.8	19.2	0.677

разной степени металлизации. Показатели работоспособности буровых коронок существенно повышаются при использовании металлизированных алмазов.

Оказывает положительное влияние никелирования алмазов на механическую скорость бурения и износостойкость буровых коронок конструкции ИСМ НАН Украи-

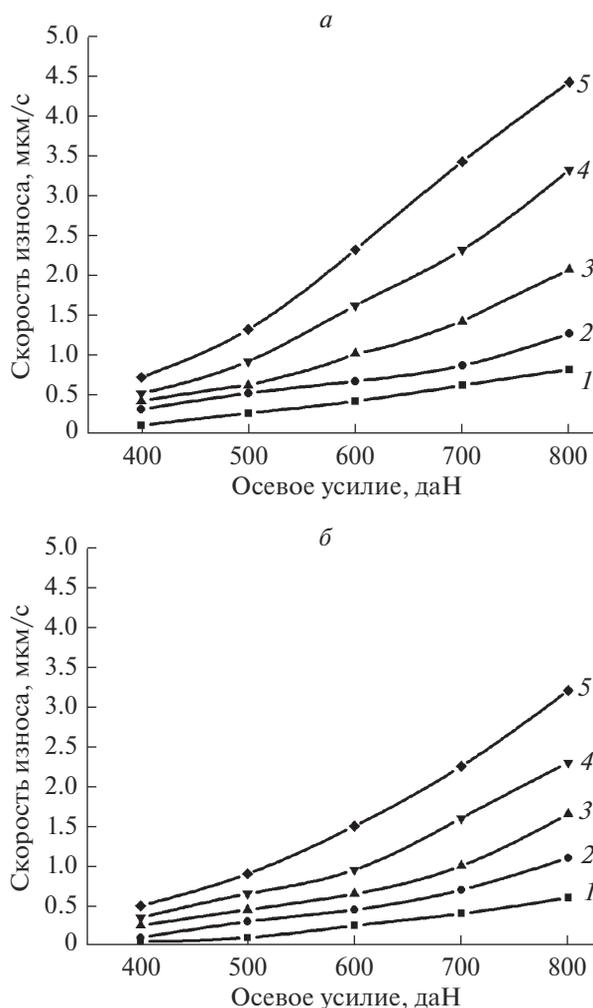


Рис. 4. Зависимость скорости износа коронок, оснащенных неметаллизированными (а) и металлизированными (б) алмазами, от величины осевого усилия при различной частоте вращения, мин^{-1} : 600 (1), 750 (2), 950 (3), 1180 (4), 1500 (5) [32].

Таблица 4. Ряд новых методов и подходов по металлизации алмаза

Метод нанесения	Прекурсоры	Температура, °С	Ссылка
Термодиффузионная металлизация	Cr	1000	[9]
Термодиффузионная металлизация	Cr	1100	[5–8]
Термодиффузионная металлизация	Ti, W	900	[25]
Химическое осаждение из газовой фазы (RCVD)	W(CO) ₆ + Ni(C ₅ H ₅) ₂		[27]
Йодный транспорт	Ti, I	600–1000	[10–12]
Микроволновой нагрев	TiH ₂	760	[15]
Искровое плазменное напыление	Ti		[16]
В расплавах солей Na ₂ CO ₃ –NaCl	W, Na ₂ CO ₃	630–680	[13]
В расплавах солей NaCl–KCl	WO ₃	900–1050	[24]
Химическое восстановление ионов металла из раствора	Соли Ni + Na(PH ₂ O ₂)	35–40	[31]

ны. Для испытаний использованы никелированные алмазы AC125 250/200 с разной степенью металлизации 25 и 50%. Толщина никелевого слоя составляла 3–5 мкм. Испытания коронок проведены в производственных условиях при бурении скважин в интервале глубин 50–1000 м.

По результатам испытаний установлено, что скорость износа коронок с металлизированными алмазами на 20–60% ниже скорости износа коронок на основе неметаллизированных алмазов (рис. 4). При использовании никелированных алмазов со степенью металлизации 50% средняя проходка на одну коронку возрастает в 1.56 раза, при этом удельный расход алмазов снижается на 37% (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работоспособность алмазного инструмента в решающей степени определяется алмазодерживающей способностью матрицы сверхтвердого материала. С целью повышения работоспособности алмазных инструментов последние годы продолжается активная разработка новых физико-химических методов и подходов по металлизации алмаза, в которых используется широкий круг прекурсоров, температурный интервал формирования покрытий охватывает температуры от комнатных до 1000–1100°С (табл. 4). Каждый из разрабатываемых технологических подходов имеет свои преимущества и недостатки.

Работы последних лет показывают, что наиболее технологичным направлением повышения алмазодержания является металлизация с использованием карбидообразующих металлов, обеспечивающих прочную химическую связь с поверхностью алмаза (Cr, Ti, W, Mo и др.).

При никелировании (некарбидообразующий металл) необходима предварительная обработка зерен алмаза, например, в растворах травления или плазме для повышения шероховатости поверхности с целью улучшения механического сцепления металлического покрытия с поверхностью алмаза.

Покрытия на основе карбидов тугоплавких металлов характеризуются высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и обеспечивают защиту материалов при работе в различных агрессивных средах с абразивным износом [33, 34].

Покрытия на основе карбидов тугоплавких металлов являются также антиокислительным барьерным слоем, предотвращающим доступ кислорода к поверхности алмаза и его окисление при повышенных температурах. Алмаз начинает активно окисляться на воздухе при температурах ~700°С. В работе [35], например, исследованы защит-

ные антиокислительные свойства покрытий системы Ti–B–C с разным содержанием бора и углерода. Термогравиметрическим анализом показано, что TiC-покрытия, содержащие 11 ат. % B, обладают низкими защитными свойствами – при нагревании до 1000°C начинается активная потеря массы образцов, обусловленная окислением алмаза и улетучиванием CO₂↑. В противоположность этому, TiB₂-покрытия, содержащие 60 ат. % B, обеспечивают защиту алмаза от окисления на воздухе при температуре 1000°C в течение 1 ч и более благодаря образованию расплава B₂O₃, как барьерного слоя, герметизирующего поверхность зерен алмаза.

При работе инструментов, полученных на основе металлизированных алмазов, выкрашивание алмазов из матрицы сверхтвердого материала идет не целыми зернами, а постепенно, по механизму хрупкого транскристаллитного скола (небольшими отколами).

Литературные данные последних лет по результатам опытных и промышленных испытаний новых сверхтвердых материалов показывают, что металлизация алмазов, как карбидообразующими, так и некарбидообразующими металлами, позволяет повысить работоспособность режущих и буровых инструментов на 40–50% и более.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергейчев К.Ф.* Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор) // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 4. С. 342–376.
2. *Полушин Н.И., Маслов А.Л., Лантев А.И., Куихабиев А.С., Котельникова О.С., Варшавский Ю.С.* Буровое долото, армированное алмазными режущими элементами // Патент РФ № 2625832. Опубликовано: 19.07.2017 Бюл. № 20. Патентообладатель: МИСиС.
3. *Xiaojun Zhao, Longchen Duan.* A Review of the Diamond Retention Capacity of Metal Bond Matrices // Metals. 2018. V. 8(5). P. 307–327.
4. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов (обзор) // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1219–1240.
5. *Sharin P.P., Yakovleva S.P., Makharova S.N., Vasileva M.I., Popov V.I.* Structural and phase characteristics of the diamond/matrix interfacial zone in high-resistant diamond composites // Composite Interfaces. 2018. V. 25. № 5. P. 1–13.
6. *Шарин П.П., Акимова М.П., Яковлева С.П., Попов В.И.* Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 3. С. 64–75.
7. *Шарин П.П., Акимова М.П., Попов В.И.* Взаимосвязь структуры межфазной зоны алмаз – матрица с работоспособностью инструмента, полученного технологией, совмещающей металлизацию алмазов со спеканием матрицы // Вопросы материаловедения. 2018. № 2(94). С. 111–123.
8. *Шарин П.П., Акимова М.П.* Влияние структуры переходной зоны алмаз–твердосплавная матрица на удельную производительность инструмента, полученного при металлизации алмазов в процессе их спекания с пропиткой медью // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, Материаловедение. 2018. Т. 20. № 4. С. 57–66.
9. *Локтюшин В.А., Гуревич Л.М.* Получение нанотолщинных металлических покрытий на сверхтвердых материалах методом термодиффузионной металлизации // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2009. № 11(59). С. 50–54.
10. *Гаршин А.П., Богданов С.П.* Тугоплавкие порошки ядро-оболочка для аддитивных производств // Машиностроение: сетевой электронный научный журн. 2017. Т. 5. № 2. С. 44–48.
11. *Богданов С.П.* Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 229–237.
12. *Богданов С.П.* Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2012. № 16(42). С. 24–28.
13. *Okada T., Fukuoka K., Arata Y., Yonezawa S., Kiyokawa H., Takoshima M.* Tangsten carbide coating on diamond particles in molten mixture of Na₂CO₃ and NaCl // Diamond and Related Materials. 2015. V. 52. P. 11–17.

14. Жук Ю., Лахоткин Ю. Суперабразивный материал с защитным адгезивным покрытием и способ изготовления такого покрытия // Патент РФ № 2666390. Опубликовано: 07.09.2018 Бюл. № 25. Патентообладатель: Хардайд ПиЭлСи (GB)
15. Gu Q., Peng J., Xu L., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia Y., Wu Q., Xia H. Preparation of Ti-coated diamond particles by microwave heating // Applied Surface Science. 2016. V. 390. P. 909–916.
16. Chang R., Zang J., Wang Y., Yu Y., Lu J., Xu X. Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating // Diamond & Related Materials. 2017. V. 77. P. 72–78.
17. Беров З.Ж., Манукянц А.Р., Касумов Ю.Н., Созаев В.А. Фазообразование и структурные особенности двухслойных покрытий “титан/нихром” на искусственных поликристаллических алмазах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 10. С. 106–114.
18. Беров З.Ж., Хапачев Б.С., Нартыжев Р.М., Беров А.З. Анализ влияния металлизации алмазов на эффективность использования инструментов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. Т. 5. № 1. С. 38–41.
19. Беров З.Ж., Балкаров Т.С. Повышение надежности закрепления алмазов и их износостойкости в инструменте // СТИН. 2018. № 12. С. 7–13.
20. Ma S., Zhao N., Shi C., Liu E., He C., He F., Ma L. Mo₂C coating on diamond: different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites // Applied Surface Science. 2017. V. 402. P. 372–383.
21. Che Z., Wang Q., Wang L., Li J., Zhang H., Zhang Y., Wang X., Wang J., Kim M. Interfacial structure evolution of Ti-coated diamond particle reinforced Al matrix composite produced by gas pressure infiltration // Composites Part B Engineering. 2017. V. 113. P. 285–290.
22. Ji G., Tan Z., Lu Y. Heterogeneous interfacial chemical nature and bonds in a W-coated diamond/Al composite // Materials Characterization. 2016. V. 112. P. 129–133.
23. Liu X.Y., Wang W.G., Wang D. Effect of nanometer TiC coated diamond on the structure and thermal conductivity of diamond/Al composites // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 182. P. 256–262.
24. Kang Q., He X., Ren S., Liu T., Liu Q., Wu M., Qu X. Microstructure and thermal properties of copper-diamond composites with tungsten carbide coating on diamond particles // Materials Characterization. 2015. V. 105. P. 18–23.
25. Zhang C., Wang R., Cai Z., Peng C., Feng Y., Zhang L. Effect of dual-layer coatings on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by vacuum hot pressing // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 277. P. 299–307.
26. Zhang C., Wang R., Peng C., Tang Y., Cai Z. Influence of titanium coating on the microstructure and thermal behavior of Dia./Cu composites // Diamond & Related Materials. 2019. V. 97.
27. Ухина А.В., Дудина Д.В., Самошкин Д.А., Галашов Е.Н., Сквородин И.Н., Бохонов Б.Б. Влияние модифицирования поверхности синтетических алмазов никелем или вольфрамом на свойства композиций медь-алмаз // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 446–453.
28. Сайт “Applied Diamond, Inc.” / URL: usapplieddiamond.com
29. Шарин П.П., Акимова М.П. Структура и прочность межфазной зоны при термохимическом взаимодействии алмаза с переходными металлами // Известия Самарского НЦ РАН. 2018. Т. 20. № 1. С. 11–17.
30. Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Попов В.И. Строение и прочность переходной зоны при твердофазном высокотемпературном взаимодействии алмаза с карбидообразующими металлами – хромом и кобальтом // Перспективные материалы. 2016. № 7. С. 47–60.
31. Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Кривцов А.К. Химическое никелирование синтетических алмазов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 5. С. 80–84.
32. Исонкин А.М., Богданов Р.К. Влияние металлизации алмазов на показатели работоспособности буровых коронок // Наукові праці ДонНТУ. Серія “Прично-геологічна”. 2011. Вып. 14(181). С. 158–163.
33. Стулов Ю.В., Долматов В.С., Дубровский А.Р., Кузнецов С.А. Покрытия карбидов тугоплавких металлов: получение в солевых расплавах, свойства, применение // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 5. С. 537–544.
34. Кузнецов Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быстров Р.Ю., Беляков А.Н., Быкова А.Д., Макаров А.М., Фадин Ю.А. Формирование износостойких и коррозионностойких керамических покрытий комбинированными технологиями напыления и микродугового оксидирования // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 7. С. 819–826.
35. Sun Y., Zhang C., Wu J., Wu J., Meng Q., Liu B., Gao K., He L. Enhancement of oxidation resistance via titanium boron carbide coatings on diamond particles // Diamond & Related Materials. 2019. V. 92. P. 74–80.

РАЗРАБОТКА ИОНОПРОВОДЯЩИХ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАТИНСКОГО КВАДРАТА

© 2021 г. О. С. Лёзова¹, *, О. А. Загребельный¹, О. А. Шилова¹, А. Г. Иванова¹

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

*e-mail: os_zar@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Жидкофазным методом синтеза получены гибридные ионопроводящие мембраны и исследованы их степень набухания в воде и ионная проводимость. Планирование многофакторного эксперимента по методу латинского квадрата позволило подобрать оптимальное соотношение функциональных компонентов гибридных ионопроводящих мембран. Выявлено, что полученные гибридные мембраны являются анионпроводящими.

Ключевые слова: электролитическая гибридная мембрана, сшитый поливиниловый спирт, фурфурол, аминокислотная кислота, тетраэтоксисилан, ионная проводимость, степень набухания в воде, латинский квадрат, мембранно-электродный блок

DOI: 10.31857/S0132665121010066

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные ионопроводящие мембраны (ГИМ) являются альтернативными и дешевыми аналогами коммерческой протонпроводящей мембраны Нафион, используемой в водородно-воздушных и метанольных твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ) в качестве электролитической мембраны-сепаратора [1, 2]. В настоящее время гибридные мембраны привлекают большое внимание, т.к. они представляют собой уникальный класс материалов, сочетающий в себе свойства органических (гибкость, пластичность, технологичность) и неорганических (термическая стабильность) материалов. Известно, что ГИМ имеют следующие преимущества перед мембраной Нафион: высокую ионную проводимость при комнатной температуре [3, 4], термическую стабильность и низкую себестоимость [5, 6]. Так, катионпроводящие гибридные мембраны на основе полимерной матрицы – сополимера 4-винилпиридин-2-гидроксипропилметакрилат и равномерно распределенных в ней гидратированных частиц диоксида кремния, являются термостабильными (температурная устойчивость вплоть до 412°C) и имеют максимум ионной проводимости 1.2×10^{-2} См/см при температуре 40°C [7].

В настоящей работе в качестве органической основы гибридных мембран был выбран поливиниловый спирт (ПВС), в качестве неорганической – тетраэтоксисилан (ТЭОС). Выбор ПВС обусловлен его способностью к пленкообразованию, высокой реакционной способностью и термической устойчивостью. Тем не менее, немодифицированный ПВС имеет низкую ионную проводимость, набухает и растворяется в воде. Модификация ПВС различными кислотами [8], сшивающими агентами (например,

глутаровым альдегидом [9], карбоновыми кислотами [10]), диоксидом кремния [11–14] или ТЭОС [15], позволяет получить нерастворимые в воде ионопроводящие гибридные мембраны. При этом значение степени набухания гибридных мембран в воде изменяется в широком диапазоне от 100 до 500%. Так, в статье [16] были получены в водной среде протонпроводящие гибридные мембраны на основе ПВС, модифицированного 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновой кислотой и диоксидом кремния, с катионной проводимостью порядка 10^{-1} См/см при температуре 30°C и степенью набухания в воде более 250% (мембраны выдерживали в воде в течение 1 сут). В работе [17] получены анионпроводящие гибридные мембраны на основе ПВС/аминопропилтриэтоксисилана/глицидилтриметиламмония хлорида, степень набухания которых в воде варьируется от 196 до 267%. При этом мембраны выдерживались в воде в течение 1.5 сут.

Анализ научной литературы [8, 18] показал отсутствие информации о разработке гибридных ионопроводящих мембран на основе ПВС, сшитого фурфуролом (ФУР), модифицированного аминсульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в органической среде – диметилсульфоксиде (ДМСО).

Физико-химические, электрофизические свойства гибридных ионопроводящих мембран зависят от соотношения органо-неорганических компонентов в ее составе: ПВС, ТЭОС, ионного модификатора (кислоты) и сшивающего агента. Для оптимизации состава гибридной мембраны могут быть использованы различные методы планирования эксперимента, представляющие один из этапов исследовательского процесса, предшествующий непосредственному проведению опытов. Наиболее распространенным и менее затратным является метод латинского квадрата [19]. Суть его заключается в составлении набора экспериментальных ситуаций с определенными комбинациями независимых и зависимых переменных.

Исходя из выше сказанного, целью настоящей работы является – жидкофазный синтез в ДМСО ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого поливинилового спирта, модифицированного аминсульфоновой кислотой и тетраэтоксисиланом – ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, исследование их степени набухания в воде, электропроводности и определение их типа ионной проводимости.

В стратегии исследования предусматривалось применение метода многофакторного планирования экспериментов для выбора оптимального соотношения основных компонентов гибридных мембран. Был разработан план проведения экспериментов по методу латинского квадрата [20]. Выбор латинского квадрата как класса экспериментально-статистического метода является предпочтительным, так как позволяет исследовать влияние качественных факторов, эффекты качественных факторов могут быть оценены количественно; статистический анализ экспериментальных данных достаточно прост. Форма латинского квадрата удобна и проста, в ней каждый элемент таблицы (буква с числом) встречается только один раз в каждой строке и каждом столбце (табл. 1). Мы выбрали латинский квадрат 3^3 , где 3 фактора варьируются на 3-х уровнях. Такой подход соответствует одной из цели нашей работы – исследованию технологических факторов, определяющих состав гибридных мембран и влияющих на их физические и электрофизические свойства. Факторы А, В, С представляют собой: концентрацию АСК, г; В – содержание ТЭОС, мл; С – количество 2М водный раствор HCl , мл (табл. 2).

В ходе эксперимента было получено и исследовано девять ионопроводящих гибридных мембран, состава: $A_1C_1B_1$, $A_1C_2B_2$, $A_1C_3B_3$, $A_2C_2B_1$, $A_2C_3B_2$, $A_2C_1B_3$, $A_3C_3B_1$, $A_3C_1B_2$ и $A_3C_2B_3$ (табл. 2, 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате химического синтеза в ДМСО были получены мембраны на основе ПВС методом отлива на чашки Петри. Формование мембран происходило при комнатной температуре при постепенном улетучивании растворителя, до достижения их постоянной массы. В результате химического синтеза в ДМСО, содержащем 1 г ПВС,

Таблица 1. Латинский квадрат

	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	№ 1 C ₁	№ 2 C ₂	№ 3 C ₃
A ₂	№ 4 C ₂	№ 5 C ₃	№ 6 C ₁
A ₃	№ 7 C ₃	№ 8 C ₁	№ 2 C ₂

№ – номер ячейки латинского квадрата.

Таблица 2. Программа комбинационных экспериментов

Фактор A _i Концентрация АСК, г	Фактор B _j : Концентрация ТЭОС, мл		
	B ₁ : ТЭОС 0.23 мл	B ₂ : ТЭОС 0.07 мл	B ₃ : ТЭОС 0.15 мл
A ₁ : АСК 0.3 г	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл
A ₂ : АСК 0.6 г	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл
A ₃ : АСК 0.8 г	C ₃ : 2М НСl 0.25 мл	C ₁ : 2М НСl 0.05 мл	C ₂ : 2М НСl 0.15 мл

0.9 мл ФУР и различное количество АСК, ТЭОС и НСl были получены гибридные ионопроводящие мембраны. Факторами варьирования были количество АСК, содержание ТЭОС и НСl. При этом, массу навески АСК изменяли на 3-х уровнях: $m_{АСК1} = 0.3$ г, $m_{АСК2} = 0.6$ г, $m_{АСК3} = 0.8$ г, также на 3-х уровнях варьировали содержание ТЭОС: $V_{ТЭОС1} = 0.07$ мл, $V_{ТЭОС2} = 0.15$ мл, $V_{ТЭОС3} = 0.23$ мл и количество 2М водного раствора НСl: $V_{НСl1} = 0.05$ мл, $V_{НСl2} = 0.15$ мл, $V_{НСl3} = 0.25$ мл.

Навеску 2 г ПВС растворяли в 20 мл ДМСО и перемешивали полученный раствор в течение 3-х ч при 80°C. При этой же температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.3 г (0.6, 0.8 г) АСК и продолжали перемешивать в течение 12 ч при 80°C. Затем к этому раствору добавляли 9 мл фурфурола и 1 мас. % (от массы всего раствора) катализатора – толуолсульфоновой кислоты и перемешивали реакционную смесь в течение еще 6 ч при 80°C. Остудив реакционную смесь до 20°C, добавляли в соответ-

Таблица 3. Ионная проводимость и степень набухания ионопроводящих гибридных мембран на основе сшитого ПВС

Номер ячейки латинского квадрата	Исходные компоненты гибридных мембран согласно плану латинского квадрата 3 ³	Максимум ионной проводимости мембран, σ , См/см (при T°C)	Степень набухания ΔS мембран, после 10-ти дневной выдержки в дистиллированной воде, δ , %
1	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.05 мл	1.1987×10^{-2} (95)	277
2	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.15 мл	1.0082×10^{-2} (95)	178
3	АСК 0.3 г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.25 мл	1.1412×10^{-2} (95)	216
4	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.15 мл	1.0003×10^{-2} (90)	285
5	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.25 мл	1.5886×10^{-2} (95)	296
6	АСК 0.6 г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.05 мл	1.8884×10^{-2} (105)	260
7	АСК 0.8 г, ТЭОС 0.23 мл, НСl 0.25 мл	1.388×10^{-2} (100)	380
8	АСК 0.8 г, ТЭОС 0.07 мл, НСl 0.05 мл	1.4481×10^{-2} (90)	387
9	АСК 0.8 г, ТЭОС 0.15 мл, НСl 0.15 мл	1.7523×10^{-2} (95)	456

ствии с планом латинского квадрата 3^3 : 0.07 мл (0.15, 0.23 мл) ТЭОС и 0.05 мл (0.15, 0.25 мл) 2М водного раствора HCl. Полученный результирующий раствор перемешивали в течение 8 ч при 20°C.

В химическом синтезе использовали поливиниловый спирт марки 16/1 высшего сорта, аминосульфоновую кислоту 99% “х. ч.” (Sigma Aldrich), фурфурол 99% “х. ч.” (Acros Organics), тетраэтоксисилан “ос. ч.” (ЭКОС), диметилсульфоксид 99% “х. ч.” (НеваРеактив). Массовая доля ацетатных групп в ПВС марки 16/1 составляла 0.8–2%.

Статистическую обработку данных проводили с помощью программы “Статистика”. Ионную проводимость предварительно увлажненных мембран: мембраны Нафион-115 и гибридных мембран измеряли в двухэлектродной ячейке при температуре 20–160°C, подключенной к импедансметру “Elins Electrochemical Instruments Z-1500 J” в интервале частот от 1 до 1.5 МГц. Степень набухания мембран в дистиллированной воде измеряли согласно методике [21]. Мембраны выдерживали в воде в течение 10 дней. Все варианты полученных мембран и эталонную мембрану Нафион-115 использовали для изготовления и апробации мембранно-электродных блоков и для осуществления электролиза дистиллированной воды при напряжении до 10 В. Исследуемые электролитические мембраны запрессовывали между электродами, в качестве которых использовали стальную сетку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее были получены первичные экспериментальные данные по синтезу электролитических мембран на основе ПВС [22]. В продолжение этих исследований была проведена серия экспериментальных работ по синтезу и исследованию степени набухания и ионной проводимости гибридных мембран на основе сшитого фурфуролом ПВС, модифицированного АСК и ТЭОС, цикл изготовления которых был описан выше. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Из табл. 3 полученные данные переносятся в программу “Статистика”, где автоматически просчитывается среднее значение сумм по каждому из критериев и строятся графики (рис. 1).

Применение метода планирования и статистической обработки результатов эксперимента позволило найти оптимальные соотношения основных функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и HCl), определяющих ионную проводимость и степень набухания в воде гибридных мембран ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, по всем 3-м факторам варьирования: $m_{\text{АСК}}$, $V_{\text{ТЭОС}}$ и V_{HCl} .

Исходя из табл. 3 видно, что оптимальное содержание компонентов гибридной мембраны, обеспечивших наибольшее значение ионной проводимости – 1.9×10^{-2} См/см (для увлажненной мембраны при температурном максимуме 105°C) должно быть следующее: $m_{\text{АСК}} = 0.6$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.05$ мл. Тогда как для остальных гибридных мембран с иным соотношением функциональных компонентов значения ионной проводимости варьируется в пределах 1.01×10^{-3} – 1.39×10^{-2} См/см при температуре 90–100°C. Тем не менее, исходя из статистического метода анализа экспериментальных данных, рис. 1а видно, что наибольшее среднее значение ионной проводимости должно быть при следующем соотношении функциональных компонентов: $m_{\text{АСК}} = 0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{HCl}} = 0.05$ мл.

Необходимо отметить, что для коммерческой мембраны Нафион-115 максимум ионной проводимости составляет 1.40×10^{-2} См/см при более низкой температуре – 55°C. Термическая устойчивость разработанных гибридных мембран достигает 150°C. Из этого следует, что нам удалось расширить температурный диапазон эксплуатации ионопроводящей гибридной мембраны, что важно для увеличения срока службы платиносодержащего катализатора мембранно-электродного блока ПТЭ.

Тем не менее, найденное оптимальное соотношение функциональных компонентов (АСК, ТЭОС и HCl), определяющее высокое значение ионной проводимости ги-

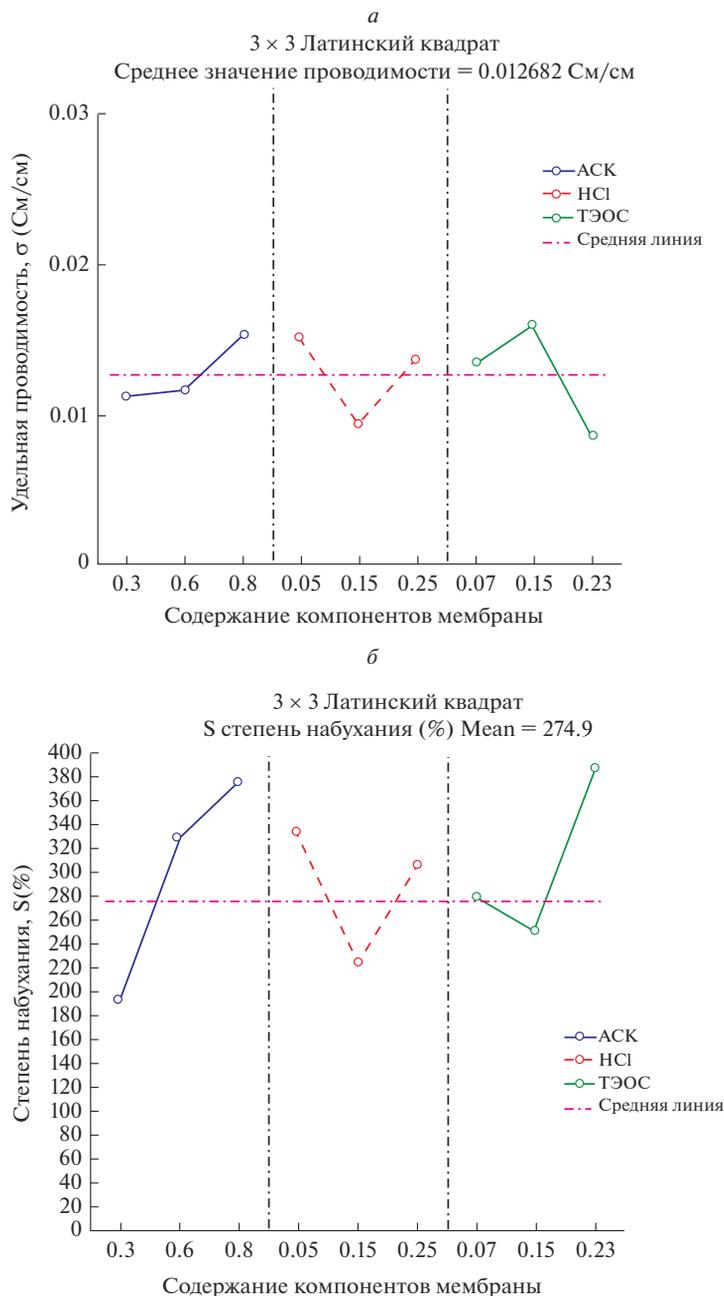


Рис. 1. Средние значения для всех параметров гибридных мембран: зависимость значения удельной ионной проводимости гибридных мембран от концентрационного соотношения функциональных компонентов (*a*); зависимость значения степени набухания гибридных мембран от концентрационного соотношения функциональных компонентов (*б*).

бридной мембраны ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС, не соответствует оптимальному соотношению этих компонентов в отношении степени набухания гибридных мембран в воде (табл. 3). Степень набухания мембраны в воде определяет ее механические свойства в

воде: чем меньше это значение, тем лучше сшивка полимера и, соответственно, прочностные характеристики мембраны. Исходя из табл. 3 видно, что наименьшее значение степени набухания (178%) определяется при $m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.07$ мл, $V_{\text{НСI}} = 0.15$ мл. Тогда как, для гибридных мембран с иным соотношением функциональных компонентов значение степени набухания выше и варьируется в пределах 200–456%. Особенно высокие значения степени набухания (456%) были получены у гибридной мембраны, содержащей 0.8 г АСК, 0.15 мл ТЭОС и 0.15 мл НСI, при этом максимум ионной проводимости этой мембраны составляла 1.75×10^{-2} См/см при температуре 95°C. Тем не менее, исходя из статистического метода анализа экспериментальных данных, рис. 1б видно, что наименьшее среднее значение степени набухания должно быть при следующем соотношении функциональных компонентов: $m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{НСI}} = 0.15$ мл.

Необходимо отметить, что степень набухания в воде мембраны Нафион-115 не превышает 20%. Полученные значения степени набухания гибридных мембран (при их выдержке в воде в течение 10-ти дней) являются приемлемыми, т. к. анализ литературных данных показал, что степень набухания аналогичных мембран изменяется в пределах 100–500% при их выдержке в воде не более 2-х суток [16, 17].

Исходя из вышесказанного следует, что для получения высоких значений ионной проводимости необходимо увеличить количество ионного допанта в их составе, тогда, как для уменьшения степени набухания этой мембраны в воде, необходимо, наоборот, уменьшить его содержание. Вероятно, на значение степени набухания мембран влияет содержание сшивающего агента – фурфурола. Помимо этого, тетраэтоксисилан может также являться сшивающим агентом, т.к. взаимодействует с ПВС с образованием сополимера – “ПВС–полисилоксан” [23]. Дальнейшее усовершенствование технологии жидкофазного синтеза, варьирование соотношения сшивающих агентов ионопроводящей гибридной мембраны позволит получить электролитическую мембрану с заданными физическими и электрофизическими свойствами.

Для определения типа ионной проводимости гибридных мембран (катионная или анионная проводимость) был проведен следующий эксперимент: изготовлены мембранно-электродные блоки (МЭБ) с использованием гибридных мембран (МЭБ 2) и эталонной мембраной Нафион-115 (МЭБ 1) для осуществления электролиза дистиллированной воды в силиконовой трубке, разделенной на катодное (–) и анодное (+) пространство МЭБ (рис. 2). Выявлено, что по окончании электролиза в электролизере с МЭБ 1 уровень воды в анодной части был ниже, чем в катодной, что закономерно указывает на движение протонов (H^+), окруженных молекулами воды, от анода (+) к катоду (–) через катионпроводящую мембрану Нафион. Тогда как для МЭБ 2 наблюдалось обратное явление: уровень воды в анодной части был выше, чем в катодной. Значит, гибридные мембраны пропускали OH^- -группы, окруженные молекулами воды, которые двигались от катода (–) к аноду (+), в результате этого уровень воды в анодном пространстве стал выше. Следовательно, разработанные гибридные мембраны на основе ПВС являются анионпроводящими.

Анионная проводимость гибридной мембраны, вероятно, возникает за счет присоединения к OH^- -группам ПВС сульфогрупп ($-\text{SO}_3^-$) аминсульфоновой кислоты (NH_2SO_3), имеющих структуру цвиттер-иона ($\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$) [23], и образования, тем самым, по цепи полимера свободных $-\text{NH}_3^+$ групп [24]. В дальнейшем применение ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопий позволит более точно определить механизм ионной проводимости разработанных мембран.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспектив-

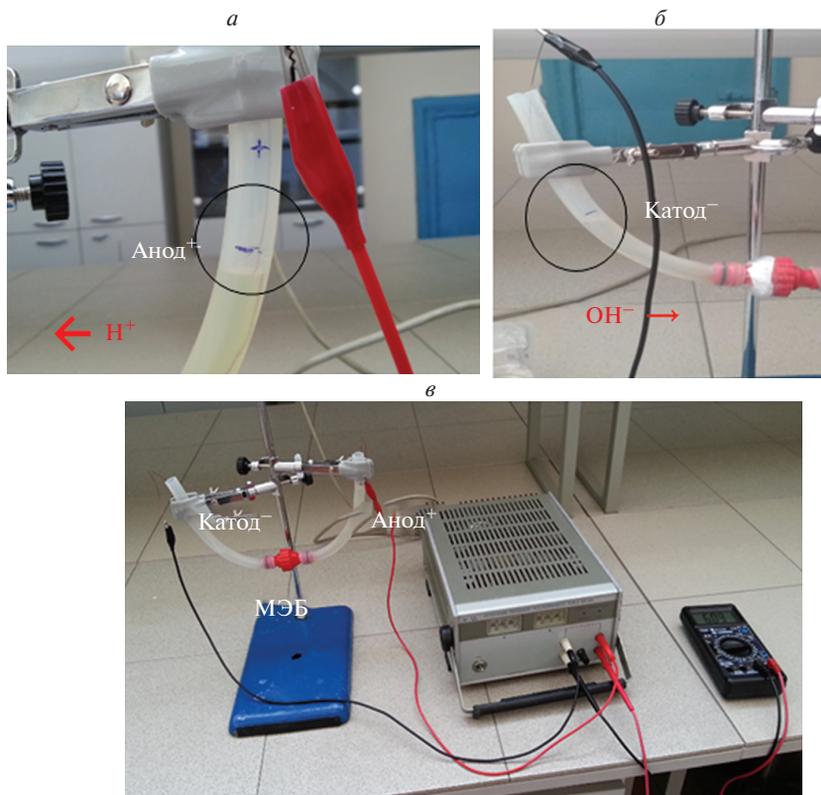


Рис. 2. Твердополимерные электролизеры дистиллированной воды: с МЭБ1 (а), с МЭБ 2 (б), общий вид электролизера (в).

ные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2019–2021 годы” № СП-2094.2019.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны анионпроводящие электролитические гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, содержащие аминсульфоновую кислоту и тетрозетоксисилан, которые являются более проводящими (значение ионной проводимости σ варьирует от 2.66×10^{-3} до 1.89×10^{-2} См/см при температурном максимуме 90–105°C) и термически стабильными (до 150°C), чем коммерческая мембрана Нафион-115. При этом значение степени набухания в воде δ разработанных мембран составляет 178–456%, а мембраны Нафион-115 – не более 20% после их выдержки в воде в течение 10-ти дней. Использование 3-х уровневго планирования эксперимента (метод 3^3 латинского квадрата), с последующей статической обработкой данных, позволило определить оптимальное соотношение функциональных компонентов гибридных мембран для получения высоких значений ионной проводимости и низких значений степени набухания в воде: $\sigma > 1 \times 10^{-2}$ См/см ($m_{\text{АСК}} = 0.8$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{НСl}} = 0.05$ мл) и $\delta < 200\%$ ($m_{\text{АСК}} = 0.3$ г, $V_{\text{ТЭОС}} = 0.15$ мл, $V_{\text{НСl}} = 0.15$ мл). Разработанные гибридные мембраны, при их дальнейшем усовершенствовании, перспективны для применения в водородно-воздушных и металльных твердополимерных топливных элементах, а также в твердополимерном электролизере дистиллированной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16. № 1. С. 7–19.
2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 209. P. 737–756.
3. Bochkareva S.S., Shashkina S.S. Hybrid membranes for fuel cells // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. VI. 289. P. 012005-1–012005-6.
4. Ivanchev S.S., Mjakin S.V. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties // *Russian Chem. Reviews*. 2010. V. 79. P. 101–117.
5. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2011. V. 50. № 3. P. 227–235.
6. Duraibabu Dhanapal, Min Xiao, Shuanjin Wang, Yuezhong Meng A Review on Sulfonated Polymer Composite/Organic-Inorganic Hybrid Membranes to Address Methanol Barrier Issue for Methanol Fuel Cells // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 668.
7. Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Yu. Hybrid membranes based on silicon dioxide and 2-hydroxyethylmethacrylate copolymers with 4-vinylpyridine // *Membranes and membrane technology*. 2016. V. 6. P. 138–143.
8. Moulay S. Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015. V. 54. P. 1289–1319.
9. Dodda J.M., Belsky P., Chmela J., Remis T., Smolna K., Tomas M., Kullova L., Kadlec J. Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method // *J. Materials Science*. 2015. V. 50. P. 6477–6490.
10. Chanthad C., Wootthikanokkhan J. Effects of crosslinking time and amount of sulfophthalic Acid on properties of the sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane // *J. Applied Polymer Science*. 2006. V. 101. P. 1931–1936.
11. Pundir S.S., Kuldeep M., Rai D.K. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA-[C₄C11m][HSO₄]-SiO₂ // *J. Solid State Electrochemistry*. 2018. V. 22. P. 1801–1815;
12. Мякин С.В., Сычев М.М., Васина Е.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Взаимосвязь между составом функциональных групп на поверхности гибридных силикофосфатных мембран и протонной проводимостью // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. № 1. С. 124–126.
13. Myakin S.V., Sychoy M.M., Vasina E.S., Ivanova A.G., Zagreb'nyi O.A., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Relationship between the composition of functional groups on the surface of hybrid silicophosphate membranes and their proton conductivity // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. V. 40. № 1. P. 97–98.
14. Пат. 2505481 Российская Федерация, МПК C01B33/20, H01M4/94. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) / Шилова О.А., Цветкова И.Н. / – № 2011118350/05; заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 11 с
15. Haryadi, Sugianto D., Ristopan E. Development of composite membranes of PVA-TEOS doped KOH for alkaline membrane fuel cell // *AIP Conference Proceedings*. 2015. V. 1699. Iss.1. P. 040016-1–040016-7.
16. Shabanpanah S., Omrani A., Lakouraj M.M. Fabrication and characterization of PVA/NNSA/GLA/nano-silica proton conducting composite membranes for DMFC applications // *Designed Monomers and Polymers*. V. 22(1). P. 130–139.
17. Cheng C., Yang Z., Pan J., Tong B., Xu T. Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery // *Separation and Purification Technology*. 2014. V. 136. P. 250–257.
18. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // *Альтернативная энергетика и экология*. 2004. Т. 20. № 12. С. 36–41.
19. Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. 93 с.
20. Макарова Е.В., Лисенков А.Н. Планирование экспериментов в условиях неоднородностей. Академия наук ССР, изд-во “Наука”. Москва. 1973. 219 с.
21. Солнышкова В.К., Карузина И.А. Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / сост. Павлодар: Кереку, 2011. 71 с.
22. Лёзова О.С., Загребельный О.А., Иванова А.Г., Шилова О.А. Разработка и исследование протонпроводящих мембран на основе поливинилового спирта, допированного NH₂SO₃H и SiO₂ // VII научно-практическая конференция с международным участием “Наука настоящего и будущего” для студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 3. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2019. Стр. 95–97.
23. Vijay P., Tripathi, Vinod K., Shahi. 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1- sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications // *Applied Materials and Interfaces*. 2009. V. 1. № 5. P. 1002–1012.
24. Gopi K.H., Dhavale V.M., Bhat S.D. Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells // *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. V. 2. P. 194–202.

РОЛЬ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ

© 2021 г. Н. Д. Яценко¹, *, Н. А. Вильбицкая¹, А. И. Яценко¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: natyacen@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Установлена роль жидкой фазы в формировании микроструктуры керамической облицовочной плитки с различными физико-техническими свойствами. Выявлено влияние природы сырьевых материалов и соотношения щелочных и щелочноземельных оксидов на образование при низкотемпературном обжиге различных кальцийсодержащих кристаллических фаз.

Ключевые слова: плавни, высококальциевый отход, кальцийсодержащие кристаллические фазы, низкотемпературный обжиг

DOI: 10.31857/S0132665121010133

ВВЕДЕНИЕ

Особенность производства керамической облицовочной плитки заключается в скоростном обжиге, что затрудняет завершение формирования ее фазового состава и микроструктуры и влияет на свойства готовой продукции.

Для ускорения фазообразования в состав масс вводят плавни в виде природного сырья – нефелинового сиенита, пегматита, перлита или синтезированного стеклобоя, что очень часто вызывает снижение интервала спекания, значительную огневую усадку и деформацию плитки.

Для решения этой проблемы российскими и зарубежными учеными разработан целый ряд технологий по производству фаянсовой малоусадочной керамической облицовочной плитки [1–3]. В качестве сырьевого компонента массы использовано кальцийсодержащее природное и техногенное сырье в виде мела, доломита, высококальциевых отходов различных производств, обуславливающее получение известкового фаянса, характеризующегося низкими прочностными свойствами [4, 5].

В связи с этим как с научной, так и с практической точки зрения несомненный интерес представляет управление процессами формирования микроструктуры, фазового состава и свойств керамической плитки на основе глинисто-карбонатного сырья при температурах обжига 1000–1050°C. Интенсификация процессов спекания таких масс происходит путем ввода щелочных природных и синтезированных материалов, а также при определенном соотношении оксидов щелочных (R_2O) и щелочноземельных (RO) металлов [6–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были разработаны составы масс на основе местного глинистого тугоплавкого сырья Ростовской области (глина Владимировского месторождения Ро-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Наименование сырья	Содержание оксидов								Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп	
Глина владимировская (ВКС)	59.48	23.86	2.29	0.83	1.39	3.48	—	9.67	100.0
Нефелинсиенит	48.20	25.40	2.10	2.30	1.50	8.20	11.1	1.2	100.0
Песок владимировский	97.34	0.65	—	0.12	0.32	0.41	—	0.73	100.0
Отход высококальциевый (ОВК)	1.93	0.92	2.64	48.63	3.36	0.10	0.30	42.12	100.0

Таблица 2. Химический состав разработанных масс

№ композиции	Содержание оксидов									RO/ R ₂ O
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп	
1	55.0	24.9	0.7	1.3	2.2	2.3	3.2	2.3	8.8	0.8
2	46.7	18.7	0.6	3.3	10.5	1.3	3.2	2.2	12.3	2.1
3	47.3	17.4	0.5	3.7	10.6	1.5	2.8	1.8	11.8	2.6
4	51.7	15.2	0.5	4.1	10.6	1.5	2.2	1.3	10.9	3.6
5	54.3	13.2	0.4	4.4	10.7	1.4	1.7	1.1	10.4	4.3
6	55.0	12.3	0.4	4.8	10.9	1.3	1.6	1.0	9.7	4.7

стовской области (ВКС) с содержанием оксида железа от 1.8–2.5%, нефелинового сиенита, песка и высококальциевого отхода, образующегося при очистке воды методом известкования на ГРЭС, ТЭС и атомных электростанциях. Химические составы сырьевых материалов и масс приведены в табл. 1, 2.

Исходные сырьевые материалы измельчали мокрым способом в фарфоровом барабане до прохождения через сито № 0063 (9426 отв./см²) в соответствии с ГОСТ 6613-86 с остатком 2–2.5%. Шликер высушивали до влажности пресспорошка 7–8%, просеивали через сито № 1 (51 отв./см²), формовали плитки размером 50 × 50 × 5 и кубики 50 × 50 × 50 мм способом полусухого формования на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа. Образцы обжигали в лабораторной муфельной печи с автоматическим регулируемым скоростным режимом обжига при температурах 950–1050°С. Общее время обжига с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 20 мин составило 100 мин. При этом скорость повышения температуры до максимальной составила 25°С/мин, скорость охлаждения 18–20°С/мин с помощью принудительной вентиляции.

Исследования послеобжиговых свойств (водопоглощения, предела прочности на сжатие) керамических образцов проводили в соответствии с существующими стандартными методиками [9, 10].

Для определения фазового состава керамического черепка на основе керамических масс, отличающихся содержанием щелочных (Na₂O, K₂O) и щелочноземельных (CaO, MgO) катионов проводили рентгенофазовые исследования с использованием дифрактометра ДРОН-3. Данные исследования позволили установить влияние природы сырьевых материалов и количества щелочных и щелочноземельных оксидов на образование кальцийсодержащих фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом влияния на эти процессы щелочных и щелочноземельных оксидов установлена зависимость основных свойств черепка от их соотношения. В исследуемых массах соотношение RO/R₂O изменяется от 0.8 до 4.7. При этом оптимальные резуль-

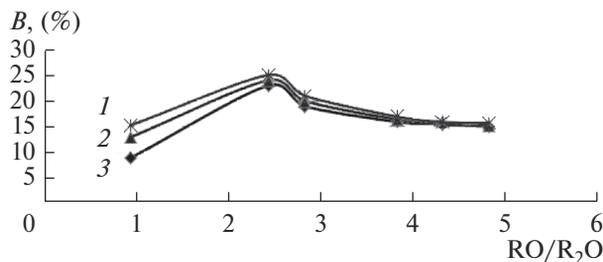


Рис. 1. Зависимость водопоглощения от соотношения RO/R₂O при различных температурах обжига, °C: 1 – 950, 2 – 1000; 3 – 1050.

таты по водопоглощению (согласно требованиям ГОСТ 6141-91) достигаются как при соотношении 0.8, так и 4.3–4.7 (рис. 1).

Черепок с водопоглощением не более 16% (по ГОСТ) формируется при температуре обжига 950°C. Соотношение RO/R₂O должно находиться в пределах не более 1.0 мас. % с низким содержанием CaO и в пределах 4.3–4.7 мас. % с высоким содержанием CaO. Повышение температуры обжига до температуры 1050°C расширяет интервал оптимальных значений RO/R₂O от 3.6 до 4.7 для высококальциевых масс и до 1.8 для масс с низким содержанием CaO.

В формировании исследуемых структур важную роль играют процессы, происходящие при низких температурах, которые, в конечном итоге, обеспечивают свойства черепка. При соотношении RO/R₂O менее 1.0, (композиция 1, табл. 2), наличие щелочных компонентов (5.5%) приводит к образованию жидкой фазы. Спекание наблюдается за счет жидкофазовых процессов, со значительной усадкой (табл. 3), а в высококальциевых тонкодисперсных массах (композиции 5, 6) формирование малоусадочной структуры происходит в результате низкотемпературных процессов кристаллизации и повышенной пористости черепка.

Формирование фазового состава и микроструктуры керамической плитки зависит и от природы используемых сырьевых материалов [11–13]. Для образования необходимого количества жидкой фазы в черепке, интенсифицирующей процесс спекания, в составы масс вводили природные и синтезированные щелочесодержащие материалы в виде пегматита (K₂O + Na₂O = 7.25%) и стеклобоя (K₂O + Na₂O = 14.6%). Кальцийсодержащие материалы, являющиеся основой для формирования кристаллических фаз, вводили в различном количестве в виде мела или высококальциевого отхода (ОВК) химводоочистки электростанций.

Исходя из заданного химического состава и установленных оптимальных соотношений RO/R₂O = 1.2 и 4.3–4.7 разработали шихтовые составы масс (табл. 4), в которых содержание мела меняется от 2.7 до 18.2%, ОВК от 3.1 до 19.8%, пегматита от 30.7 до 62.9%, стеклобоя от 15.2 до 30.6%, что обеспечивает соотношения RO/R₂O 1.2 и 4.7.

Подготовку керамического шликера, формование, сушку и обжиг образцов проводили согласно ранее приведенной методике. Свойства исследуемых образцов (табл. 5) показывают, что в образцах составов 1, 4, 6, 7 формируется малоусадочная структура. При этом в качестве щелочесодержащего компонента содержится пегматит и не наблюдается зависимости от количества вводимого кальцийсодержащего материала и его вида (мела и ОВК). Водопоглощение этих образцов составляет 16–17% за исключением образца состава 6, водопоглощение которого более 20%. В нем содержание пегматита наименьшее и составляет 30.7%. Все образцы, содержащие стеклобой (составы 2, 3, 5, 8) также независимо от содержания кальцийсодержащего компонента и материала, которым он вводится, имеют высокую усадку – 1.2% (состав 5, содержание стеклобоя 15%) до 2.30% при максимальном содержании стеклобоя 30.6% в составе 3.

Таблица 3. Послеобжиговые свойства керамических образцов

№ композиции	Свойства черепка				
	водопоглощение, %, при температурах, °С			усадка, % при 950°С	прочность на сжатие (МПа) при 950°С
	950	1000	1050		
1	16.8	13.7	12.3	1.5	50.0
2	24.8	24.0	23.0	1.3	40.0
3	21.2	20.0	19.0	1.0	42.0
4	18.0	17.7	16.5	0.8	44.0
5	16.5	16.0	15.8	0.5	48.0
6	16.0	16.0	15.5	0.5	48.0

Таблица 4. Составы масс шихты

№ п/п	Материалы	Содержание компонентов, % по массе, в композициях							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Глина	38.5	55.3	60.7	26.9	54.3	37.8	26.7	60.5
2	Песок	12.0	13.7	6.0	2.6	13.3	11.7	2.6	5.9
3	Пегматит	31.3	—	—	63.4	—	30.7	62.9	—
4	Стеклобой	—	15.2	30.6	—	15.0	—	—	30.5
5	Мел	18.2	15.8	2.7	7.1	—	—	—	—
6	ОВК	—	—	—	—	17.4	19.8	7.9	3.1
Сумма		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
RO/R ₂ O		4.7	4.7	1.2	1.2	4.7	4.7	1.2	1.2

Таблица 5. Физико-химические свойства образцов

№ композиции	Содержание оксидов, мас. %		RO/R ₂ O	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
	RO	R ₂ O				
1	12.33	2.60	4.7	0.35	16.43	23.95
2	12.07	2.55	4.7	1.85	11.09	32.60
3	5.66	4.73	1.2	2.30	5.35	49.14
4	5.10	4.22	1.2	-1.00	16.24	11.78
5	12.51	2.73	4.7	1.20	12.82	38.58
6	12.94	2.64	4.7	0.15	20.62	19.26
7	6.37	5.12	1.2	-0.50	16.94	13.86
8	6.18	5.05	1.2	2.25	7.39	46.41

Водопоглощение этих образцов составляет от 5.3 до 12.8%. Прочность образцов на сжатие на основе пегматита значительно ниже, от 11.78 до 23.85 МПа.

Полученные результаты свидетельствуют о формировании различных по фазовому составу и свойствам микроструктур, что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями (рис. 2).

На рентгенограммах всех исследуемых образцов идентифицирована кристаллическая фаза β -кварца с дифракционными максимумами, нм: (0.429, 0.336, 0.245, 0.228). Остальной фазовый состав отличается в зависимости от используемых сырьевых материалов. Все образцы на основе пегматита (композиции 1, 4, 6, 7) содержат преимущественно низкотемпературную форму калиевого полевого шпата (микроклина) с дифракционными максимумами, нм (0.382, 0.348, 0.325), что свидетельствует о том, что его полного перехода в расплав не произошло. В образцах присутствует анортит (0.404, 0.320, 0.313 нм) и высококальциевый твердый раствор мелилитового ряда (0.307, 0.285, 0.245 нм), зависит от содержания CaO.

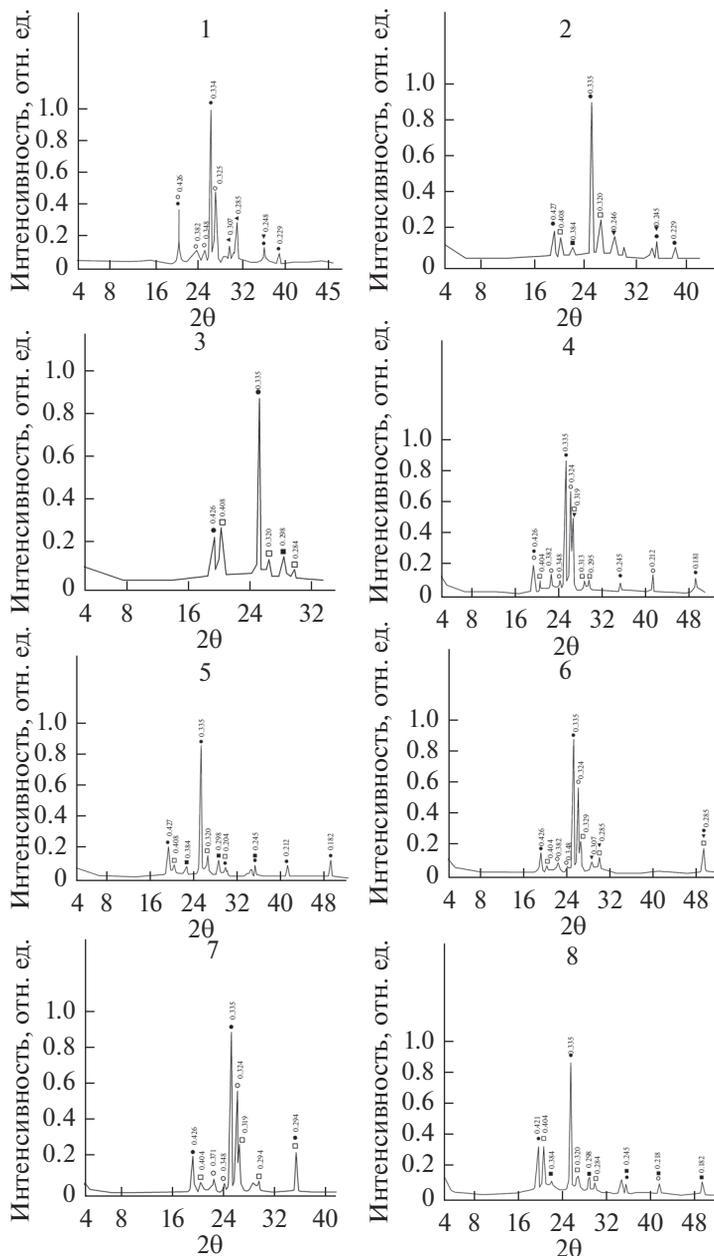


Рис. 2. Рентгенограммы керамических образцов составов 1–8, полученных обжигом при температуре 1000°C: ● – кварц; □ – анортит; ■ – волластонит; ◄ – мелилит; ○ – микроклин.

Образцы, содержащие в качестве щелочесодержащего компонента стеклобой (композиции 2, 3, 5, 8), отличаются наличием, помимо анортита, кристаллической фазы волластонита (0.384, 0.298, 0.248 нм). Это приводит к повышению прочностных свойств керамического черепка (от 32.6 до 49.1 МПа; табл. 5), но с повышенной усадкой. Формирование малоусадочной структуры с повышенной пористостью и пони-

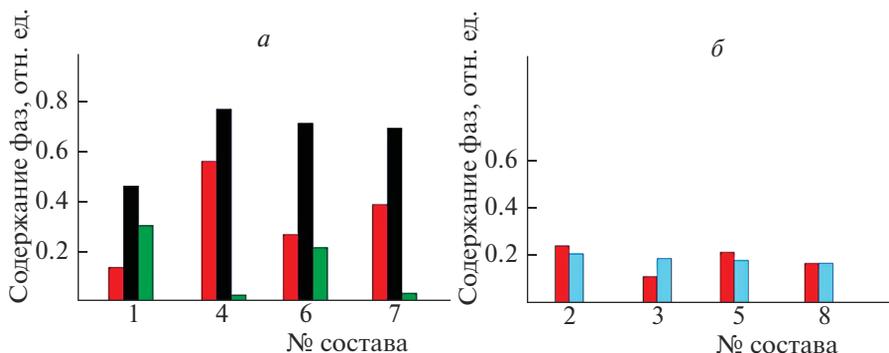


Рис. 3. Содержание кристаллических фаз: ■ – мелилит, ■ – микроклин, ■ – анортит, ■ – волластонит.

женной прочностью обеспечивается кристаллизацией анортита и мелилита при меньшем содержании стеклофазы (композиции 1, 4, 6, 7).

Относительное количественное соотношение формирующихся кристаллических фаз, согласно интенсивности дифракционных максимумов, приведенных на рис. 3, значительно отличается как в образцах на основе пегматита, так и на основе стеклобоя.

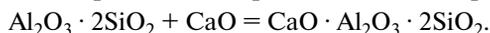
В образцах на основе пегматита присутствует микроклин (калиевый полевой шпат), количество которого зависит от содержания пегматита в массе. Наибольшее количество анортита образуется в образцах составов 4 и 7, в присутствии значительного количества R_2O (4.22 и 5.12% соответственно) и отсутствии других кальцийсодержащих фаз. В образцах 1 и 6, содержащих максимальное количество CaO , введенного мелом и ОВК, наблюдается приблизительно одинаковое содержание, но в меньшем количестве, анортита и мелилитового твердого раствора.

В образцах на основе стеклобоя количество волластонита, согласно интенсивности дифракционных пиков, практически одинаково, а количество анортита уменьшается при снижении содержания в массе CaO . Эти результаты свидетельствуют о том, что первоначально образуется волластонит, а оставшийся от его образования CaO идет на формирование анортита.

При избытке жидкой фазы, образующейся за счет стеклобоя, процессы кристаллизации при температурах 950–1050°C происходят по следующей реакции:



В присутствии пегматита при температурах 950–1000°C происходит формирование кальцийсодержащих кристаллических фаз, первоначально твердого раствора мелилитового ряда, непосредственно с участием $CaCO_3$. При более высоких температурах (выше 1000°C) образуется анортит после образования CaO по реакции:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа кальцийсодержащих кристаллических фаз зависит от скорости процесса декарбонизации, на которую существенное влияние оказывает жидкая фаза и ее количество. В образцах на основе стеклобоя происходит образование волластонита при непосредственном взаимодействии метакаолинита с CaO , скорость образования которого, как показывают проведенные исследования, значительно выше в присутствии жидкой фазы, а затем анортита с остатком CaO , обеспечивая высокую прочность структуры, сцементированной значительным количеством стеклофазы с повышенной усадкой.

При наличии пегматита, который при температурах до 1000°C не расплавляется (температура его плавления выше 1200°C), скорость процесса декарбонизации ниже. Формирование структуры зависит от количества карбонатного материала. При содержании CaO более 10% из-за более медленного процесса декарбонизации часть нераз-

ложившегося CaCO_3 с метакаолинитом образует кальцийсодержащий твердый раствор мелелито-геленитового ряда, а другая часть уже образовавшегося CaO идет на формирование анортита. В этих же образцах с содержанием CaO 5–6 мас. % образуется только анортит. Отсутствие значительного количества жидкой фазы и поризация массы приводит к формированию черепка с повышенной пористостью и низкой усадкой (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Управление фазовым составом и микроструктурой формирующегося черепка керамической облицовочной плитки, для которой важнейшими свойствами наряду с водопоглощением и прочностью является низкая усадка, обеспечивается при использовании глинисто-карбонатных шихт и щелочесодержащего компонента, обуславливающих образование преимущественно кристаллических структур за счет регулирования физико-химических процессов в условиях низкотемпературного обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yatsenko N.D., Zubekhin A.P., Golovanova S.P., Rat'kova V.P., Vil'bitskaya N.A.* An efficient technology for production of faience articles using calcium-containing waste // *Glass and Ceramics*. 1999. Т. 56. № 9–10. С. 271–273.
2. *Кочан И.С., Дятлова Е.М.* Малоусадочные плитки с использованием кальций содержащих пород // *Стекло и керамика*. 1990. № 12. С. 4–6.
3. *Рыценко М.И., Лисачук Г.В.* Повышение эксплуатационных свойств керамики. Харьков:Вища. шк., 1987. 104 с.
4. *Yatsenko N.D., Vil'bitskaya N.A., Golovanova S.P., Zubekhin A.P., Rat'kova V.P.* Intensification of sintering of calcium-bearing ceramic // *Glass and Ceramics*. 2000. Т. 57. № 9–10. С. 318–321.
5. *Мороз В.И.* Влияние мела на образование кристаллических фаз из глинистых минералов и полиминеральных глин // *Стекло и керамика*. 1978. № 4. С. 23
6. *Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Ратькова В.П.* Влияние щелочноземельного модуля на интенсификацию спекания кальцийсодержащих керамических масс // *Качество, безопасность энерго- и ресурсосбережения в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI в.*: Сб. докл. Междунар. науч. практ. конф., 2000. Ч. 2. С. 63–64.
7. *Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Липкин М.С.* Использование комплексного минерализатора в интенсификации спекания высококальциевых масс // *Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки*. 2002. № 2. С. 93–96.
8. *Яценко Н.Д., Голованова С.П., Лихота О.В., Вильбицкая Н.А.* Влияние природы сырьевых материалов и минерализаторов на спекание керамических масс // *Вестник БГТУ*. 2003. № 5. Ч. 2. С. 287–289.
9. ГОСТ 7025-91 “Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости”. М.: Стандартинформ, 2006. 16 с.
10. ГОСТ 8462-85 “Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе”. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 7 с.
11. *Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Е.А., Яценко Н.Д.* Научные основы спекания в силикатных технологиях // *Техника и технология силикатов*. 2014. Т. 21. № 2. С. 16–19.
12. *Зубехин А.П., Яценко Н.Д.* Теоретические основы инновационных технологий строительной керамики // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 88–92.
13. *Vil'bitskaya N.A., Golovanova S.P., Zubekhin A.P., Yatsenko N.D.* Intensification of sintering of ceramic tiles using high-calcium waste products and lithium-containing mineralizers // *Glass and Ceramics*. 2002. Т. 4. С. 21.
14. *Yatsenko N.D., Vil'bitskaya N.A., Chernyshev V.M., Zakarlyuka S.G., Yatsenko A.I.* Control of structure and phase formation in the development of low-temperature technologies based on clay-containing raw material // *Glass and Ceramics*. 2017. Т. 73. № 11–12. С. 446–449.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В СИСТЕМЕ
ZrO₂–Y₂O₃–Eu₂O₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МОКРОГО СМЕШЕНИЯ
И СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ СВЧ-ОБРАБОТКОЙ**

© 2021 г. М. В. Кескинова^{1, 2, *}, Д. А. Константинова¹, С. В. Мякин¹,
Н. Ю. Федоренко², М. М. Сычев^{1, 2}

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

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

*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Показано, что для люминофоров ZrO₂–Y₂O₃–Eu₂O₃, полученных методом мокрого смешения с использованием оксохлорида циркония и ацетата иттрия, высокотемпературная (1100°C) обработка под действием СВЧ-излучения приводит к значительному росту яркости люминесценции, в 1.75 раза превосходящей значение для промышленного люминофора на основе Y₂O₃ : Eu³⁺. Для люминофора идентичного состава, полученного методом совместного осаждения гидроксидов из растворов соответствующих нитратов, аналогичная СВЧ-термообработка приводит к резкому снижению яркости. Наблюдаемые различия характеристик синтезированных люминофоров сопоставлены с изменениями функционального состава их поверхности и дисперсности в результате СВЧ-термообработки.

Ключевые слова: люминофор, оксид циркония, оксид иттрия, европий, соосаждение, мокрое смешение, СВЧ-обработка

DOI: 10.31857/S0132665120060116

ВВЕДЕНИЕ

Высокие показатели физико-химических свойств диоксида циркония определяют широкий спектр областей практического применения материалов и изделий на основе ZrO₂. Диоксид циркония, более экономичный по сравнению с оксидом иттрия, является перспективным материалом для различных люминофоров благодаря своей механической и термической стабильности, а также высоким показателям люминесценции, достигаемыми люминофорами на его основе [1, 2].

Синтез люминофоров на основе тугоплавких материалов в муфельной печи требует значительных энергетических и временных затрат. Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относится диоксид циркония, обеспечивает объемное разогревание материала за счет пондеромоторных сил и электродиффузионного переноса массы [3–5].

Данный подход позволяет значительно повысить степень структурного совершенства материалов, тем самым обеспечивая улучшение их целевых характеристик, в частности, повышение яркости люминофоров [4, 5].

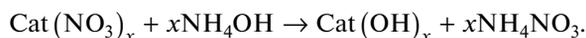
Цель данной работы – изучение возможности повышения яркости люминофоров на основе системы $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}Eu_2O_3$ за счет использования СВЧ-термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были получены люминофоры в системе $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}Eu_2O_3$ методами мокрого смешения (серия 1) и совместного осаждения (серия 2).

Для получения образцов серии 1 исходные реагенты: оксохлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ “х. ч.”, ацетат иттрия $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ “ч.” и оксид европия Eu_2O_3 “х. ч.”, смешивали в расчетном (стехиометрическом, исходя из количества получаемого продукта) соотношении, составляющем 80 : 5 : 15 мас. % (в пересчете на оксиды ZrO_2 , Y_2O_3 и Eu_2O_3 соответственно), подвергали механической обработке в агатовой ступке в этиловом спирте до образования однородной суспензии. Полученную смесь сушили на воздухе в течение 24 ч, затем обжигали в муфельной печи при 700°C со скоростью нагревания $1.67^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермической выдержкой в течение 1 ч.

Получение образцов серии 2 проводили методом обратного совместного осаждения гидроксидов при постоянном перемешивании [6]. Такой способ проведения процесса позволяет контролировать протекание обменной реакции, протекающей по схеме:



В качестве исходных реагентов были выбраны 1 М водные растворы оксинитрата циркония $ZrO(\text{NO}_3)_2 \cdot 2H_2O$ “ч. д. а.”, нитрата иттрия $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6H_2O$ “х. ч.”, нитрата европия, который получали растворением порошка Eu_2O_3 “х. ч.” в 35% HNO_3 (в аналогичном серии 1 соотношении в пересчете на соответствующие оксиды); осадитель – водный раствор аммиака (NH_4OH).

Для улучшения распределения компонентов в осажденном продукте полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали и подвергали низкотемпературной обработке при температуре -25°C в течение 24 ч для снижения степени агломерации осадка за счет вымораживания значительной части адсорбированной и структурно связанной воды [7, 8]. Сушку осуществляли в сушильном шкафу ПМФ-8/РТ-900 (Россия) при 110°C в керамических чашках на воздухе в течение 2 ч. Обжиг высушенного ксерогеля проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 (Литва) при 700°C (1 ч, на воздухе в керамических чашках). После термообработки был получен нанокристаллический тонкопористый порошок на основе диоксида циркония [9].

В данной системе $Eu(\text{III})$ является активатором люминесценции. Кроме того, оксид европия выступает в качестве стабилизатора высокотемпературной (кубической) модификации ZrO_2 [10]. Оксид иттрия в количестве 5 мас. % используется для усиления эффекта стабилизации кубической фазы ZrO_2 [11]. Для СВЧ обработки образцов использовали установку микроволнового нагревания с камерой волноводного типа, которая включает магнетрон 2.45 ГГц (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ , равной 12.3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру ($45 \times 90 \times 170$ мм), датчики подводимой и отраженной СВЧ-энергии.

Образцы люминофоров подвергали нагреванию до 1100°C и выдерживали при этой температуре 10 мин. Яркость и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648 при $\lambda_{\text{возб}} = 376$ нм. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием установки Rigaku Smart Lab 3. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программ SearchMatch, DifWin и Excel. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Селякова–Шеррера [12]:

Таблица 1. Характеристики люминофоров

Условия синтеза	Относительная яркость (нормированная относительно промышленного люминофора на основе $Y_2O_3 : Eu^{3+}$)	Средний размер кристаллов, нм
Мокрое смешение (серия 1), до СВЧ-обработки	0.88	25
Мокрое смешение (серия 1), после СВЧ-обработки	1.74	333
Соосаждение (серия 2), до СВЧ-обработки	0.98	5
Соосаждение (серия 2), после СВЧ-обработки	0.43	182

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны CuK_{α} , β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Определение области когерентного рассеяния методом рентгеновской дифракции основано на изменении формы профиля дифракционного отражения при изменении размера зерна. В общем случае размер отдельного зерна может не совпадать с размером ОКР и может быть ниже значений, полученных методом электронной микроскопии [13]. Содержание функциональных групп на поверхности исследуемых материалов определяли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (РЦА) [14, 15]. В ходе эксперимента с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) измеряли значения оптической плотности исходного водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0), аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора (D_2).

Содержание групп с соответствующим значением pK_a рассчитывали по формуле (2):

$$q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| C_{\text{ind}} V_{\text{ind}} / D_0, \quad (2)$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа, m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок; знак “+” соответствует разнонаправленному, а “–” – однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА полученных образцов представлены на рис. 1. Для люминофоров серии 1 они соответствуют кубическому $s\text{-ZrO}_2$ с незначительным смещением основных пиков в сторону увеличения значений 2θ , в т. ч. наиболее интенсивного пика с 30.12° (в соответствии с карточкой PDF 49-1642 из базы данных SearchMatch) до 30.21° после СВЧ-обработки. Кроме того, наблюдается небольшая примесь моноклинного ZrO_2 (карточка PDF 7-343). На основе данных рентгеновской дифракции был рассчитан средний размер ОКР (табл. 1) в решетке люминофоров. СВЧ-обработка приводит к образованию монофазного кубического ZrO_2 и росту среднего размера кристаллов более, чем на порядок.

Напротив, для люминофоров серии 2 наблюдается смещение положения характерных пиков $s\text{-ZrO}_2$ в сторону уменьшения значений 2θ (до 29.88° для наиболее интен-

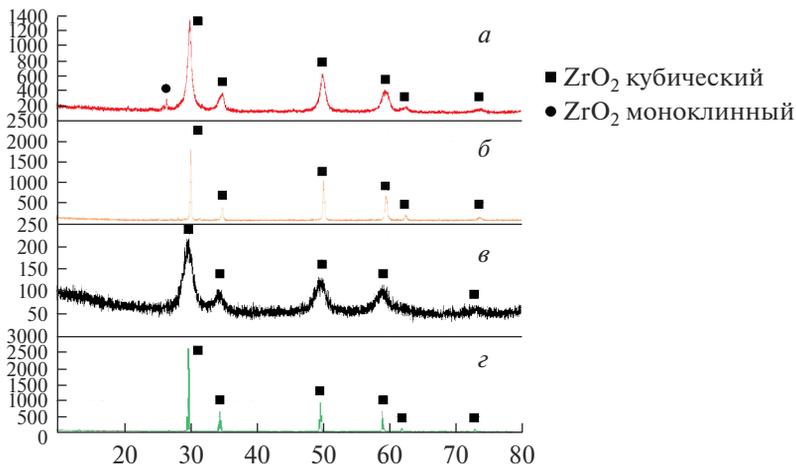


Рис. 1. Дифрактограммы люминофоров, полученных методами: мокрого смешения до СВЧ (*a*), мокрого смешения после СВЧ (*б*), соосаждения до СВЧ (*в*), соосаждения после СВЧ (*г*).

сивного пика) как до, так и после СВЧ обработки, при этом наблюдается намного более значительный по сравнению с серией 1 средний размер ОКР.

В целом воздействие СВЧ способствует росту среднего размера кристаллов и увеличению выхода кубического ZrO_2 . Как известно, эти факторы положительно влияют на эффективность люминесценции [16, 17].

В [18] было показано, что содержание определенных центров на поверхности различных люминофоров оказывает значительное влияние на их яркостные характеристики за счет таких факторов, как преимущественная локализация активных центров люминесценции, образование “электронных ловушек” и т.д. Результаты исследования функционального состава поверхности, приведенные в табл. 2, показывают, что для образцов серии 1 СВЧ-термообработка приводит к трехкратному (в сравнении с исходными необработанными образцами) увеличению содержания на поверхности льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) с pK_a 14.2, соответствующих атомам металлов. В результате СВЧ-термообработки наблюдается двукратное увеличение льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a -0.3 , соответствующих атомам кислорода, в сочетании с резким (в 7.5 раз) снижением содержания бренстедовских центров с pK_a 5.0, соответствующих гидроксильным группам слабокислого типа. Такое изменение функционального состава поверхности соответствует дегидроксилированию поверхности с увеличением количества элемент-кислородных мостиковых связей на поверхности.

Для образцов серии 2 аналогичная СВЧ-обработка приводит к резкому (примерно в 5 раз) снижению содержания бренстедовских центров по сравнению с исходным необработанным материалом, что соответствует дегидроксилированию в результате термообработки. Вместо ожидаемого увеличения содержания льюисовских центров концентрация как ЛКЦ, так и ЛОЦ снижается примерно в 3 раза, что может быть обусловлено агломерацией частиц люминофора.

Спектры фотолюминесценции исследуемых люминофоров до и после СВЧ-обработки представлены на рис. 2. Полосы нормированы по магнитно-дипольному переходу, интенсивность которого не зависит от симметрии. На спектрах люминесценции до СВЧ-обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 614, 626, 653, 700, 705 и 714 нм,

Таблица 2. Результаты анализа РЦА люминофоров

	Условия синтеза	Содержание центров, мкмоль/г		
		pK_a 14.2	pK_a -0.3	pK_a 5.0
Серия 1	До СВЧ-обработки	9.7	0.6	1.5
	После СВЧ-обработки	29.8	1.1	0.2
Серия 2	До СВЧ-обработки	55.5	1.4	1.9
	После СВЧ-обработки	17.2	0.4	0.4

в целом, соответствующие переходам $4f-4f$ Eu^{3+} [17]. В частности, полосы при 592 и 606 нм относят к ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходам Eu^{3+} в с- ZrO_2 соответственно, а полосы при 614 и 626 нм соответствуют ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в m- ZrO_2 . Расщепление происходит вследствие пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 653 и 705 нм относятся к ${}^5D_0-{}^7F_3$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в кубическом ZrO_2 соответственно [19]. Расщепление полос в диапазоне от 700 до 714 нм также свидетельствует о пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 581 и 705 нм, вероятно, относятся к ${}^5D_0-{}^7F_0$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2 .

В спектрах образцов после СВЧ-обработки при 1100°C в течение 10 мин присутствуют почти все вышеперечисленные полосы. Отличие составляют полосы при 614 и 626 нм, которые выражены значительно слабее, что свидетельствует о почти полном отсутствии моноклинного ZrO_2 после синтеза в микроволновой печи, на что указывает также уменьшение интенсивности полос в районе 580 и 700 нм.

В спектрах образцов, подвергнутых СВЧ-обработке, выявлена полоса при 634 нм, соответствующая рассмотренному ранее ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в кубической фазе ZrO_2 . Расщепление полосы при 614 нм на две составляющие (при 614 и 634 нм) происходит в следствие пониженной локальной симметрии ионов Eu^{3+} . В случае получения люминофора методом соосаждения с последующей СВЧ-обработкой полоса при 634 нм интенсивнее, так как симметрия кристаллического окружения ионов европия ниже по сравнению с люминофорами, полученными методом смешения, обработанными в СВЧ-печи.

В табл. 1 приведена относительная яркость люминесценции полученных люминофоров в сопоставлении с соответствующим значением для промышленного образца $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$.

Полученные данные показывают, что для образца из серии 1 высокотемпературная СВЧ-обработка привела к примерно 2-х кратному росту яркости до уровня, значительно превышающего яркость промышленного аналога, что соответствует наблюдаемому максимальному росту размера кристаллов. Напротив, в случае люминофора из серии 2 аналогичная обработка привела к снижению яркости в 2.3 раза. Помимо указанного увеличения размера кристаллов, наблюдаемые различия могут быть обусловлены тем, что для люминофоров, полученных методом мокрого смешения, по сравнению с аналогами, получаемыми посредством соосаждения, СВЧ-обработка приводит к росту содержания поверхностных льюисовских центров (в т. ч. ионов европия), в сочетании с более значительным снижением содержания брэнстедовских центров (гидроксильных групп), выступающих в качестве центров мультифононного тушения люминесценции [20, 21].

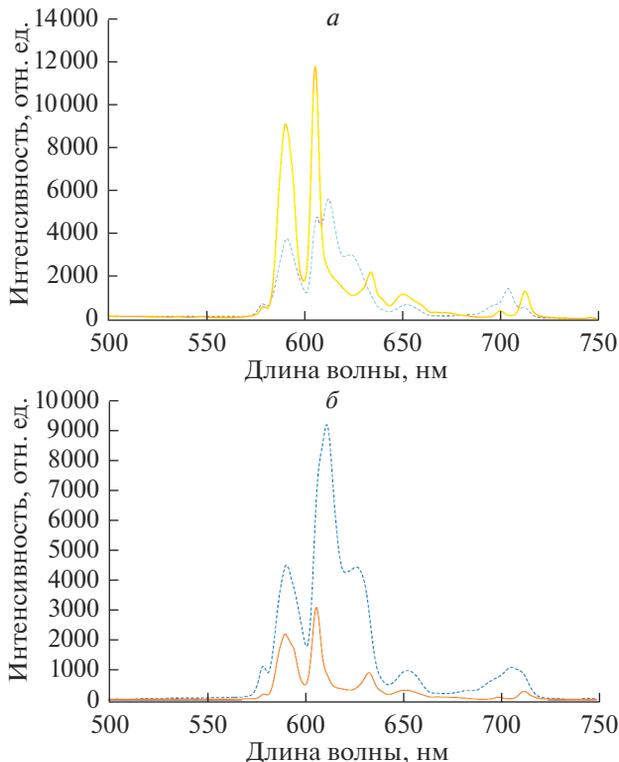


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции люминофоров, полученных методами мокрого смешения (а) и совместного осаждения (б) до (---) и после (—) СВЧ обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что применение метода мокрого смешения с последующей высокотемпературной (1100°C) обработкой под действием СВЧ-излучения позволяет синтезировать люминофоры в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$, по яркости люминесценции значительно превышающие промышленный $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Синтезированные люминофоры перспективны для использования в качестве “красной” компоненты в светодиодах белого света с повышенным индексом цветопередачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamrakar R.K., Bisen D.P., Upadhyay K. Photoluminescence behavior of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ with variable concentration of Eu^{3+} doped phosphor // J. Radiation Research and Applied Sciences. 2015. V. 8. P. 11–16.
2. Lam T.K.G., Opalinska A., Chudoba T., Benkowski K., Lojkowski W., Tran K.A., Nguyenand T.B., Le Q.M. Preparation and characterization of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles using a high pressure assisted soft template // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 1. P. 025008–025013.
3. Janney M.A., Kimrey H.D., Kiggins J.O. Microwave proceedings of ceramics: guide–lines used of the Oak Ridge Laboratory // MRS Symp. Proc. 1992. V. 269. P. 173–185.
4. Keskinova M.V., Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Kolobkova E.V., Turkin I.A., Nakanishi Y., Hara K. Synthesis of chlorine–silicate phosphors for white light-emitting diodes // Advanced Materials Research. 2015. V. 1117. P. 48–51.

5. *Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A.* Microwave Synthesis of Eu-doped Silicate Phosphor // JAP Conf. Proc. 2016. P. 011108–1–011108–6.
6. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 462–468.
7. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Сравнительное исследование порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 500–508.
8. *Ковалько Н.Ю., Долгин А.С., Ефимова Л.Н., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 77–83.
9. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Малкова А.Н., Лермонтов С.А., Морозова Л.В., Полякова И.Г., Шилова О.А.* Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 415–424.
10. *Smit K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Opalinska A., Fidelus J.D., Lojkowski W.* Europium doped zirconia luminescence // Optical Materials. 2010. 32. P. 827–831.
11. *Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Мельникова А.Г.* Формирование волокон $\alpha-Al_2O_3$ в керамике $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 10. С. 13–15.
12. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
13. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
14. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
15. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017. 284 с.
16. *Wang W.N., Widiyastuti W., Ogi T., I. Lenggoro W., Okuyama K.* Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 7. P. 1723–1730.
17. *Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Zavalova A.Yu., Kirilenko D.A., Pankin D.V.* Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 3. P. 378–388.
18. *Bakhtemyev V.V., Minakova T.S., Mjakin S.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Nikandrova A.A., Ekimova I.A., Eremina N.S., Sychov M.M., Ringuede A.* Synthesis and surface characterization of nano-sized $Y_2O_3:Eu$ and YAG:Eu luminescent phosphors which are useful for photodynamic therapy of cancer // European J. Nanomedicine. 2016. V. 8. I. 4. P. 173–184.
19. *Пустоваров В.А.* Спектроскопия редкоземельных ионов. УРФУ, 2016. 69 с.
20. *Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенигин А.С.* Оптическая стеклокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 12–19.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tb^{3+} И $AgBr$ © 2021 г. М. А. Гирсова¹, *, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Синтезированы композиционные материалы, содержащие ионы Tb^{3+} и бромид серебра, на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол. Установлено, что образцы, в зависимости от условий их синтеза, обладают УФ ($\lambda_{\text{люм}} = 310$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм) и сине-зеленой ($\lambda_{\text{люм}} = 400\text{--}545$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 316\text{--}375$ нм) люминесценцией, обусловленной присутствием кремниевых дефектных центров и наличием парных центров $Ag^+ - Ag^+$, Tb^{3+} ионов, изолированных Ag^+ ионов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено концентрационное распределение элементов по толщине образцов.

Ключевые слова: серебросодержащие композиционные материалы, тербий, люминесценция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665121010054

ВВЕДЕНИЕ

Серебросодержащие стекла, допированные тербием, обладают видимой люминесценцией, а одновременное присутствие ионов, наночастиц, кластеров серебра и редкоземельных активаторов приводит к усилению люминесценции материала [1–5].

В настоящей работе проведено исследование двух концентрационных серий композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, активированных ионами тербия и бромидом серебра, методом люминесцентной спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассмотрены композиционные материалы (КМ) на основе нанопористых силикатных стекол (ПС 8В-НТ), содержащие бромид серебра в присутствии ионов тербия. По данным химического анализа базовые ПС-матрицы в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5\text{--}25 \times 5\text{--}15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм) содержат, мас. %: $0.30Na_2O$, $3.14B_2O_3$, $0.11Al_2O_3$, $96.45SiO_2$ [6–8]. Ранее было установлено, что матрицы ПС 8В-НТ обладают следующими параметрами пор: пористость $W = 30\%$, удельная поверхность пор $S_{уд} = 200$ м²/г, средний диаметр пор $D = 3\text{--}5$ нм [8]. Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала образцы ПС пропитывали в стабилизированных добавлением концентрированной HNO_3 водных растворах (50, 10 мг/мл) $AgNO_3$ в присутствии (20, 10 мг/мл $Tb(NO_3)_3$)

при комнатной температуре в течение суток. Затем в водном растворе галоидной соли (0.6 М KBr) при 50°C в условиях термостатирования ($\pm 1^\circ\text{C}$) без принудительного перемешивания в течение 20–45 мин. При приготовлении растворов для синтеза всех материалов использовали реактивы марки “х. ч.”: серебро азотнокислое AgNO_3 , калий бромистый KBr, 5-водный нитрат тербия $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все образцы КМ были высушены при 120°C между стадиями и по окончании пропиток. Во всех композиционных материалах на базе ПС-матриц, содержащих бромид серебра в присутствии тербия, было определено содержание серебра и щелочных металлов в пересчете на оксид, мас. %: (0.15–0.23) Na_2O , (0.37–0.40) K_2O , (0.06–0.60) Ag_2O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (Thermo Scientific, США). Обозначение синтезированных образцов (Ag_2O по анализу, мас. %): 10Ag/10Tb (0.06), 50Ag/20Tb (0.60) – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро.

Были измерены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу (450 Вт). Спектроскопическая ширина щелей монохроматора варьировалась в диапазоне от 3 до 5 нм в зависимости от образца.

В работе были исследованы люминесцентные свойства композиционных материалов в зависимости от их состава (120°C). В качестве образцов сравнения в исследованиях были использованы базовые ПС-матрицы.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для Mn- K_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции композиционных материалов в зависимости от концентрации введенного серебра и тербия (120°C). Ранее было установлено, что на спектрах люминесценции ПС-матриц в зависимости от условий съемки ($\lambda_{\text{возб}} = 250\text{--}380$ нм) имеется одна широкая полоса с максимумом в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 320\text{--}450$ нм, которая может быть связана с дефектами сетки стекла, в том числе с кремниевыми дефектными центрами [8, 9].

При $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (рис. 1а) установлено, что увеличение концентрации Ag_2O (от 0.06 до 0.66 мас. %) в образцах КМ не приводит к изменению спектрального положения полос сине-зеленой люминесценции. С увеличением концентрации серебра и тербия в образцах КМ в ряду 10Ag/10Tb \rightarrow 50Ag/20Tb происходит увеличение интенсивности люминесценции с максимумами (в ряду): при 434 \rightarrow 436 нм и незначительное при 543 \rightarrow 541 нм. Интенсивная широкая полоса люминесценции при 434–436 нм может быть обусловлена парными центрами $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ [3]. Слабая полоса зеленой люминесценции при 541–543 нм, скорее всего, связана с ионами Tb^{3+} (электронный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) [1–5].

Из рис. 1б видно, что под действием УФ излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм) КМ 50Ag/20Tb излучает в области 310 нм. Скорее всего, наблюдаемая УФ люминесценция связана с кремниевыми дефектными центрами ($=\text{Si}^0$, электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$) (см. обзор в [9]).

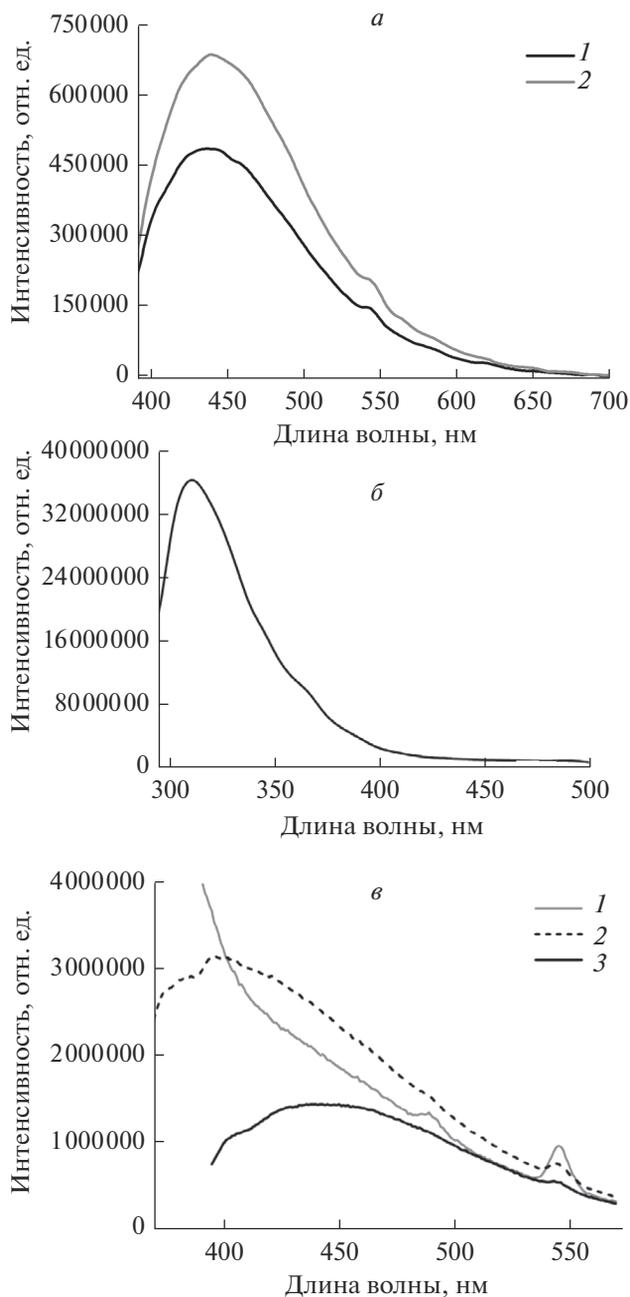


Рис. 1. Спектры люминесценции композиционных материалов: 1 – 10Ag/10Tb (120°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, 2 – 50Ag/20Tb (120°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (а); 50Ag/20Tb (120°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм (б); 10Ag/10Tb (120°C): 1 – при $\lambda_{\text{возб}} = 316$ нм, 2 – при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, 3 – при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм (в).

На рис. 1*в* представлены спектры люминесценции КМ 10Ag/10Tb в зависимости от длины волны возбуждения. Под действием УФ излучения (при $\lambda_{\text{возб}} = 316$ нм) в спектре люминесценции КМ присутствует широкая полоса в УФ области (виден край сильной полосы около 400 нм) и две узкие слабые полосы сине-зеленой люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 489$ и $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм. При большей длине волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм) происходит существенное изменение спектра люминесценции. Обнаружено появление новой широкой полосы с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 400$ нм и уменьшение интенсивности полосы при $\lambda_{\text{люм}} = 544$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм в спектре люминесценции КМ присутствует единственная широкая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 443$ нм, а полоса при $\lambda_{\text{люм}} = 544\text{--}545$ нм исчезает. Сильные полосы люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 400$ нм могут быть связаны со спин-запрещенным переходом $4d^9 5s^1 ({}^3D_{1-3})\text{--}4d^{10} ({}^1S_0)$ изолированных Ag^+ ионов и люминесценцией Ag^0 атомов [1, 10]. Полосы сине-зеленой люминесценции соответствуют следующим электронным переходам Tb^{3+} ионов: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ($\lambda_{\text{люм}} = 489$ нм) и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ($\lambda_{\text{люм}} = 544\text{--}545$ нм) [1–5]. Появление сине-зеленой люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 443$ нм возможно обусловлено присутствием парных центров $\text{Ag}^+\text{--Ag}^+$ [3].

На спектрах возбуждения сине-зеленой люминесценции (рис. 2*а*): у КМ 10Ag/10Tb отчетливо видны две полосы с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 301$ и $\lambda_{\text{люм}} = 349$ нм, у КМ 50Ag/20Tb – при $\lambda_{\text{люм}} = 355$ и 365 нм. По литературным данным [3, 4] появление полос при 349, 355, 365 нм соответствует следующим электронным переходам: ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4 + {}^5L_9$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6 + {}^5D_{10}$, характерным для ионов Tb^{3+} . Появление полосы при 301 нм связано с переносом заряда (charge transfer) с орбиталей 2p O^{2-} на 4f Tb^{3+} и с 4f–5d внутризонными переходами Tb^{3+} ионов [3].

Результаты исследования композитов методом энергодисперсионной спектроскопии приведены на рис. 2*б, в* на примере композитов серии 50Ag/20Tb (120°C). Видно, что кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов КМ находится в пределах 39.09–44.59 и 45.10–50.80 мас. % соответственно. Концентрация алюминия, натрия, тербия была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. Тербий не определен из-за его малой концентрации в образцах, находящейся ниже уровня чувствительности прибора. Концентрация тербия в образцах должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %. Распределение серебра, калия и брома по всей толщине пластин образцов КМ 50Ag/20Tb (120°C) были разными, а их концентрация находится в диапазоне 0.00–5.49, 0.00–0.79 и 1.35–4.99 мас. % соответственно. Калий и бром были распределены достаточно равномерно, а серебро, напротив, неравномерно. Для всех трех элементов наблюдается всплеск концентрации (К – 0.79 мас. %, Вг – 4.99 мас. %, Ag – 5.49 мас. %) в центре образцов, а для кремния и кислорода напротив снижение концентрации (Si – 39.09 мас. %, O – 45.10 мас. %). На спектрах композитов серии 50Ag/7.5Cu (рис. 2*в*) обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O) и слабые пики Ag в интервале энергий ~2.9–3.2 кэВ, К – ~0.2–0.4, 3.2–3.4 кэВ и Вг – ~1.2–1.5, 11.9–12.0 кэВ.

Анализ спектров люминесценции КМ в зависимости от условий их синтеза показывает, что существенное влияние на форму спектра и положение максимума полосы люминесценции оказывает только длина волны возбуждения. Характер спектров возбуждения сине-зеленой люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 543\text{--}544$ нм) зависит от концентрации введенного серебра, тербия и их соотношения в образцах КМ.

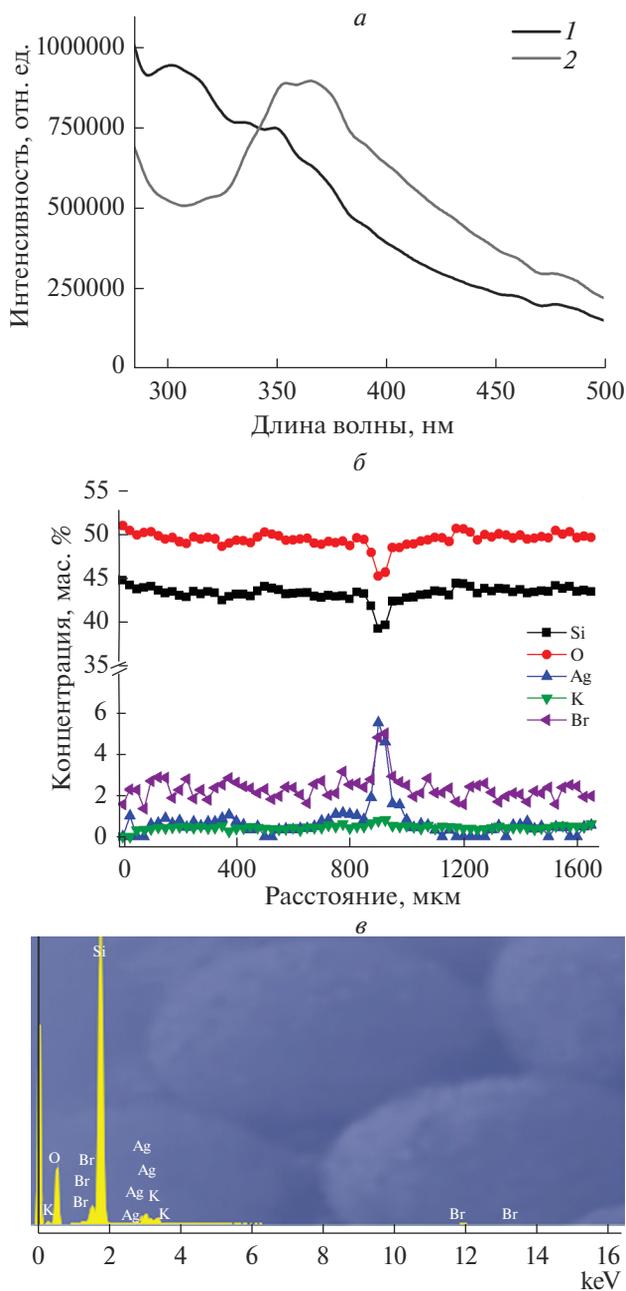


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции композиционных материалов: 1 – 10Ag/10Tb (120°C) при $\lambda_{\text{люм}} = 543$ нм, 2 – 50Ag/20Tb (120°C) при $\lambda_{\text{люм}} = 544$ нм (а); концентрационные профили элементов по толщине образцов КМ серии 50Ag/20Tb (120°C) (б); характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ серии 50Ag/20Tb (по данным энергодисперсионной спектроскопии) (в).

Таким образом, у КМ, содержащих 0.06–0.66 Ag₂O, в зависимости от условий их синтеза наблюдается УФ и сине-зеленая люминесценция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол синтезированы композиционные материалы, содержащие бромид серебра и ионы тербия, в зависимости от их состава (концентрация введенного серебра, тербия и их соотношения). Исследованы люминесцентные свойства синтезированных композиционных материалов в зависимости от условий их получения.

Установлено, что образцы композиционных материалов, содержащие AgBr и ионы Tb³⁺, обладают сине-зеленой люминесценцией с максимумами при 434–436, 443 и 489, 541–545 нм, которые связаны с наличием парных центров Ag⁺–Ag⁺ и Tb³⁺ ионов (электронные переходы: ⁵D₄ → ⁷F₆ (λ_{люм} = 489 нм) и ⁵D₄ → ⁷F₅ (λ_{люм} = 544–545 нм)). Обнаружены сильные полосы люминесценции λ_{люм} = 400 нм, которые могут относиться к спин-запрещенным переходам 4d⁹5s¹(³D_{1–3})–4d¹⁰(¹S₀) изолированных Ag⁺ ионов и к люминесценции Ag⁰ атомов.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены концентрационные профили элементов КМ 50Ag/20Tb.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные измерения люминесцентных свойств композиционных материалов проведены в Ресурсном центре “Оптические и лазерные методы исследования вещества” (Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет).

Авторы благодарят н. с. А. В. Антонова (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00527.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Yang Y., Zhou D., Xu X., Qiu J. The influence of Ag species on spectroscopic features of Tb³⁺-activated sodium–aluminosilicate glasses via Ag⁺–Na⁺ ion exchange // J. Non-Crystalline Solids. 2014. V. 385. P. 95–99.
2. Abbass A.E., Swart H.C., Kroon R.E. Effect of silver ions on the energy transfer from host defects to Tb ions in sol-gel silica glass // J. Luminescence. 2015. V. 160. P. 22–26.
3. Enrichi F., Belmokhtar S., Benedetti A., Bouajaj A., Cattaruzza E., Coccetti F., Colusso E., Ferrari M., Ghamgosar P., Gonella F., Karlsson M., Martucci A., Ottini R., Riello P., Righini G. C., Trave E., Vomiero A., You S., Zur L. Ag nanoaggregates as efficient broadband sensitizers for Tb³⁺ ions in silica-zirconia ion-exchanged sol-gel glasses and glass-ceramics // Optical Materials. 2018. V. 84. P. 668–674.
4. Dousti M.R., Poirier G.Y., Amjad R.J., de Camargo A.S.S. Luminescence quenching versus enhancement in WO₃–NaPO₃ glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles // Optical Materials. 2016. V. 60. P. 331–340.
5. Piasecki P., Piasecki A., Pan Z., Mu R., Morgan S.H. Formation of Ag nanoparticles and enhancement of Tb³⁺ luminescence in Tb and Ag co-doped lithium-lanthanum-aluminosilicate glass // J. Nanophotonics. 2010. V. 4. № 1. P. 043522.
6. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Исследование серебросодержащих композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, легированных ионами Tb³⁺ или Sm³⁺, методом ИК спектроскопии // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 6. С. 548–558.

7. Гирсова М.А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута. Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2015. 170 с.
8. Antropova T. V., Girsova M. A., Anfimova I. N., Drozdova I. A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // J. Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.
9. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Антропова Т.В. Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. II. Люминесцентные свойства // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
10. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A. I., Shakhverdov T. A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // Optical Materials. 2014. V. 36. P. 753–759.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

© 2021 г. Т. А. Цыганова^{1, 3, *}, О. В. Рахимова²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия³Санкт-Петербургский Научный центр РАН,
Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 09.08.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

В статье представлены результаты исследования биологической активности пористых высококремнеземных стекол, полученных на основе двухфазных щелочно-боросиликатных стекол. Результаты тестирования показали, что токсичность исследуемых пористых стекол по отношению к *Paramecium caudatum* изменяется в зависимости от концентрации и времени контакта мелкодисперсного порошка пористого стекла с водой. Предполагается, что выявленная закономерность связана, прежде всего, с извлечением в водный раствор щелочных ионов.

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, пористые стекла, токсичность, биотестирование

DOI: 10.31857/S0132665121010121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования биологической активности высококремнеземных пористых стекол (ПС) связана с широким спектром областей использования этого уникального материала в современном материаловедении, в том числе и в качестве биосовместимого. Известно, что высококремнеземные ПС обладают регулируемыми характеристиками структуры порового пространства (удельная поверхность, размер пор, пористость), превосходными адсорбционными свойствами, связанными с разветвленной внутренней поверхностью, способной к активной хемосорбции разнообразных веществ; термической, химической и биологической устойчивостью и другими полезными свойствами [1, 2]. Высокоразветвленная пористая структура ПС является большим преимуществом данного материала перед другими при создании газовых адсорбентов [3] и водных фильтров [4] – наиболее распространенных приборов, используемых при решении задач, связанных с защитой окружающей среды. Работа таких фильтров основана на сорбции газов или молекул химических веществ пористой поверхностью ПС, что позволяет выделить вредные вещества из подвергаемого очистке объекта. Использование ПС для конструирования костной ткани для восстановления повреждений связано с его прочностью, биологической совместимостью и устойчивостью, и структурой взаимосвязанных каналов, которые обеспечивает

транспортировку питательных веществ и кислорода, что стимулирует развитие здоровых тканей [5–10].

Традиционное представление о биологической стабильности высококремнеземного ПС связано с тем, что этот материал близок по составу к кварцевому стеклу и состоит на 93–98% из кремнезема, биологическая устойчивость которых (стекла и кремнезема) к микроорганизмам была ранее хорошо изучена [1, 11–15]. Подтверждением этого является тот факт, что кремнезем часто используется в качестве носителя или подложки для культуральной среды, которую можно многократно использовать [15].

Следует отметить, что в настоящее время к современным материалам, используемым в медицине и экологии, предъявляются высокие технические требования, что влечет за собой необходимость более детального изучения биологической активности ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были исследованы высококремнеземные ПС двух составов (мас. %): ПС 8Б ($0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$), ПС НФФ ($0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$), которые были получены в результате кислотной проработки двухфазных щелочноборосиликатных стекол 8Б ($7.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 71.9\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$), НФФ ($6.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.4\text{SiO}_2 \cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.52\text{F}$) [16] по известной методике [1]. рН водных вытяжек измеряли с помощью рН-метра Hanna HI 2211. Биотестирование проводили на приборе “Биотестер – 2М”, используя в качестве тест-объекта *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька).

Для проведения биотестирования готовили водные суспензии растертых до состояния пудры ПС (размер зерен ≤ 0.063 мм). Концентрация ПС в маточном растворе составляла 1.0 г/л. Суспензии выдерживали различное время, затем их отфильтровывали для отделения водной вытяжки от сухого остатка. Для проведения биотестирования маточный раствор последовательно разбавляли дистиллированной водой (ДВ) в соотношениях ПС : ДВ: 1 : 10, 1 : 100 и т.д. Биотестирование осуществлялось согласно аккредитованной методике [17]. Определяли способности живых организмов реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций (в направлении изменения концентраций) этих веществ (хемотаксическая реакция), избегая их вредного воздействия [17].

Количественной оценкой параметра тест-реакции является безразмерная величина – индекс токсичности (T), характеризующего токсическое воздействие путем расчета соотношения числа клеток инфузорий, наблюдаемых в контрольной и анализируемой пробах. Индекс токсичности (T) может принимать значения от 0 до 1 и рассчитывается по формуле [17]:

$$T = \frac{\bar{I}_k - \bar{I}_{\text{ан. пробы}}}{\bar{I}_k},$$

где T – индекс токсичности (безразмерная величина); \bar{I}_k и $\bar{I}_{\text{ан. пробы}}$ – средние значения интегральных сумм пересечения инфузориями линии раздела сред в пробе, для контрольных и анализируемых соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследований представлены на рис. 1 и 2. Для оценки влияния присутствия порошков ПС в воде на кислотность растворов, были измерены значения водородного показателя рН водных вытяжек, которые для выдерживания в течении 0.5 ч рН не менялись и составляли 5.38 для обоих стекол (как у исходной ди-

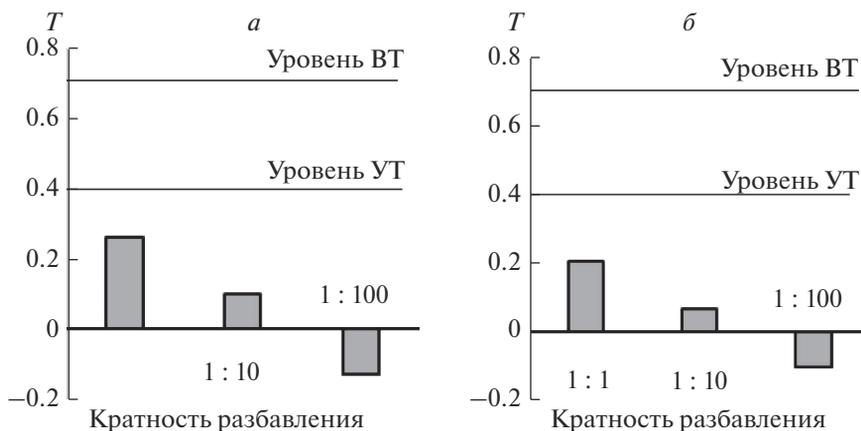


Рис. 1. Токсичность водной вытяжки порошка ПС 8Б в зависимости от его концентрации и времени выдержки по отношению к *Paramecium caudatum*: 0.5 ч, 10 сут. Уровни: УТ – умеренная степень токсичности, ВТ – высокая степень токсичности.

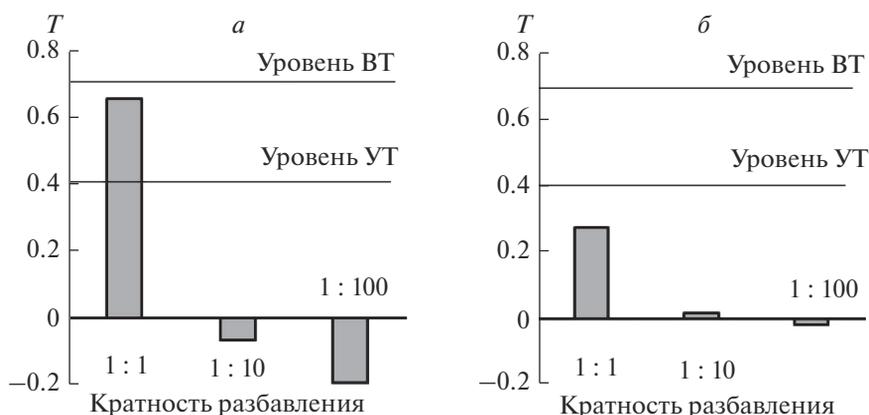


Рис. 2. Токсичность водной вытяжки порошка ПС НФФ в зависимости от его концентрации и времени выдержки по отношению к *Paramecium caudatum*: 0.5 ч (а), 10 сут (б). Уровни: УТ – умеренная степень токсичности, ВТ – высокая степень токсичности.

стиллированной воды), а для 10 суток выдерживания: рН = 4.98 для ПС 8Б и рН = 5.32 для ПС НФФ.

Для анализируемых проб любой химической природы степень токсичности можно разделить на три группы, в зависимости от полученного в результатах значения индекса T [17]: допустимая степень токсичности ($0.00 < T < 0.40$), умеренная степень токсичности ($0.41 < T < 0.70$), высокая степень токсичности ($T > 0.71$).

Анализ водных вытяжек мелкодисперсных порошков пористых стекол показал, что наибольшей токсичностью обладает порошок стекла ПС НФФ в день приготовления (0.5 ч) – в этом случае для пробы без разбавления наблюдается значительное превышение уровня умеренной токсичности. Для остальных образцов, как свежеприготовленных, так и по истечении 10 сут, токсичность находится в допустимом интервале.

Особый интерес представляет инверсия индекса токсичности в сторону отрицательных значений при разбавлении анализируемых проб в соотношении 1 : 100, а для свежеприготовленного образца ПС НФФ даже при соотношении 1 : 10. Это явление может быть связано с тем, что концентрации соединений эссенциальных (жизненно необходимых) элементов в водных вытяжках становятся оптимальными для жизнедеятельности тест-объекта (инфузорий).

Наблюдаемое уменьшение индекса токсичности при увеличении времени контакта порошка стекла с водой в условиях проведенного эксперимента, когда время гелирования кремнезема минимально [15], предположительно связано с образованием коллоидных частиц кремнезема, активные центры которых адсорбируют ионы натрия.

Сравнение составов двух ПС и анализ литературных данных [18–22] дает основание предположить, что наличие ионов натрия в обоих стеклах определяет токсичность ПС 8Б и ПС НФФ [18], а наличие фторид- и фосфат-ионов в ПС НФФ обуславливает его большую степень токсичности по сравнению с ПС 8Б в условиях высокой концентрации порошка стекла в водном растворе [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты тестирования показали, что для обоих исследуемых ПС токсичность по отношению к *Paramecium caudatum* изменяется в зависимости от концентрации и времени контакта мелкодисперсного порошка пористых стекол с водой. Предполагается, что выявленная закономерность связана, прежде всего, с наличием в водном растворе ионов натрия, фторид- и фосфат-ионов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук (на 2019/2021 гг. № АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Цыганова Т.А., Шевченко Д.С., Магомедова О.С., Рахимова О.В. Биоактивная мембрана на основе модифицированного пористого стекла // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 337–342.
3. Yang S.B., Zhan L., Xu X.Y. Graphenebased porous silica sheets impregnated with polyethyleneimine for superior CO₂ capture // Advanced Materials. 2013. V. 25. № 15. P. 2130–2134.
4. Kamegawa T., Ishiguro Y., Seto H. Enhanced photocatalytic properties of TiO₂-loaded porous silica with hierarchical macroporous and mesoporous architectures in water purification // Journal of Materials Chemistry A. 2015. V. 3. № 5. P. 2323–2330.
5. Izquierdo-Barba Isabel, Salinas Antonio J., and Vallet-Reg María Bioactive Glasses: From Macro to Nano // International J. Applied Glass Science. 2013. P. 1–13.
6. Rahaman M.N., Day D.E., Sonny Bal B. Bioactive glass in tissue engineering // Acta Biomaterialia. 2011. V. 7. № 6. P. 2355–2373.
7. Fu Q., Saiz E., Tomsia A.P. Bioinspired strong and highly porous glass scaffolds // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. № 6. P. 1058–1063.
8. Peltola S.M., Melchels F.P.W., Grijma D.W. A review of rapid prototyping techniques for tissue engineering purposes // Annals of Medicine. 2008. V. 40. № 4. P. 268–280.
9. Hutmacher D.W. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage // Biomaterials. 2000. V. 21. № 24. P. 2529–2543.
10. Baino F., Fiorilli S., Vitale-Brovarone C. Bioactive glass-based materials with hierarchical porosity for medical applications: Review of recent advances // Acta Biomaterialia. 2016. V. 42. P. 18–32.
11. Krishnan Vidya, Lakshmi T. Bioglass: A novel biocompatible innovation // J. Advanced Pharmaceutical Technology & Research. 2013. V. 4. № 2. P. 78–83.
12. Nicholson J.W. The Chemistry of Medical and Dental Materials: Royal Society of Chemistry: Cambridge. 2002. P. 242.
13. Tilocca A. Models of Structure, Dynamics and Reactivity of Bioglasses: A Review // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6848–6858.
14. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Луквиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Изд. “Зинатне”. 1978. 588 с.

15. Айлер П. Химия кремнезема. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982. 1127 с.
16. 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.
17. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс-методом с применением прибора серии “Биотестер”. ФР.1.39.2015.19242.
18. Schmitz S.I., Widholz B., Essers C., Becker M., Tulyaganov D.U., Moghaddam A., Gonzalo de Juan I., Westhauser F. Superior biocompatibility and comparable osteoinductive properties: Sodium-reduced fluoride-containing bioactive glass belonging to the CaO–MgO–SiO₂ system as a promising alternative to 45S5 bioactive glass // *Bioact Mater*. 2020. V. 5. № 1. P. 55–65.
19. Himanshu Tripathi, Chandana Rath, Arepalli Sampath Kumar, Partha Pratim Manna, Singh S.P. Structural, physico-mechanical and in-vitro bioactivity studies on SiO₂–CaO–P₂O₅–SrO–Al₂O₃ bioactive glasses // *Materials Science and Engineering: C*. V. 94. P. 279–290.
20. Kansal I., Reddy A., Muñoz F., Choi S.J., Kim H.W., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. Structure, biodegradation behavior and cytotoxicity of alkali-containing alkaline-earth phosphosilicate glasses // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2014. V. 44. P. 159–165.
21. Padilla S., Román J., Carenas A., Vallet-Regí M. The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics // *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 475–483.
22. Christie Jamieson K., Ainsworth Richard I., de Leeuw Nora H. *Ab initio* molecular dynamics simulations of structural changes associated with the incorporation of fluorine in bioactive phosphate glasses // *Biomaterials*. 2014. V. 35. № 24. P. 6164–6171.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$ В ИНТЕРВАЛЕ 100–400 К© 2021 г. С. Н. Волков¹*, Д. О. Чаркин², Р. С. Бубнова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

*e-mail: s.n.volkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 02.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследованы термические деформации нецентросимметричного пентабората серебра и висмута $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$. Тепловое расширение анизотропно ($\alpha_a = 18$, $\alpha_b = 5$, $\alpha_c = 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), что вызвано ориентировкой пентаборатных групп V_5O_{10} , вдоль оси которых расширение минимально. При увеличении температуры степень нецентросимметричного отклонения структуры уменьшается. Параметры тепловых смещений висмута уточнены в ангармоническом приближении. Сделано предположение о связи формы фигуры тепловых смещений с участием в колебаниях перпендикулярно трем наиболее прочным связям $\text{Bi}-\text{O}$.

Ключевые слова: бораты, ангармонизм, тепловое расширение, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665121010145

ВВЕДЕНИЕ

Бораты привлекают внимание многих исследователей благодаря их богатой кристаллохимии и наличию у некоторых из них нелинейно-оптических свойств (НЛО). В связи с их прозрачностью в широкой оптической области вплоть до глубокого ультрафиолета, а также их хорошим механическими свойствами, бораты могут быть использованы для решения задач линейной и нелинейной оптики [1, 2]. Наиболее известными НЛО боратами являются $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ [3], BiV_3O_6 [4], и LiV_3O_5 [5]. Особый интерес вызывают бораты висмута благодаря наличию у последнего неподеленной электронной пары, которая, как считается, увеличивает вероятность появления нецентросимметричных структур. Кристаллохимия боратов одновалентных металлов очень разнообразна [6]. В структурах этих соединений все атомы кислорода мостиковые, что обеспечивает возникновение сложных, нередко взаимопроникающих каркасов. Известно множество боратов серебра, синтез многих из них велся при повышенном давлении кислорода. Недавно был получен первый смешанный борат висмута и серебра $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$ [7], структура которого очень близка центросимметричному $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ [8], однако демонстрировала нецентросимметричное отклонение. В этой работе исследовали как меняется степень нецентросимметричного искажения структуры с температурой, а также провели уточнение параметров тепловых смещений висмута в ангармоническом приближении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Синтез проводили с использованием реактивов H_3BO_3 “ос. ч.”, Bi_2O_3 “ос. ч.” и AgNO_3 “х. ч.”, которые были смешаны в стехиометрическом соотношении, тщательно перетерты, запрессованы в таблетки и помещены в платиновый тигель. Затем образец был расплавлен при 1073 К и быстро охлажден путем выливания на холодную металлическую поверхность. Полученное стекло было раздроблено на кусочки размером до 1 мм и выдержано при 833 К в ампуле из боросиликатного стекла при давлении кислорода около 4–5 МПа в течении 25 ч. В качестве источника кислорода использовали KMnO_4 . Из полученного образца был отобран монокристалл, который впоследствии был исследован методом рентгеноструктурного анализа в интервале 100–400 К с шагом 50 К.

Другой монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ был получен при атмосферном давлении как описано в [7]. Реактивы H_3BO_3 , Bi_2O_3 и Ag_2O “ос. ч.” были смешаны в молярном соотношении 12 : 1 : 5, тщательно перетерты, запрессованы в таблетки и помещены в платиновый тигель. Образец медленно (50 К/ч) нагревали до 923 К, выдерживали при этой температуре 48 ч и охлаждали до комнатной температуры путем выключения печи. Полученное стекло было раздроблено на мелкие кусочки (размером не более 1 мм) и выдержано при 723 К в течении 48 ч. В дальнейшем был выделен монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, пригодный для рентгеноструктурных исследований. Монокристалл был исследован при комнатной температуре с большим разрешением для наиболее корректного уточнения параметров тепловых смещений атомов, в том числе в ангармоническом приближении.

Монокристаллическая дифрактометрия. Монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, размером $0.08 \times 0.11 \times 0.17$ мм был отобран в оптическом поляризационном микроскопе и приклеен на стеклянную нить. Эксперимент выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II с излучением MoK_α , с использованием охлаждающей системы *Cobra CryoSystem* при температурах 100, 150, 200, 250, 300, 350 и 400 К. Другой кристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, размером $0.07 \times 0.13 \times 0.24$ мм был исследован с разрешением $(\sin\theta/\lambda)_{\max} 0.879 \text{ \AA}^{-1}$. Это было сделано для уточнения параметров тепловых смещений атомов висмута и серебра в ангармоническом приближении путем разложения функции плотности вероятности в ряд Грама–Шарлье. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. В интенсивности рефлексов введены поправки на фактор Лоренца, поляризацию и фон. Поправку на поглощение вводили по форме кристалла. Структура была уточнена с использованием программного комплекса Jana2006 [9], координаты атомов $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ из [7] были использованы в качестве стартовых. Детали эксперимента и параметры элементарной ячейки даны в табл. 1. Из 10 ангармонических коэффициентов C_{ijk} уточняли только статистически значимые, т. е. те, которые превышали 3σ , – C_{222} , C_{223} и C_{333} . Структурные данные депонированы в Кембриджскую базу данных кристаллических структур под номерами 2008687–2008694.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, согласно [7] образована параллельными плоскостями ab слоями $[\text{Bi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}]_\infty$ из связанных по вершинам пентаборатных групп B_5O_{10} и групп BiO_3 . Внутри этих слоев расположены катионы серебра. Тепловое расширение в интервале 100–400 К анизотропно (рис. 1, 2). Жесткие пентаборатные группы ориентированы параллельно оси c . Именно в этом направлении расширение минимально ($\alpha_c = 1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Перпендикулярно оси c оно сильнее ($\alpha_a = 18$, $\alpha_b = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Таблица 1. Структурные данные и параметры уточнения $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$

Температура, К	100	150	200	250	300	350	400	300
Формула	$\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$							
M_r	755.9							
Сингония, пространственная группа	Orthorhombic, $Pna2_1$							
$a, \text{Å}$	13.1795(14)	13.1877(9)	13.1988(9)	13.2113(9)	13.2207(9)	13.2392(10)	13.250(1)	13.2210(3)
$b, \text{Å}$	7.7745(9)	7.7766(15)	7.7779(15)	7.7795(15)	7.7802(15)	7.7847(16)	7.7864(17)	7.7792(2)
$c, \text{Å}$	18.1516(20)	18.154(2)	18.155(2)	18.155(2)	18.152(2)	18.160(2)	18.160(2)	18.1515(4)
$V, \text{Å}^3$	1859.89	1861.8(4)	1863.8(4)	1865.9(4)	1867.1(4)	1871.6(5)	1873.5(5)	1866.86(8)
Z	8							
Излучение	Mo K α							
ρ, mm^{-1}	39.90	39.85	39.81	39.77	39.74	39.65	39.60	39.75
Размер кристалла, mm	$0.08 \times 0.11 \times 0.17$							
Дифрактометр	Bruker Smart Apex II							
Поправка на поглощение	Аналитическая, основанная на форме кристалла							
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.010, 0.030							
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 3\sigma(I)$] рефлексов	17739, 2739, 1646	17741, 2743, 1601	17774, 2745, 1572	17800, 2746, 1537	17841, 2749, 1472	17898, 2759, 1469	17906, 2759, 1385	83842, 9998, 6345
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0.709	0.709	0.709	0.708	0.708	0.708	0.706	0.879
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.049	0.049	0.049	0.052	0.050	0.051	0.050	0.036
$wR(F^2)$	0.056	0.055	0.056	0.058	0.057	0.057	0.057	0.041
S	1.34	1.30	1.29	1.31	1.29	1.25	1.22	0.97
Количество рефлексов	2739	2743	2745	2746	2749	2759	2759	9998
Число параметров	182	182	182	182	182	182	182	364
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (e \cdot \text{Å}^{-3})$	6.55, -2.30	6.42, -2.25	6.07, -2.11	6.34, -2.39	6.36, -2.53	5.23, -2.19	4.83, -2.37	2.36, -2.72

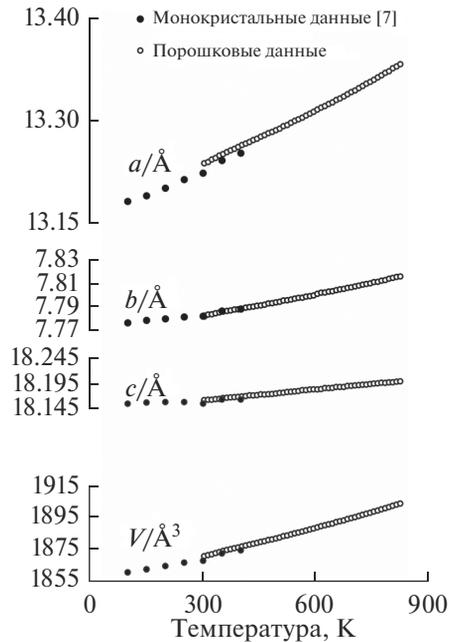


Рис. 1. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ по порошковым [7] и монокристалльным данным.

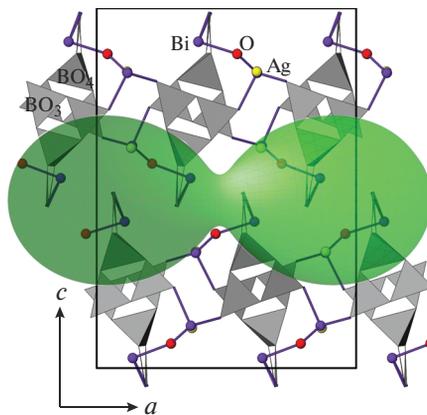


Рис. 2. Структура $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ в сопоставлении с тензором теплового расширения при 200 К.

Степень отклонения от centrosymmetric модели может быть определена как $\delta = (\sum |r_i - r'_i|)/n$, где r_i – радиус-вектор атома i , а r'_i – радиус-вектор атома, который должен быть связан с атомом i элементом симметрии в centrosymmetric модели, но не связан с ним из-за отсутствия центра инверсии. Суммирование ведется по всем атомам, а n – общее число атомов. Таким образом, полученное значение представляет собой усредненное значение смещения, на которое должен сместиться каждый атом,

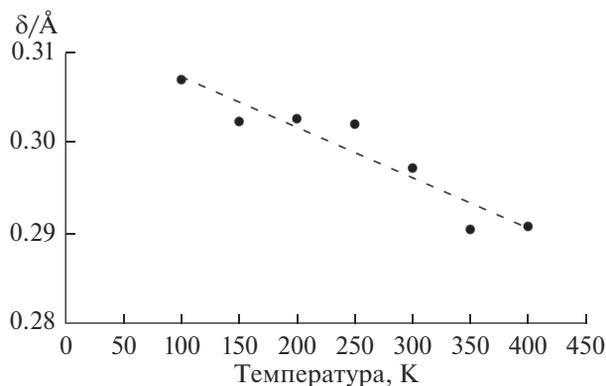


Рис. 3. Температурная зависимость степени нецентросимметричного искажения структуры $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$.

чтобы структура стала центросимметричной. Температурная зависимость этой величины показана на рис. 3.

Было проведено уточнение параметров тепловых смещений атомов висмута и серебра в ангармоническом приближении с использованием разложения функции плотности вероятности в ряд Грама–Шарлье. Из десяти ангармонических коэффициентов атома висмута уточняли только те, которые в результате уточнения превышали значение $3\sigma - C_{222}, C_{223}$ и C_{333} .

Форма фигуры тепловых смещений атомов $\text{Bi1}, \text{Bi2}, \text{Bi3}$ и Bi4 (рис. 4) имеет форму, характеризующуюся тремя направлениями наибольших смещений. Каждый атом вис-

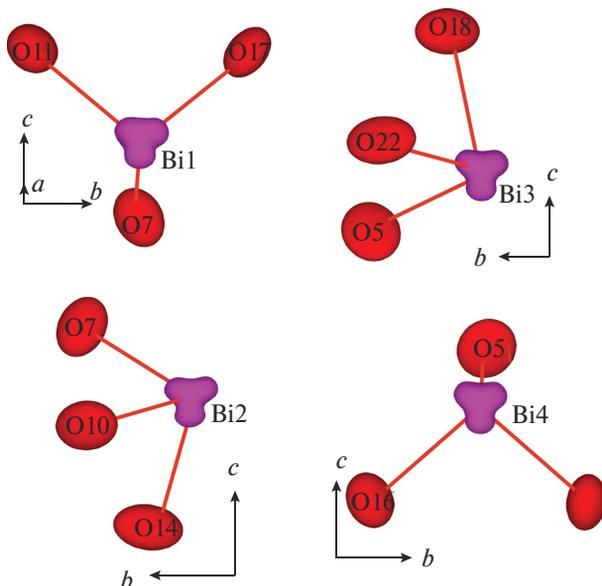


Рис. 4. Полиэдры BiO_3 в структуре $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, фигуры тепловых смещений атомов висмута даны в ангармоническом приближении.

мута резко ассиметрично координирован тремя атомами кислорода, которые расположены в одной координационной полусфере. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ находятся в интервале 2.05(2)–2.25(3) Å при 300 К. Еще 4, 2, 2 и 4 атома кислорода находятся в координационной сфере атомов $\text{Bi}1$, $\text{Bi}2$, $\text{Bi}3$ и $\text{Bi}4$ на расстояниях 2.72(3)–2.93(3), 2.64(3)–2.86(3), 2.54(3)–2.79(3) и 2.77(3)–2.95(3) Å соответственно. По-видимому, такая форма связана с присутствием трех прочных и коротких связей $\text{Bi}-\text{O}$, перпендикулярно которым происходят колебания атома Bi . Приведенные нами данные не учитывают присутствие неподеленной электронной пары висмута. Ее наличие может исказить результаты уточнения параметров тепловых смещений висмута в ангармоническом приближении. Более корректное уточнение параметров тепловых смещений могло бы быть выполнено методом нейтронографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено исследование кристаллической структуры нецентросимметричного бората $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ в интервале 100–400 К. Показано, что с ростом температуры степень нецентросимметричного искажения уменьшается. Атомы висмута уточнены в ангармоническом приближении при комнатной температуре. Тепловые смещения висмута имеют три преимущественных направления, которые, по всей видимости, соответствуют трем наиболее прочным связям $\text{Bi}-\text{O}$. Тепловое расширение резко анизотропно в связи с преимущественной ориентировкой жестких пентаборатных групп в структуре.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00176).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikogosyan D.N.* Nonlinear Optical Crystals: A Complete Surve // Springer: N.Y., N.Y., USA, 1999.
2. *Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., Mori Y., Hu Z., Wang J., Uda S., Yoshimura M., Kaneda Y.* In Nonlinear Optical Borate Crystals // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2012).
3. *Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M.* A new ultraviolet SHG crystal $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // Sci. Sin. 1985. V. 18. P. 235–243.
4. *Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L.* Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO) // Sol. St. Commun. 1999. V. 109. P. 249–251.
5. *Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D., Wu B.C., You G.M., Li R.K., Lin S.J.* New nonlinear-optical crystal LiB_3O_5 // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. 6. P. 616–621.
6. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 395–428.
7. *Volkov S., Charkin D., Bubnova R., Povolotskiy A., Arsent'ev M., Krzhizhanovskaya M., Stefanovich S., Ugolkov V., Kurilenko L.* The first silver bismuth borate, $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ // Acta Cryst. 2019. V. C75. P. 910–918.
8. *Filatov S., Shepelev Yu., Bubnova R., Sennova N., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F.* The study of $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // J. Sol. St. Chem. 2004. V. 177. P. 515–522.
9. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic computing system JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345–352.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРИСТАЛЛОМОРФНЫЙ ДИЗАЙН ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. М. Ю. Арсентьев^{1, *}, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}, Д. С. Долгин³

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра теоретических основ материаловедения,
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Ярославский Государственный Технический Университет,
Московский просп., 88, Ярославль, Ярославская обл., 150023 Россия

*e-mail: ars21031960@gmail.com

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

В данной работе предложен новый способ генерации ячеистых материалов с повышенными физико-механическими характеристиками. Методом компьютерного моделирования исследованы механические свойства изделий на основе ABS-полимера с топологиями, прототипами которых являлись изоэлектронные поверхности ряда кристаллических веществ. В качестве примера в данной работе был выбран углерод в кристаллической структуре $Im\bar{3}m$, поскольку его изоэлектронная поверхность по форме наиболее близка к известным топологиям трижды периодических поверхностей минимальной энергии. В результате исследования с использованием программы Autodesk Inventor Professional получены распределения механических напряжений и внешний вид деформированных изделий при различных значениях прикладываемого механического напряжения. В результате исследования обнаружены высокие физико-механические характеристики образцов с предложенной геометрией.

Ключевые слова: ячеистые структуры, метод конечных элементов, механическое напряжение, механическая деформация, ABS-пластик, трижды периодическая поверхность минимальной энергии

DOI: 10.31857/S0132665120060025

ВВЕДЕНИЕ

Академиком В.Я. Шевченко предложена идея использования материалов сложной ячеистой структуры для условий экстремального нагружения. Ячеистые структуры – это особый класс материалов, которые способны сочетать ряд перспективных свойств, такие как высокая механическая прочность, энергопоглощающая способность, низкая теплопроводность, звуко- и теплоизолирующие свойства, уникальные акустические характеристики, эти материалы применяют в различных отраслях промышленности [1, 2]. Совсем недавно изготовление таких материалов было крайне затруднено, вследствие ограниченности классических субтрактивных методов производства. Бурное развитие аддитивных технологий способствует созданию и распространению новых типов ячеистых материалов.

Геометрию трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ), как правило, можно задать с помощью аналитических уравнений вида, например, для топологии типа “IWP”:

$$3(\cos(x)\cos(y) + \cos(z)) + 4\cos(x)\cos(y)\cos(z), \quad (1)$$

где x , y и z – координаты, t – изменяемый параметр.

С помощью уравнений данного вида и используемых параметров можно варьировать геометрию, а также физико-механические свойства данных изделий.

Имеется множество способов задания формы аналогичных поверхностей, среди которых особенно интересными могут быть подходы, используемые в работе [3]. В данной работе был произведен поиск ТППМЭ с использованием поверхности нулевого кулоновского потенциала для различных типов кристаллических веществ.

Цель данной работы – создание новых ТППМЭ-подобных структур на основе построения изоэлектронных плотностей для кристаллических структур углерода с кристаллической структурой $Im\bar{3}m$, исследование механических свойств данных ТППМЭ-подобных структур методами компьютерного моделирования: построение распределения механических напряжений и расчет степени деформации при различных значениях прикладываемого напряжения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе применен новый метод поиска топологий, которые очень близки к ТППМЭ топологиям. Данный метод основан на построении карт распределения электронной плотности для кристаллических структур.

Для проведения наиболее полного сравнения свойств полученной топологии с уже известными использовали кристаллическую структуру углерода ($Im\bar{3}m$), как наиболее близкую топологию к уже известным топологиям ТППМЭ [4]. Структура углерода ($Im\bar{3}m$) напоминает структуру IWP.

Данные структуры доступны в COD (Crystallography Open Database) [5]. На основе данных структур были созданы образцы размером $4 \times 4 \times 4$ мм единичные ячейки ($30 \times 30 \times 30$ мм). Степень заполнения пространства образцов составила $\phi_{Im\bar{3}m} = 0.35$.

Построение карт распределения изоэлектронной плотности для данных структур производили путем использования метода “QuickSurf”, доступного в программном пакете VMD [6]. В данном методе расчет карт распределения производится на основе объемной Гауссовой плотности, построенной для атомов или частиц в окрестности каждой точки, принадлежащей кристаллической решетке

$$\rho(\vec{r}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_i|^2}}{2\alpha^2}, \quad (2)$$

где ρ – объемная Гауссова плотность, рассчитываемая в точке \vec{r} путем суммирования по всем N атомам. В данном уравнении для каждого атома используется весовой коэффициент α . Варьированием параметров можно получать новые топологии изоповерхностей аналогичным уравнению (1) образом.

В данной работе использовали различные программные продукты компании Autodesk. Для исправления ошибок в 3D моделях использовали программы Meshmixer и Netfabb. Для компьютерного моделирования испытания образцов на статическое сжатие под действием постоянной силы ($F = \text{const}$) использовали программу Autodesk Inventor Professional [7] Образцы сжимали давлением $P = 20$ Мпа. Начальные условия для моделирования представлены в табл. 1.

В результате проведенного исследования были получены распределения механических напряжений в образце, изучены особенности деформации предложенных топо-

Таблица 1. Начальные условия для моделирования

Параметр	Значение
Средний размер элементов (относительно размера модели)	0.1
Минимальный размер элементов (относительно среднего размера элемента)	0.2
“Грэйдинг” фактор	1.5
Максимальный угол поворота	60°
Материал	ABS пластик
Плотность материала	1060 кг/м ³
Предел текучести	20 МПа
Предел прочности	29.6 МПа
Модуль Юнга	2.24 ГПа
Коэффициент Пуассона	0.38
Модуль сдвига	812 МПа

логий. В процессе исследования были произведены импортирование ТППМЭ-подобных топологий, построение сетки, выбор параметров симуляции, постановка задачи.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве начальной структуры для генерирования поверхностей был использован углерод в кристаллической структуре *Im $\bar{3}m$* (рис. 1).

На рис. 2 представлены карты распределения электронной плотности для ячейки $4 \times 4 \times 4$ мм, полученные с использованием программы VMD и метода “QuickSurf”, доступного в данном программном пакете. Можно отметить несколько свойств данных поверхностей: гладкость, замкнутость, непрерывность, благодаря которым данный материал можно рассматривать в качестве аналога существующих ячеистых материалов, пен и материалов с трижды периодической поверхностью минимальной энергии.

Согласно результатам компьютерного моделирования в программе Autodesk Inventor Professional, при приложении сжимающей нагрузки механические напряжения распределяются в образцах неравномерно (рис. 3). Выявлено, что наибольших значений величина механических напряжений достигает между ячеек, в наиболее узких частях перемычек. Под действием давления образцы достаточно существенно деформировались, но не разрушились. Анализ пластической деформации данных моделей показывает, что наибольшей пластической деформации подвержены участки с наибольшей концентрацией механических напряжений. Стоит отметить, что наружные ячейки для ячейки размером $4 \times 4 \times 4$ мм подвергаются наибольшим деформациям (рис. 3). Малонагруженные участки имеют большую способность к сохранению формы. В результате воздействия нагрузки величиной 20 Мпа образец деформировался на 1.49 мм.

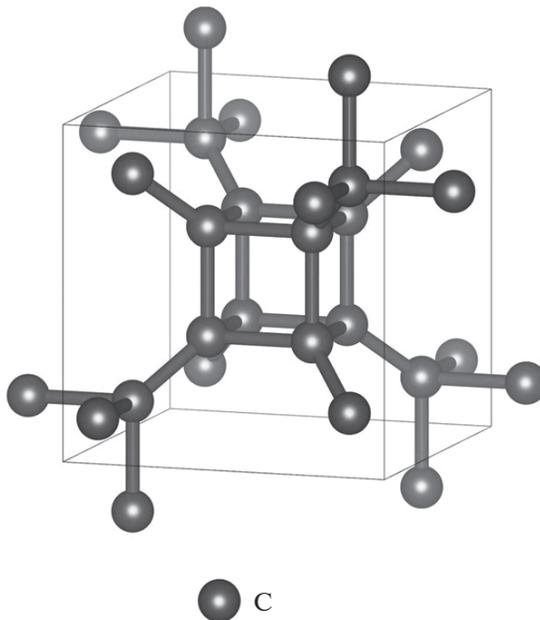


Рис. 1. Кристаллическая структура углерода ($Im\bar{3}m$).

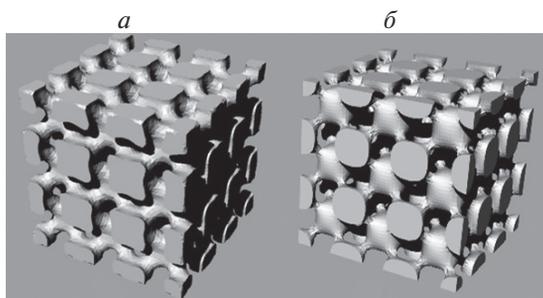


Рис. 2. Рендер образца, полученного с использованием кристаллической структуры углерода ($Im\bar{3}m$) (а). Рендер образца с топологией ТППМЭ (IWP) (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате компьютерного моделирования обнаружены перспективные механические свойства для образца с топологией, полученной на основе распределения электронной плотности для углерода в кристаллической структуре $Im\bar{3}m$. Под действием давления образцы достаточно существенно деформировались, но не разрушились. Наибольшей пластической деформации подвержены участки с наибольшей концентрацией механических напряжений и наружные ячейки. В результате воздействия нагрузки величиной 20 МПа образец деформировался на 1.5 мм. Наибольших значений величина механических напряжений достигает между ячеек, в наиболее узких частях

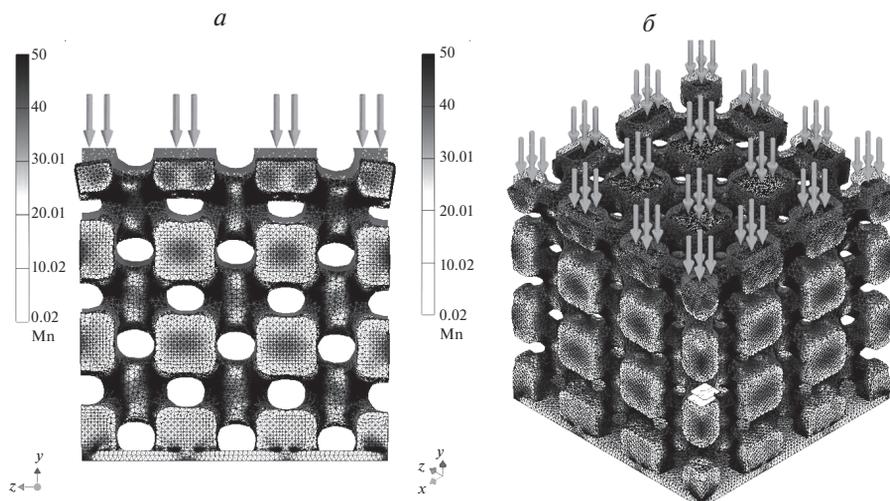


Рис. 3. Внешний вид деформированной структуры и распределение напряжений, полученного с использованием кристаллической структуры углерода ($Im\bar{3}m$).

перемычек. Анализ пластической деформации данных моделей, показывает, что наибольшей пластической деформации подвергаются участки, которые наиболее подвержены концентрации напряжений, а именно, перешейки (наиболее опасные места). Таким образом, предложен новый метод для поиска новых топологий ячеистых материалов с повышенными физико-механическими характеристиками.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans A.G., Hutchinson J.W., Fleck N.A., Ashby M.F., Wadley H.N.G. The topological design of multifunctional cellular metals // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 309–327.
2. Shevchenko V., Sychov M., Lapshin A., Lebedev L., Gruzdkov A., Glezer A. Polymer Structures with the Topology of Triply Periodic Minimal Surfaces // Glass Physics and Chemistry. 2017. V. 43. P. 608–610.
<https://doi.org/10.1134/S1087659617060177>
3. Schnering H.G., Nesper R. How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces // Angew Chem. Int. Ed. Engl. 1987. V. 26. P. 1059–1080.
4. Balabanov S.V., Makogon A.I., Sychov M.M., Gravit M.V., Kurakin M.K. Mechanical properties of 3D printed cellular structures with topology of triply periodic minimal surfaces // Materials Today: Proceedings. Materials Today: Proceedings, 2020.
5. Quirós M., Gražulis S., Girdzijauskaitė S., Merkys A., Vaitkus A. Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database // J. Cheminformatics. 2018. 10:23.
6. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD – Visual Molecular Dynamics // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. № 1. P. 33–38.
7. <https://www.autodesk.ru/solutions/autocad-and-inventor>