

Влияние структуры стекол системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ на их термическое расширение и технологические характеристики	495
<i>М. В. Дяденко, И. А. Левицкий, А. Г. Сидоревич</i>	
Характеристика состава и строения стекол сердцевин активированных редкоземельными элементами силикатных волоконных световодов	509
<i>Л. Д. Исхакова, Ф. О. Милович, М. Е. Лихачёв, Д. С. Липатов</i>	
Синтез и оптические свойства кварцевых стекол, легированных церием и титаном	520
<i>А. А. Шалаев, А. И. Непомнящих, А. С. Паклин, Р. Ю. Шендрик, Т. Ю. Гармышева</i>	
Влияние Sm, Eu-содопирования на структурные и оптические свойства алюмоборосиликатных стекол	527
<i>Е. В. Мальчукова, Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, Е. И. Теруков</i>	
Исследование качественных характеристик марганецсодержащих фосфатных и борофосфатных стекол	539
<i>Е. А. Беланова, М. Б. Ремизов, А. Ю. Чеснокова, П. В. Козлов, Е. С. Шабурова</i>	
Влияние соотношения Vi/Y на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол	555
<i>М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, И. Н. Анфимова, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова</i>	
Спектрально-люминесцентные свойства фтороалюминатных стекол с малым содержанием фосфатов, активированных ионами тулия и парой тулий/иттербий	568
<i>Н. К. Кузьменко, Е. В. Колобкова</i>	
Мессбауэровское исследование аморфных пленок, нанесенных из растворов галогенидхалькогенидных стекол в <i>n</i> -бутиламине	576
<i>Д. Л. Байдаков, А. И. Пузанов, А. П. Любавина</i>	
Влияние ионов кадмия на рост нанокристаллов $\text{CsPb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_3$ во фторофосфатном стекле	581
<i>Е. В. Колобкова, А. В. Макурин, И. О. Дадыкин, М. С. Кузнецова</i>	

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Влияние энергии термической плазмы на фазовые переходы нанодисперсного диоксида кремния	591
<i>В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, В. И. Верещагин</i>	
Структурные и кислотно-основные свойства алюмокремниевых соединений, полученных кислотной переработкой нефелина	597
<i>Ю. О. Веляев, Д. В. Майоров, И. Б. Кометиани</i>	
Реакционная способность аморфных горных пород с точки зрения их взаимодействия в шихтах для стеклокристаллических материалов	607
<i>О. А. Добринская, Н. И. Минько</i>	
Исследование возможностей синтеза вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов ТЭЦ Арктической зоны РФ	616
<i>Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, Ю. В. Новиков, В. М. Курдашов, Л. В. Климова</i>	

Особенности морфологической структуры зерен двухкомпонентного (Na_2O , SiO_2) синтетического сырьевого материала для стекольной промышленности <i>Р. В. Лавров, А. П. Кузьменко, Н. И. Минько, Е. Г. Кликин, В. В. Родионов</i>	625
Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы <i>В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, Р. Е. Гафаров</i>	630
Стекло и стекломатериалы для объектов дизайна окружающей среды <i>Е. А. Лазарева, Г. Ю. Лазарева, Ю. С. Тышлангян, О. А. Гладышева, А. С. Горочкун, В. И. Антюшина</i>	635

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
BaO–La₂O₃–V₂O₃– ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАСШИРЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

© 2022 г. М. В. Дяденко¹, *, И. А. Левицкий¹, **, А. Г. Сидоревич¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Республика Беларусь

*e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

**e-mail: levitskii@belstu.by

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Приведены результаты исследований кристаллизационной способности и температурного коэффициента линейного расширения стекол системы BaO–La₂O₃–V₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅, предназначенных для производства световедущей жилы жесткого оптического волокна. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлена природа глушения исследуемых стекол при выработке. С помощью рентгенофазового анализа установлены основные кристаллические фазы, выделяющиеся при термообработке образцов стекол. Определены составы стекол, характеризующихся минимальной склонностью к кристаллизации. Установлено влияние химического состава стекол на их структуру методом инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: оптическое стекло, световедущая жила, оксид лантана, показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения, структура стекла

DOI: 10.31857/S0132665121100668

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области разработки и получения стекол для оптического волокна начали активно проводиться в середине прошлого столетия в СССР, странах Западной Европы, США, Корею, Китае, Японии. После распада СССР на всем постсоветском пространстве работы в этой области стали малочисленны. В настоящее время сохранились единичные научные учреждения, которые проводят исследования в области получения оптических стекол для волоконной оптики. В Республике Беларусь до первого десятилетия XXI в. исследования по синтезу оптических стекол различного назначения практически не проводились.

Что касается изготовления волоконно-оптических элементов, то основными их производителями являются Китай, Германия, США и Япония. Анализ патентно-информационных источников показывает, что предприятия-изготовители используют составы стекол, которые базируются на основе оксидов лантана, ниобия, галлия, титана и других компонентов [1–4], чаще всего их рецептуры не раскрываются.

В Республике Беларусь производство волоконно-оптических элементов осуществляется на ОАО “Завод “Оптик” (г. Лида) и характеризуется повышенным браком продукции, вызванным кристаллизацией стекла для световедущей жилы, что обуславливает увеличение себестоимости волоконно-оптических элементов. Производство данных изделий составляет порядка 15% от общего объема производимой предприятием продукции. Рост спроса на изделия волоконной оптики требует увеличения их выпуска, расширения ассортимента, повышения качества изготавливаемой продукции.

В процессе получения жесткого оптического волокна основной технологической проблемой является кристаллизация стекла световедущей жилы, которая ограничивает возможность выпуска конкурентоспособной продукции. Кроме того, отсутствует необходимая согласованность трех стекол (световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек) по термическим и вязкостным характеристикам.

Решение данной проблемы заключается в разработке состава стекла для световедущей жилы, которое устойчиво к кристаллизации в температурном интервале вытягивания волокна и отвечает требуемому комплексу оптических, термических и вязкостных характеристик. При этом изменение химического состава стекла для световедущей жилы влечет за собой необходимость разработки составов стекол для светоотражающей и защитной оболочек в связи с требованиями их согласования по показателю преломления, температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) и показателям вязкости.

Разработка составов стекол требует проведения системного и комплексного исследования в связи с широким спектром требований, предъявляемых к композиции “световедущая жила—светоотражающая оболочка—защитная оболочка”. Кроме того, на сегодняшний день недостаточно изучены структурные особенности данных типов стекол.

Одним из определяющих факторов развития исследований в области стекловидных материалов являются сведения, связывающие свойства стекла с его структурой. Технологические характеристики исходного расплава оказывают существенное влияние на структуру и свойства полученного из него стекла. Знание процессов, происходящих в расплаве при различных температурно-временных условиях, а также взаимосвязи их со свойствами конечного продукта позволяет более предсказуемо управлять ими и определять граничные условия, при которых достигаются оптимальные с точки зрения практического применения показатели свойств.

В связи с этим целью настоящей работы является проведение исследований по синтезу стекол низкокремнеземистых составов для световедущей жилы в системе $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, а также установление закономерностей влияния химического состава опытных стекол на их технологические и физико-химические характеристики во взаимосвязи со структурой.

ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения указанной цели выбрана область составов стекол на основе системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ при постоянном суммарном содержании компонентов V_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 и Nb_2O_5 , составляющем 60 мол. %. Содержание оксидов данной системы варьировалось в следующих пределах, мол. %: BaO 15–40; La_2O_3 0–25; TiO_2 0–25; SiO_2 30; V_2O_3 24; ZrO_2 4; Nb_2O_5 2. Область частного сечения исследованных составов экспериментальных стекол для световедущей жилы представлена на рис. 1.

В качестве сырьевых материалов с содержанием основного вещества не менее 99.9 мас. % использованы кварцевый концентрат марки КГО (производитель ОАО “Коралл”, Республика Беларусь), борная кислота квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 2612-008-00205050-2000), барий азотнокислый квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 6-09-4872-

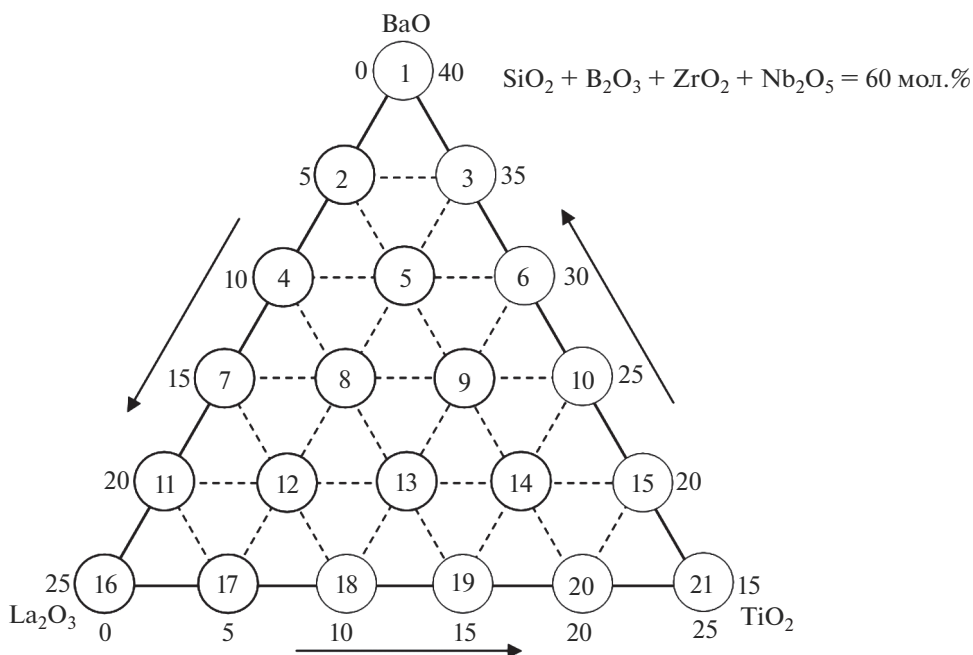


Рис. 1. Составы стекол системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

80), оксид лантана марки ЛаО-Д, оксид титана квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 6-09-01-640-84), оксид циркония квалификации “ос. ч.” 9-2 (ТУ 6-09-4709-79), оксид ниобия марки “А” (ТУ 1763-025-00545484-2000).

Стекла синтезированы в электрической печи при температуре $1250 \pm 20^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 1 ч и последующим отжигом при $570 \pm 5^\circ\text{C}$.

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол осуществлялась методом градиентной термообработки в интервале температур 600–1050°C и изотермической выдержке 6 ч в градиентной печи SP30/13 LAC (Чехия).

Определение ТКЛР стекол осуществлялось на электронном dilatометре DIL 402 PC, Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300°C при скорости нагрева 5°C/мин.

Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол снимались на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) (излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтилляционный счетчик). Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Comitie on Powder Diffraction Standarts и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы “Bruker”.

ИК-спектры поглощения стекол в области $250\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ получены на спектрофотометре Spesord-IR-75 (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выбор для исследования частного сечения многокомпонентной системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅ с постоянными добавками B₂O₃, ZrO₂, SiO₂ и Nb₂O₅ при варьировании содержания оксидов BaO, La₂O₃ и TiO₂ обусловлен их суще-

ственным влиянием на кристаллизационную способность стекол, а также термические, реологические и оптические характеристики.

Получение стекол для световедущей жилы с требуемым показателем преломления в пределах 1.77–1.82 представляется возможным на основе низкремнеземистых составов с содержанием SiO_2 менее 50 мол. %. Добавки оксидов-стеклообразователей не позволяют получить стекла с указанным значением показателя преломления, поэтому его содержание ограничено 20–30 мол. % [5].

Известно [6–8], что показатель преломления можно повысить путем введения в состав опытных стекол оксидов BaO , TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , WO_3 , которые целесообразно вводить в ограниченных количествах, так как области стеклообразования в системах, содержащих указанные компоненты, ограничены повышенной склонностью расплавов к кристаллизации.

Известно, что боросиликатные стекла, содержащие в своем составе оксиды иттрия и лантана, располагаются на диаграмме Аббе в областях, близких к тяжелым кронам и баритовым флинтам [9–11].

Технология получения оптического волокна предполагает в данных исследованиях снижение температуры варки стекол для световедущей жилы за счет введения оксида бора и значительных количеств оксидов щелочноземельных металлов. Оксиды лантана и иттрия значительно повышают вязкость и температуру варки оптических стекол, в связи с чем их содержание, как правило, не превышает 10 мол. % [5].

Синтез стекол с содержанием TiO_2 более 25 мол. % является нецелесообразным, так как он существенно повышает склонность боросиликатных стекол к фазовому разделению.

По результатам оценки технологических свойств синтезируемых образцов установлено, что стекла с содержанием оксида титана 20–25 мол. % включают нерастворившиеся зерна тугоплавких компонентов и заглушены при выработке. У ряда стекол (составы №№ 1, 3, 6, 10, 18 и 19) в процессе синтеза отмечена их склонность к вспениванию и появлению на поверхности расплава высококремнеземистой корки.

С целью установления природы глушения стекол, наблюдаемого при их выработке, проведено исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки структуры образцов, содержащих 25 мол. % TiO_2 , заглушенных при выработке.

Из рис. 2 видно, что стекло с содержанием оксида титана 25 мол. % склонно к бинальной (капельной) ликвации. Отмечено присутствие капель жидкости близкой к изометрической формы с размером 0.5–0.8 мкм, что, по-видимому, приводит к развитию кристаллизации опытных стекол в процессе их термообработки.

По результатам исследований установлено, что все стекла в той или иной степени проявляют признаки фазового разделения. Минимальная склонность к кристаллизации характерна для образцов стекол, содержащих 20–25 мол. % BaO и 5–10 мол. % La_2O_3 . Наиболее склонными к кристаллизации являются стекла, в которых содержание TiO_2 составляет более 15 мол. %, а La_2O_3 – 15–25 мол. %.

Основными кристаллическими фазами, которые выделяются при термообработке стекол, являются LaBO_3 , Ba_3SiO_5 , SiO_2 (α -кварц), $\text{TiB}_{0.024}\text{O}_2$ и TiO_2 в форме рутила. В образцах с повышенным содержанием TiO_2 , равным 20–25 мол. % (составы №№ 15 и 21), наблюдалась объемная кристаллизация при термообработке с выделением преимущественно рутила (рис. 3), что также отмечается в работах других исследователей [12].

В стекле титан может находиться в четверной или в шестерной координации и доля четырехкоординированного титана тем больше, чем выше основность стекла. В условиях высокой основности (составы с концентрацией оксидов щелочных и/или щелочноземельных элементов свыше 20 мас. %) TiO_2 выступает в качестве стабилизатора

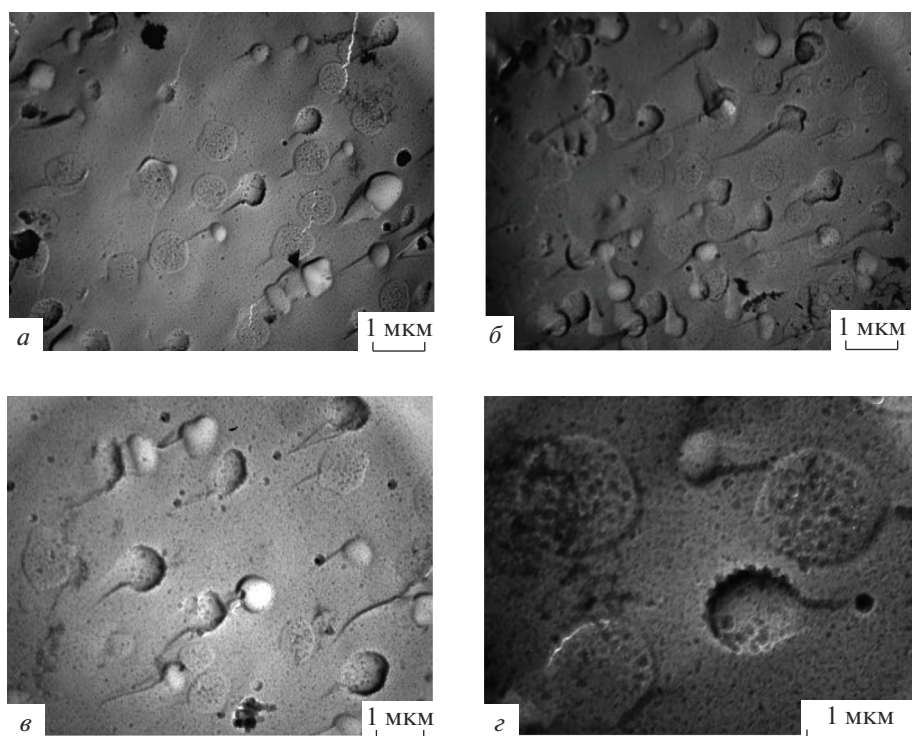


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структуры образцов стекол, содержащих 25 мол. % TiO_2 , при различном увеличении (*a*, *б* – $\times 10000$, *в* – $\times 15000$, *г* – $\times 30000$).

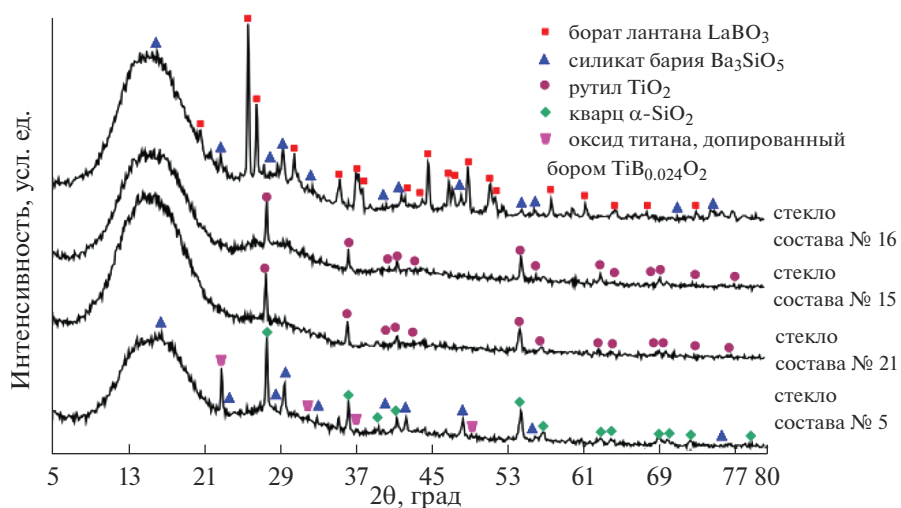


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов кристаллизации образцов опытных стекол после шестичасовой термообработки.

стеклообразного состояния, что обусловлено переходом титана из шестерной координации в четверную [13].

Несмотря на то, что в исследуемых многокомпонентных составах стекол оксид бария по отношению к оксиду титана присутствует в избытке, все опытные образцы стекол склонны к фазовому разделению при их термообработке. Это, вероятно, связано с тем, что часть ВаО может способствовать переходу бора из тройной координацию в четверную. При этом оставшаяся доля оксида бария не обеспечивает в полной мере образование группировок $[\text{TiO}_4]$, что является результатом выделения в опытных стеклах некоторых составов преимущественно титансодержащих кристаллических фаз при их термообработке.

Повышение содержания La_2O_3 в составе опытных стекол до 15–25 мол. % стимулирует объемную кристаллизацию с выделением в качестве кристаллической фазы LaBO_3 .

Минимальную склонность к кристаллизации проявляют стекла, содержащие в своем составе 10–15 мол. % TiO_2 и 5–10 мол. % La_2O_3 , вместе с тем у данных образцов стекол также наблюдается поверхностная кристаллизация в интервале температур от 920 ± 5 до $1000 \pm 5^\circ\text{C}$. Полноценно использовать такие стекла в качестве основы для изготовления световодов нецелесообразно, так как в процессе вытягивания жесткого оптического волокна будут формироваться кристаллические новообразования, которые в последующем в процессе функционирования изделий на его основе (волоконно-оптические пластины, фоконы и т.д.) будут концентраторами рассеяния световой энергии.

Как известно [14], разработка составов устойчивых к кристаллизации стекол должна исходить из необходимости близости их состава к эвтектическому. В связи с этим на последующих этапах работы целесообразным является изменение содержания присутствующих в составе стекла компонентов либо введение дополнительных составляющих с целью обеспечения близости к эвтектическому составу.

При изготовлении световодов важную роль играет величина ТКЛР. Для получения оптического волокна с требуемой термомеханической прочностью необходимо, чтобы ТКЛР стекла для светоотражающей оболочки был несколько ниже этого показателя для стекла световедущей жилы. По данным [15], оптимальная разность ТКЛР световедущей жилы и защитной оболочки для стекол оптического волокна должна находиться в интервале значений $(5–12) \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, что обусловлено необходимостью создания напряжений сжатия в оболочке волокна.

ТКЛР синтезированных в работе опытных стекол изменяется в пределах $(69–97.8) \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (рис. 4), что связано с различным влиянием на их структуру оксидов титана, лантана и бария.

Так, повышение содержания ВаО приводит к увеличению значений ТКЛР, в то время как добавки TiO_2 снижают этот показатель.

В соответствии с асимметричностью кривой потенциальной энергии Кондона–Морзе [16] с ростом температуры среднее межатомное расстояние увеличивается. Степень асимметрии зависит не только от прочности химической связи, но и от соотношения мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Преобразование мостиковых атомов кислорода в немостиковые увеличивает асимметрию связи с соседним атомом кремния либо другим стеклообразующим катионом [16]. Увеличение ТКЛР происходит в результате роста доли немостиковых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи Si–O, а также за счет заполнения структурных пустот оксидами-модификаторами, что препятствует изгибу связей, ответственному за низкую величину ТКЛР. Вместе с тем, полимеризация структурной сетки стекла либо замена катиона с низкой силой поля по Дитцелю на катион с большей силой поля приводит к уменьшению термического расширения стекол [16].

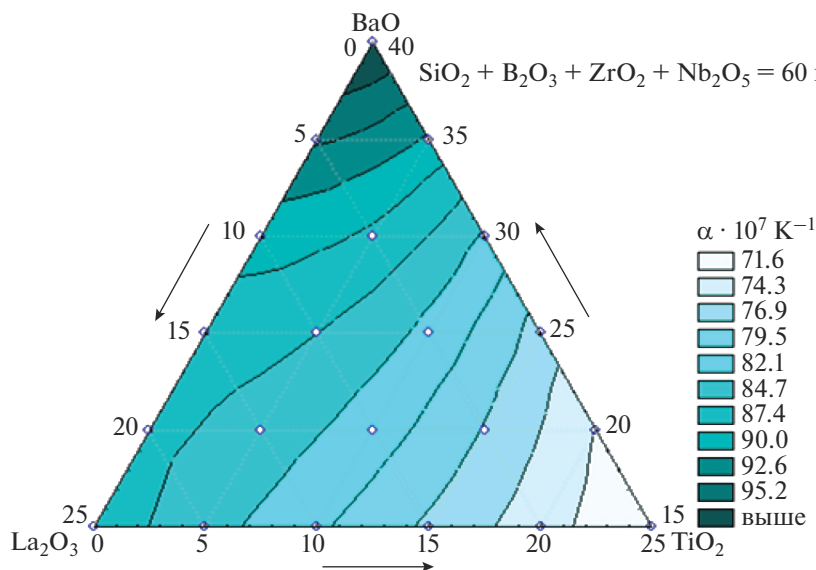


Рис. 4. Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

Следует отметить неоднозначное влияние La₂O₃ на величину ТКЛР в исследуемой области системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

Так, на зависимости ТКЛР от содержания La₂O₃, вводимого взамен оксида бария, в количестве до 25 мол. % возникают экстремумы, обусловленные, вероятно, изменениями в структуре стекла (рис. 5a).

Следует отметить уменьшение величины ТКЛР опытных стекол от 97.8×10^{-7} до $81.7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ с ростом содержания La₂O₃ до 15 мол. % на кривых с постоянным содержанием TiO₂. Это, очевидно, обусловлено упрочнением структуры стекла за счет появления более прочных связей, чем связь Ba–O. Однако при концентрации La₂O₃ 15–20 мол. % (для стекол, не содержащих TiO₂ в своем составе) наблюдается повышение ТКЛР до значений $88 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

На наш взгляд, данный факт обусловлен изменением соотношения групп [BO₃] и [BO₄] в структуре стекла, которое определяется концентрацией вводимого оксида бария. Кислород, вносимый оксидом бария в структуру стекол, приводит к росту доли групп [BO₄] и повышению степени связности структурного каркаса.

При увеличении содержания La₂O₃ от 20 до 25 мол. % решающее влияние оказывает прочность связи La–O. При этом наблюдается упрочнение структуры стекла, что подтверждается уменьшением величины ТКЛР до $(79–86) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Следует также отметить постепенное исчезновение максимума, наблюдаемого на кривых зависимости ТКЛР, при повышении содержания TiO₂ от 0 до 15 мол. %. Это, вероятно, происходит за счет встраивания Ti(IV) в структурную сетку стекла с образованием мостиков типа Si–O–Ti, что способствует ее упрочнению и проявляется в снижении значений ТКЛР [12].

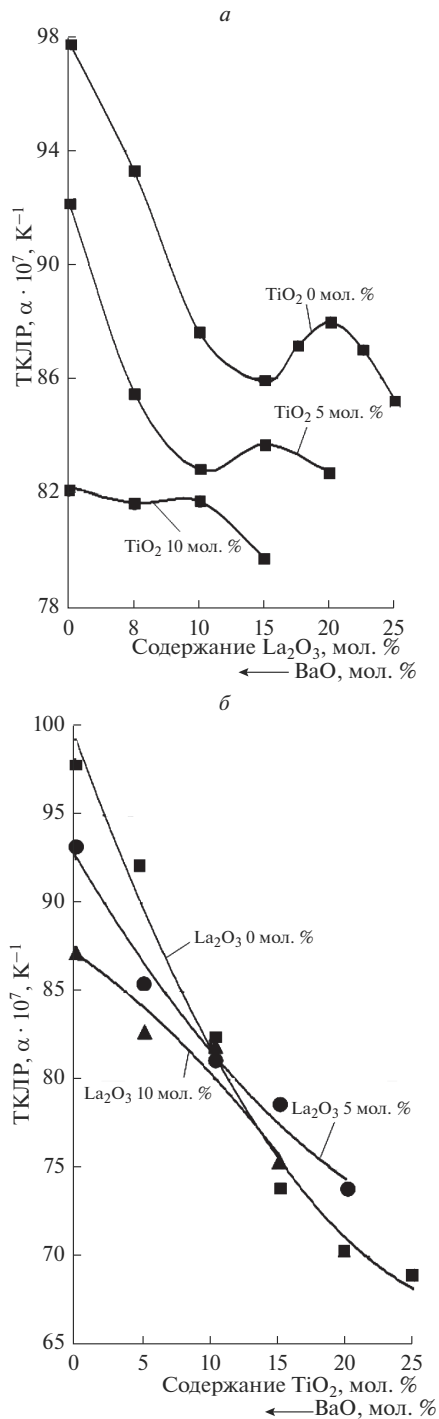


Рис. 5. Влияние химического состава опытных стекол на их ТКЛР: при введении La_2O_3 вместо ВаО (*a*); при введении TiO_2 вместо ВаО (*b*).

Увеличение содержания TiO_2 за счет BaO при постоянном количестве La_2O_3 в составе исследуемых стекол приводит к существенному снижению величины ТКЛР вследствие упрочнения структуры стекла (рис. 5б).

На зависимости, представленной на рис. 5б, наблюдается сложное влияние оксида титана на величину ТКЛР: в области концентраций TiO_2 0–10 и 10–25 мол. % характер изменения кривых различен при переходе от составов, не содержащих La_2O_3 , к составам в которых количество La_2O_3 составляет 10 мол. %.

В области изменения содержания TiO_2 0–10 мол. % последовательные добавки La_2O_3 в количестве 5 и 10 мол. % обуславливают менее выраженное снижение ТКЛР от $97,8 \times 10^{-7}$ до $87,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, по-видимому, из-за повышения содержания неомостиновых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи $\text{Si}-\text{O}$.

Таким образом, оксид лантана оказывает сложное влияние на величину ТКЛР многокомпонентных оптических стекол. Экстремумы на графических зависимостях наблюдаются при молярном соотношении $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$, равном 0,6–1. С ростом содержания оксида титана указанное соотношение смещается в область значений, составляющих 0,2–0,5, т.е. к более низким концентрациям оксида лантана.

Оксиды бария, лантана и титана в частном сечении системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ по их способности повышать ТКЛР можно расположить в следующий ряд: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaO}$.

При разработке стекла для световедущей жилы необходимым условием является величина ТКЛР, изменяющаяся в пределах $(70-80) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Данному условию отвечают стекла составов 10, 14,15, 18–20.

Для определения влияния химического состава стекол на формирование их структуры проведено исследование опытных образцов методом ИК-спектроскопии, результаты которого для исследованных стекол представлены на рис. 6–8.

На ИК-спектрах отмечены две основные полосы поглощения с максимумами при $1350-1380$ и $960-1000 \text{ см}^{-1}$.

При эквимолекулярной замене BaO на La_2O_3 (рис. 6) наблюдается некоторое смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область от 1383 до 1347 см^{-1} и снижение ее интенсивности. По данным [17] полоса поглощения в области $1300-1400 \text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием мостиковых связей $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(IV)}$.

Наличие указанного мостика подтверждается также интенсивной полосой поглощения в области $713-722 \text{ см}^{-1}$, которая относится к деформационным колебаниям смешанного мостика $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(IV)}$ [17]. Интенсивность данной полосы увеличивается с ростом содержания оксида лантана.

Введение оксида титана взамен La_2O_3 в количестве 5 мол. % (рис. 8) смещает максимум полосы поглощения от 713 до 716 см^{-1} , а последующая замена La_2O_3 на TiO_2 в интервале содержания 10–25 мол. % оказывает противоположный эффект: максимум полосы смещается в низкочастотную область до 695 см^{-1} . Данный факт может быть связан с увеличением доли тетраэдров $[\text{BO}_4]$, обусловленным введением дополнительного кислорода, и в последующем с ее уменьшением за счет роста количества групп $[\text{BO}_3]$, вызванного снижением содержания La_2O_3 в составе стекол [18, 19].

Согласно [17] максимум поглощения в области $1150-1200 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлен наличием валентного колебания концевой группы $[\text{V(III)}-\text{O}^-]$. Увеличение содержания оксида лантана от 5 до 25 мол. % за счет BaO (рис. 6) приводит к смещению указанного максимума в область частот $1215-1230 \text{ см}^{-1}$, что характерно для асимметричного валентного колебания мостика $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(III)}$ [17].

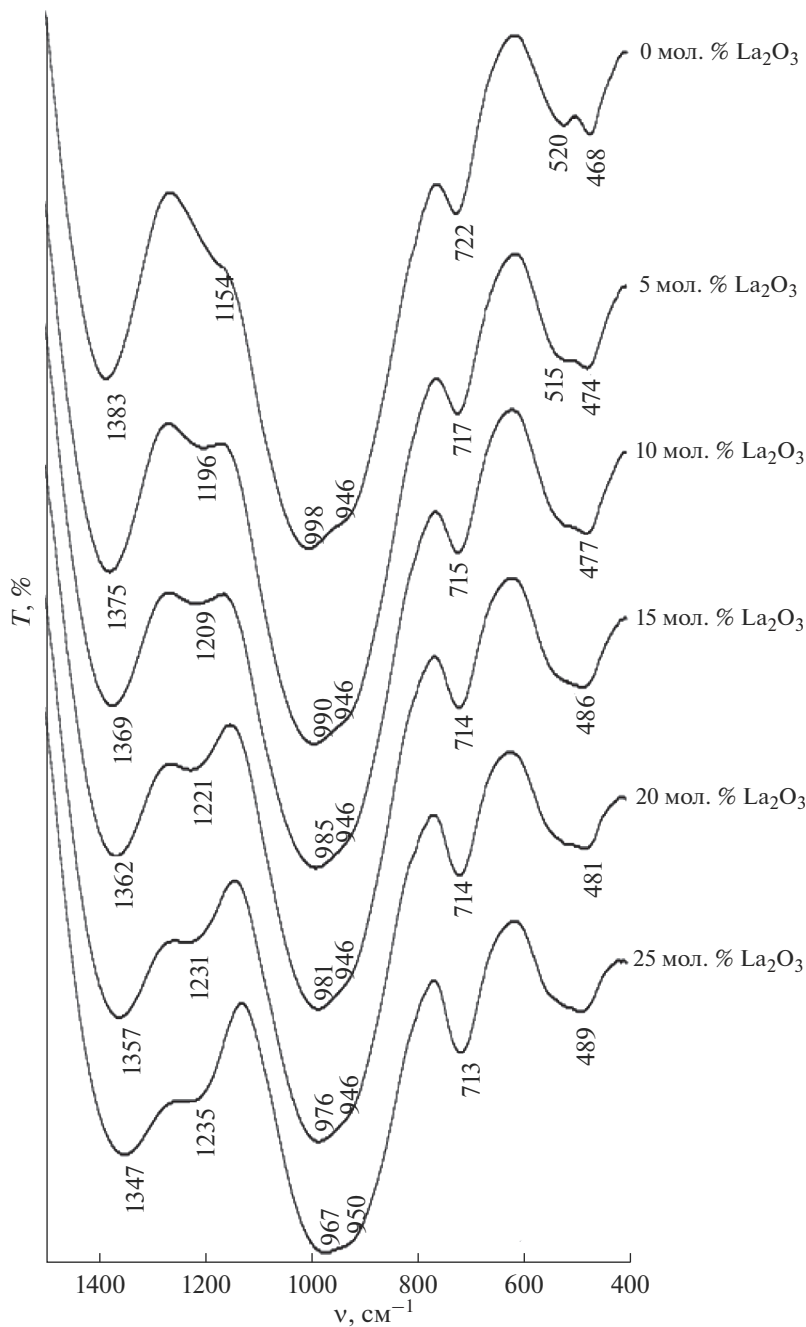


Рис. 6. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания La_2O_3 , вводимого взамен BaO .

Аналогичное влияние оказывает введение TiO_2 взамен BaO в количестве 5–25 мол. % (рис. 7).

Полосы поглощения в области $930\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, согласно [18], связаны с валентными колебаниями связи $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ в группах метасиликатного типа и мостика $\text{B(IV)\text{--}O\text{--}B(IV)}$.

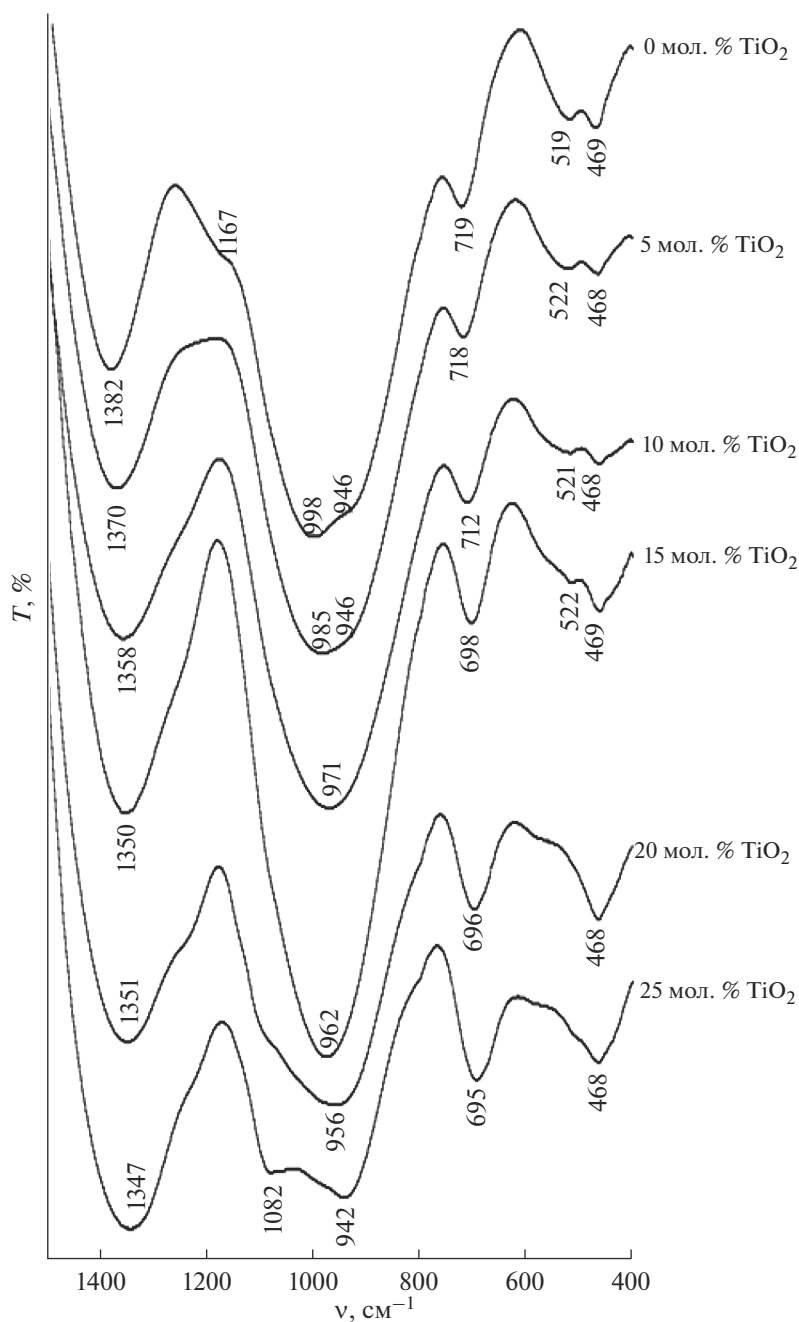


Рис. 7. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания TiO_2 , вводимого взамен BaO .

Для исследуемых боросиликатных стекол наблюдается наложение полос поглощения, обусловленное наличием тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и комплексов $[\text{BO}_4]\text{Ba}_{0,5}$.

Замена BaO на La_2O_3 (рис. 6) отражается на положении основной полосы поглощения, характерной для тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Смещение этой полосы от 999 до 967 cm^{-1} есть

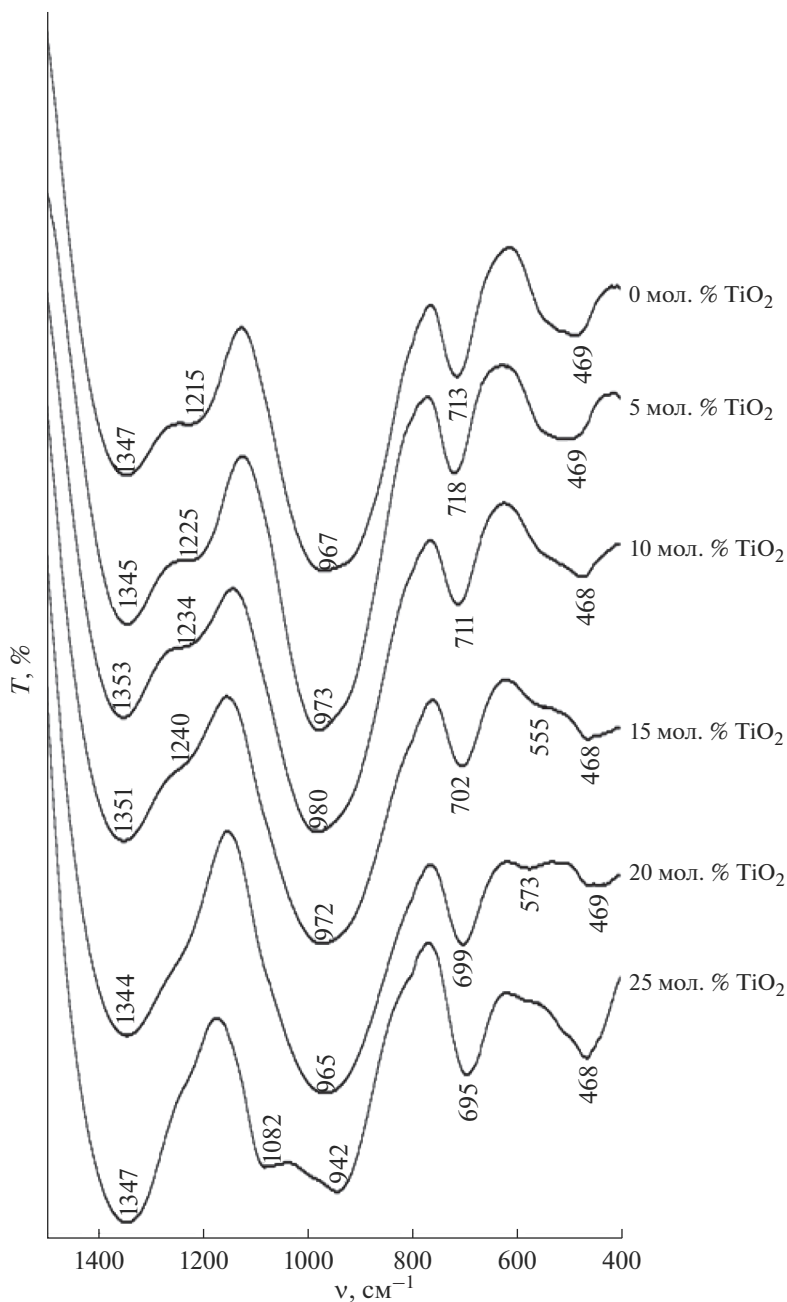


Рис. 8. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания TiO_2 , вводимого взамен La_2O_3 .

следствие деполимеризации кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и образования связей $\text{La}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$ вместо $\text{Ba}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$, что подтверждает полоса поглощения в области $470-550 \text{ cm}^{-1}$, которая относится, согласно [18], к связям $\text{Me}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$, где трех-

валентные ионы находятся в октаэдрическом окружении по кислороду, а ее частота зависит от расстояния $\text{Me}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$.

Это обусловлено влиянием мощного заряда и поляризирующей силы ионов кремния, с которыми ионы Me^{2+} и Me^{3+} в октаэдрических позициях легко делят поляризирующие ионы. Причем для группировки $\text{Me}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$ указанная полоса смещена к более низким частотам, что связано с большим расстоянием $\text{Me}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$ и более низкой поляризирующей силой этих ионов. Аналогичное смещение полос поглощения наблюдается в спектрах опытных стекол. Так, с ростом содержания La_2O_3 от 5 до 25 мол. % и снижением количества BaO от 40 до 15 мол. % максимум полосы поглощения смещается в более высокочастотную область спектра – от 515 до 520 cm^{-1} . Максимум полосы поглощения при 468–489 cm^{-1} может быть интерпретирован как деформационные колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [18, 19].

При замене BaO на TiO_2 (рис. 7) полоса поглощения валентного колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ смещается в низкочастотную область, что может быть обусловлено изменением расстояния $\text{Me}-\text{O}$ и, возможно, некоторым искажением $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра. Кроме того, данная замена способствует снижению доли связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ba}^{+2}$, что сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения при 468 cm^{-1} и исчезновением ее в области 519–522 cm^{-1} . Это может быть связано с уменьшением доли ионной связи в структуре стекол и образованием более прочных связей $\text{Ti}-\text{O}$.

Как видно из рис. 8, эквимольная замена La_2O_3 на TiO_2 в количестве 5–15 мол. % смещает полосу поглощения, свойственную валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, в область более высоких частот от 967 до 980 cm^{-1} , что может быть связано с образованием тетраэдров $[\text{TiO}_4]$, обеспечивающих упрочнение кремнекислородного каркаса за счет образования мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. Однако увеличение количества TiO_2 от 15 до 25 мол. % способствует обратному эффекту – сдвигу максимума полосы поглощения до 965 cm^{-1} , вероятно, из-за деполимеризации структурного каркаса в результате преимущественного образования групп $[\text{TiO}_6]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в качестве базовых стекол, которые могут быть основой для получения световедущей жилы жесткого оптического волокна, следует принимать составы, включающие, мол. %: BaO 20–25; TiO_2 10–15; La_2O_3 5–10; SiO_2 30; B_2O_3 24; ZrO_2 4; Nb_2O_5 2.

Таким образом, проведенные исследования термического расширения и технологических свойств низкокремнеземистых стекол системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ выявили их тесную взаимосвязь со структурой. При этом B_2O_3 способен присутствовать в структуре стекла в виде групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, а TiO_2 – в виде тетраэдрических группировок $[\text{TiO}_4]$ и октаэдрических $[\text{TiO}_6]$ и изменять существенным образом зависимость исследуемых свойств от химического состава стекла.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 1.4 ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия” подпрограммы “Химические технологии, процессы и реагенты” на 2021–2025 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US 6797659. 2004. Optical glass.
2. US 6818578. 2004. Optical glass and process for the production of optical products.
3. US 6828265. 2004. Optical glass.

4. US 6875714. 2005. Optical glass and optical element made of the optical glass.
5. Полухин В.Н. Физико-химические основы разработки оптических стекол для апохроматических систем и волоконных элементов различного назначения // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук (05.17.11). Л., 1985. 38 с.
6. Dyadenko M.V., Levitskii I.A. Glass for fiber optics (review) // Glass and ceramics. 2008. V. 65. № 9–10. P. 310–315.
7. Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высоким показателем преломления // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXXIII. 2019. № 4. С. 8–10.
8. Richet P., Roskosz M., Roux J. Glass Formation in Silicates: Insights from Composition // Chemical Geology. 2006. V. 225. P. 388–401.
9. Dimitrov V., Komatsu T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength (review) // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. V. 45. № 3. 2010. P. 219–250.
10. Scholze H. Glass: Nature, Structure, and Properties. N.Y.: Springer-Verlag, 1991. 454 p.
11. Hartmann P., Reichel St., Jedamzik R. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. V. 49. № 16. P. 157–176.
12. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.
13. Осипов А.А., Кориневская Г.Г., Осипова Л.М., Муфтахов В.А. Координация титана в натриево-титаносиликатных стеклах состава $x\text{TiO}_2 \cdot (100 - x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$ ($0 \leq x \leq 30$) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 459–463.
14. Немилев С.В. Научные основы материаловедения стекол. СПб.: Изд-во “Лань”, 2018. 360 с.
15. Pan J., Lv J., Zheng T., Liu W., Xu W., Sun J., Su D. Design and fabrication of a fiber optic image inverter based on a new high numerical aperture fiber optic glasses system // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2010. V. 7850. <https://doi.org/10.1117/12.868259>
16. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.
17. Gautam C.R., Yadav A.K., Singh A.K. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different // ISRN Ceramics. 2012. P. 1–17.
18. Handke M., Mozgawa Wł., Nocuń M. Specific features of the IR spectra of silicate glasses // J. Molecular Structure. V. 325. Issue 8. 1994. P. 129–136.
19. Gervais F., Blin A., Massiot D., Coutures J.P., Chopinet M.H., Naudin F. Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. V. 89. Issue 3. 1987. P. 384–401.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ СЕРДЦЕВИН АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

© 2022 г. Л. Д. Исхакова¹, *, Ф. О. Милович¹, М. Е. Лихачёв¹, Д. С. Липатов²

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики
им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия*

²*Институт химии высокочистых соединений им. Г.Г. Десятых РАН,
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603951 Россия*

**e-mail: ldisk@fo.gpi.ru*

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Методами аналитической электронной микроскопии изучено распределение элементов в сердцевинах активированных редкоземельными элементами волоконных световодов на силикатной основе, изготовленных MCVD методом. Составы стекол сердцевин соответствовали системам $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-F}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ и $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Ионами-активаторами являлись редкоземельные элементы Yb, Yb/Er, Er, Tm, и Sm. Обобщены экспериментальные данные по оптимизации составов кварцевого стекла, обеспечивающих вхождение предельно высоких концентраций РЗЭ с высокой однородностью распределения элементов в объеме сердцевин световодов. Использованный метод MCVD позволяет изготовить световоды с высоким уровнем фторирования (до 2 ат. % F) и рекордно высоким содержанием активных добавок (более 3 ат. % РЗЭ). На основании сравнения распределения элементов в преформах и волоконных световодах показано, что на стадии высокотемпературной вытяжки световодов происходит гомогенизация состава сердцевин.

Ключевые слова: силикатное стекло, волоконный световод, распределение элементов, фазовое разделение, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0132665121100796

ВВЕДЕНИЕ

Силикатные стекла, широко используются в качестве материала для изготовления волоконных световодов (ВС) из-за уникальных свойств: прозрачность в видимом и ИК-диапазонах, химическая стойкость, механические свойства, высокая чистота и низкие оптические потери. Микронных размеров ВС имеет сложный дизайн, а характер распределения элементов в его сечении должен обеспечивать ряд характеристик профиль показателя преломления (ППП), заданную числовую апертуру и величину оптических потерь.

Алюмосиликатные (AS) [1] фосфатосиликатные (PS) [2], и алюмофосфатосиликатные (APS) [3] стекла, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ), используются в качестве материала сердцевины активных ВС и играют роль усиливающей среды в источниках излучения. Вызывает интерес также использование ВС как спектрально-селективного элемента в связи с высокой интенсивностью и спектральной ограниченностью полос поглощения РЗЭ в кварцевом стекле [4]. Для обоих типов ВС требуется достижение максимально возможных концентраций РЗЭ. В случае активных световодов это позволяет эффективно поглощать излучение накачки на коротком отрезке ВС, что обеспечивает высокий порог возникновения нелинейных эффектов и достижение высоких пиковых мощностей в волоконных лазерах и усилителях. В спектрально-селективных элементах повышение концентрации РЗЭ также уменьшает длину ВС, в котором происходит эффективное подавление нежелательных мод.

Сложность получения однородных силикатных световодов с высоким содержанием РЗЭ и их гомогенным распределением заключается в крайне низкой, менее десятых весового процента, растворимости РЗЭ в диоксиде кремния и явлениях кластеризации РЗЭ [5–8]. Увеличивает растворимость и снижает склонность к кластеризации внесение солегирующих добавок [9–12]. Основными среди них являются оксиды фосфора, алюминия и германия. При этом состав сердцевины должен иметь строго заданный ППП и низкую числовую апертуру. Но добавление солегирующих компонентов увеличивает показатель преломления. Только два компонента – бор и фтор снижают показатель преломления. Кроме того, при большом содержании легирующих добавок могут произойти как фазовое разделение, так и образование нанокристаллов. Таким образом, выбор состава сердцевины и обеспечение нужных ее характеристик является сложной задачей.

Решение этого комплекса проблем достигается совершенствованием технологий получения ВС. Большинство ВС получают с использованием процесса, состоящего из двух основных стадий – получение преформ и вытяжка ВС. Основные параметры ВС (состав сердцевины, концентрация и характер распределения элементов) закладываются на стадии изготовления преформ. Для этого используют методы химического осаждения из газовой фазы (CVD и его варианты MCVD, FCVD и HPCVD), золь-гель технологии, порошковые методы, REPULSII, прямое осаждение наночастиц, использование пористых стекол в качестве материала для сердцевины [5–18]. Из них наиболее широко используется метод MCVD – модифицированного химического осаждения из газовой фазы.

В данной работе проведен анализ распределения элементов в ВС, преформы которых были изготовлены оригинальной MCVD методикой. Определены максимально достижимые концентрации РЗЭ в гомогенных AS и APS стеклах сердцевины, сопоставлены гомогенность состава и строения сердцевины преформ и изготовленных из них ВС. Полученные результаты были использованы для оптимизации процесса изготовления ВС по MCVD технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Преформы ВС изготовлены MCVD методом, с осаждением всех компонентов из газовой фазы внутри тонкостенных (1.3 мм) опорных кварцевых труб фирмы Heraeus. Были использованы высококислотные высоколетучие прекурсоры SiCl_4 , SiF_4 , POCl_3 , GeCl_4 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, содержащие менее 10^{-7} – 10^{-8} мас. % переходных металлов, а также коммерческие мало-летучие прекурсоры AlCl_3 и $\text{RE}(\text{thd})_3$ (хелаты, где RE – Er, Yb, Tm, Sm), содержащие менее 10^{-4} мас. % переходных металлов. Контейнеры с порошками хелатов и AlCl_3 нагревались выше 100°C для создания приемлемой летучести соединений. Давление пара хелатов остается на 2 порядка ниже остальных соединений даже при максимально возможной температуре термостатирования 160 – 170°C , ограниченной

спеканием порошков. С целью увеличения доли хелата в парогазовой смеси для каждого РЗЭ было использовано несколько контейнеров с $\text{RE}(\text{thd})_3$.

Экстремально высокие концентрации РЗЭ в стекле были достигнуты за счет оригинальной методики отдельного осаждения. Вначале при пониженной температуре 1350–1550°C осаждался частично сплавленный пористый слой матрицы (например, AS или APS). Далее в трубу поступали пары хелата в смеси с кислородом и образующиеся в зоне нагрева (1000–1100°C) частицы оксида РЗЭ осаждались на поверхности слоя матрицы в течение нескольких проходов горелки. Затем пропитанный слой сплавлялся в прозрачное стекло (1850–1950°C) в атмосфере CCl_4 и кислорода для удаления воды, образующейся на стадии пропитки. Главным достоинством методики является возможность введения в стекла сколь угодно высоких концентраций РЗЭ, ограниченных только растворимостью конкретной матрицы, за счет увеличения времени пропитки единичного тонкого слоя матрицы. Требуемый профиль показателя преломления формировался за счет изменения состава стекла в каждом отдельном слое.

После осаждения световедущей структуры проводился нагрев свыше 2000°C, и труба консолидировалась в сплошную цилиндрическую преформу с внешним диаметром ~9 мм и диаметром сердцевины 1.5–2 мм. Из преформ вытягивались ВС при температуре около 2000°C и различной скорости вытяжки в зависимости от требуемого диаметра ВС 80–130 мкм. В процессе вытяжки ВС покрывался внешней защитной полимерной оболочкой.

Микроструктура преформ и ВС изучена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-5910LV (JEOL). Строение пористого слоя в образцах охарактеризовано с помощью СЭМ высокого разрешения TESCAN LYRA3. СЭМ-изображения регистрировали на рабочем напряжении 20 kV в режиме Z-контраста.

Распределение элементов определено методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА, аналитическая система AZtecENERGY, Oxford Instruments), анализы проводились вдоль диаметра сердцевины образцов. Образцы для ЭДМА представляли собой полированные срезы преформ или ВС, на поверхность которых наносилось токопроводящее покрытие. Стандартные отклонения при определении Al, P, Si, Ge, F и РЗЭ σ не превышали 0.09, 0.12, 0.17, 0.15 и 0.06 мас. % соответственно.

ПЭМ-микротографии и картины дифракции электронов с выбранных микро- и наночастиц образца получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEOL JEM 2010 на рабочем напряжении 200 kV. Система INCA Energy Oxford Instruments использовалась для определения состава наночастиц образцов. Образцы готовились методом размолла в мелкодисперсный порошок, который в виде суспензии в спирте наносили на медную сеточку с аморфной углеродной пленкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Начальным этапом процесса является получение остеклованного пористого слоя, который представляет собой ажурную трехмерную структуру (рис. 1). В ней микронного размера участки плавленого стекла связаны наноразмерными в диаметре нитями с образованием пронизывающих слой пор. Исследование ряда участков слоев, взятых при изготовлении пропитанных иттербием германосиликатных преформ, показало, что все участки имеют аналогичную морфологию со средним размером пор 4–8 мкм. Строение слоя обуславливает некоторую негетогенность в распределении элементов на этой стадии процесса. Установлено, что в некоторых точках содержание Yb и Ge варьируется в пределах 0.2–0.6 и 3.6–7.0 ат. % соответственно при их среднем содержании вдоль всего слоя равном 0.38 и 4.9 ат. %. Негетогенность снижается на последующей стадии консолидации образца в преформу.

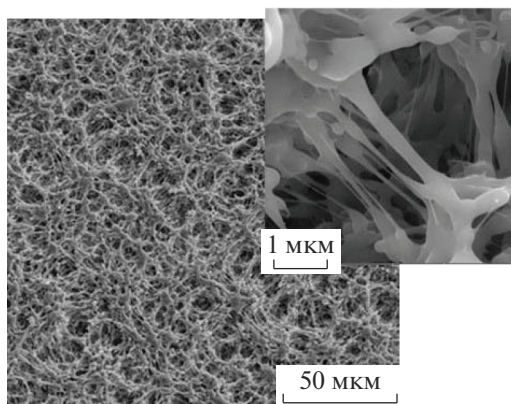


Рис. 1. СЭМ-изображения микроstructures остеклованного пористого слоя.

Составы стекол сердцевин соответствовали системам $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--F}$ (I), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (II), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--F}$ (IIa), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ (III), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--F}$ (IIIa), $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (IV), $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--F}$ (IVa) и $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ (V). Концентрации солегирующих компонентов варьировались в пределах (ат. %): 0–4.2, 0–6.6 и 0–5.7 для Al, P и Ge соответственно. По данным [19], добавление к силикатной матрице Al_2O_3 , P_2O_5 и GeO_2 , увеличивающих растворимость РЗЭ, увеличивает ПП на величину $\Delta n \text{ \%}/c_{\text{в.ес. \%}}$, равную +0.063, +0.020 и +0.056 соответственно. Для дизайна ВС с большим полем моды (LMA) требуются стекла с близким к кварцевому стеклу показателем преломления, а для ряда световедущих структур даже стекла с отрицательной величиной Δn . Для этих целей широко использовался процесс фторирования стекол, так как фтор имеет величину $\Delta n \text{ \%}/c_{\text{в.ес. \%}}$ –0.31 [19]. В качестве ионов-активаторов выступали Yb, Yb/Er, Er, Tm и Sm. Выбор РЗЭ зависел от области применения изготавливаемого ВС. В рамках задачи разработки ВС для волоконных лазеров и усилителей особое внимание уделялось образцам с ионами активаторами Yb, Er и парой Yb/Er. При изготовлении спектрально-селективных элементов (гибридных световодов) ионами-активаторами служили Tm и Sm.

В [20] нами были охарактеризованы распределение элементов, микроstructure и явления фазового разделения в сердцевинах преформ, полученных для составов серий I–V. В данной работе объектами анализа являются ВС. Основные изученные типы ВС представлены на рис. 2. На микрофотографиях в Z-контрасте яркость участка изображения пропорциональна величинам порядковых номеров Z находящихся в них элементов. Сердцевины, содержащие тяжелые элементы (например, Yb с $Z = 70$ или Ge с $Z = 32$), выделяются как светлые участки на фоне оболочки из кварцевого стекла (для Si $Z = 14$). Приведенные изображения позволяют в общих чертах иллюстрировать характер распределения элементов в разных типах ВС. Их разный дизайн связан с решением проблемы получения низкой апертуры, что может быть осуществлено различными путями: созданием “пьедестала” – отражающей оболочки с низкой по отношению к сердцевине апертурой (рис. 2а), формированием сердцевины как многослойной структуры (рис. 2в, д), созданием легированного фтором кольцевого слоя вокруг сердцевины, введением фтора в сердцевину и другими методами. В цилиндрически симметричных гибридных световодах с аномальной дисперсией в спектральной области 1 мкм сердцевина окружена одним или несколькими тонкими слоями с высоким показателем преломления (рис. 2е).

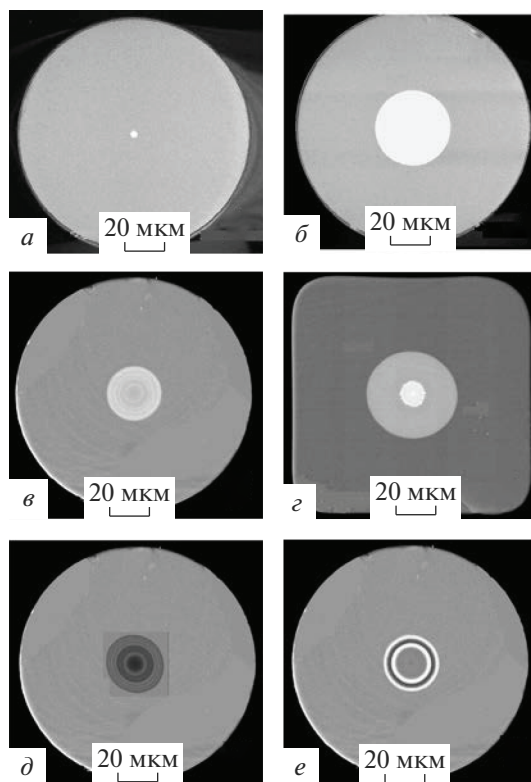


Рис. 2. СЭМ-изображения (Z-контраст) различных типов волоконных световодов: одномодовый (*a*), многомодовый (*б*), с большим полем моды (*в*), с пьедесталом из диоксида германия (*г*), с кольцевой (слоистой) структурой (*д*), гибридный световод (*е*).

Как указывалось в [20], использованный процесс MCVD позволяет изготовить преформы и ВС (составы серий I, Па и Iva) с концентрацией фтора до 2 ат. %. При этом были изготовлены ВС, содержащие фтор как в сердцевине, так и слое окружающего сердцевину стекла. Пример такого ВС изображен на рис. 3а, в котором фторсодержащий участок виден как кольцо вокруг сердцевины на вставке.

Возможность изготовления высоколегированных иттербием ВС была рассмотрена для сердцевин с PS (серия I), AS (серия II) и APS (серия III) матриц. Наиболее перспективной из этих матриц для достижения высокого содержания иттербия при создании ВС с высокими оптическими характеристиками оказалось алюмосиликатное стекло. Содержание компонентов в образцах варьировалось в пределах 0.9–1.6 ат. % для Al и 1.25–3.0 ат. % Yb и соотношение Yb/Al изменялось от 0.7 до 3. Распределение элементов в одном из ВС этой серии показано на рис. 3б, вставка характеризует однородность состава сердцевины.

Наиболее сложными с точки зрения достижения высокой концентрации РЗЭ с однородностью состава и структуры оказались PS и APS составы сердцевин. В [20] нами было показано, что в преформах этих серий с увеличением содержания солегирующих компонентов и активатора наблюдаются перистое строение с межслоевой диффузией компонентов, процессы фазового разделения и образования нанокристаллов. Если содержание Yb не превышает 0.5 ат. %, стекло сердцевины однородно (рис. 3в). Явле-

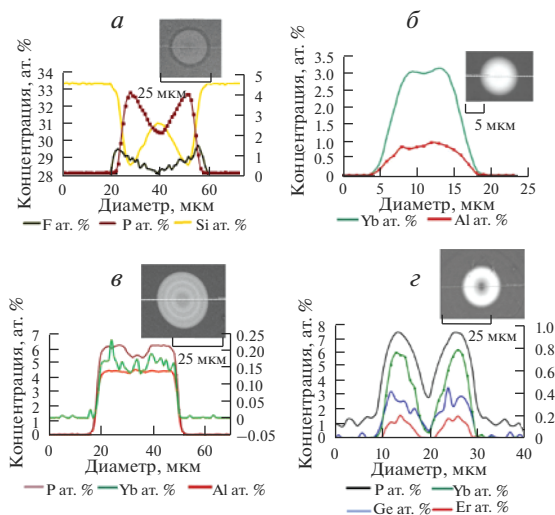


Рис. 3. Примеры распределение элементов в сердцевинах волоконных световодов: фторсодержащая сердцевина фосфатосиликатного ВС (*а*), алюмосиликатный ВС с высокой концентрацией иттербия (*б*), активированный Yb/Er алюмофосфатосиликатный ВС (*в*), Yb/Er содержащий германофосфатосиликатный световод (*г*). По основной оси приведены концентрации Si (*а*); Al и Yb (*б*); P и Al (*в*); P и Ge (*г*). На вставках даны СЭМ-изображения сердцевины ВС.

ния фазового разделения или образования нанокристаллов в стеклах сердцевины в сериях I и III ограничивают уровень предельно допустимых концентраций Yb. В APS стекле наибольшее установленное содержание Yb_2O_3 составляет ~ 2.4 мол. % (для световодов с низкими оптическими потерями), однако последующее всестороннее исследование усилительных свойств ВС показало, что для достижения высокой эффективности усиления оптимальной является вдвое меньшая концентрация активной добавки, составляющая 1.2 мол. % Yb_2O_3 [21].

Распределения элементов в ВС с одновременным допированием парой Yb/Er изучено для состава сердцевины серий I–IV для ВС разного дизайна, в том числе ВС с “пьедесталом” и слоистой сердцевиной и соответственно с разным ППП. На рис. 3г приведен один из примеров с оптимальным соотношением Yb/Er и добавлением германия для снижения “серых” потерь. Использование фосфатосиликатной матрицы с высоким уровнем фторирования (до 0.9 вес. %) дает возможность изготовить одномодовый ВС с числовой апертурой 0.07–0.08 и диаметром сердцевины 20 мкм [22]. Оптимальные концентрации Yb/Er равны 2 и 0.15–0.3 вес. %.

В цилиндрически симметричных гибридных световодах с аномальной дисперсией в спектральной области 1 мкм создается тонкий слой с высоким содержанием ионов-активаторов и солегирующих элементов. Абсорбирующим слоем для подавления нежелательных мод является обогащенный самарием поглощающий слой, размещенный между германосиликатными слоями (рис. 2, 4а) с содержанием самария в нем 0.12 ат. %. В другом ВС [4, 20] роль сильно поглощающего слоя выполняет обогащенный Tm (0.2 ат. %) алюмосиликатный слой с 1.0 ат. % Al.

Для свойств ВС важнейшим является гомогенность состава и структуры сердцевины, от которых зависят уровень потерь и оптические свойства. Как указывалось выше, источником потерь являются явления фазового разделения и нанокристаллизации. В [20] показано, что в преформах для ВС может происходить фазовое разделение двух типов. К первому относится фазовое разделение капельного типа с образованием

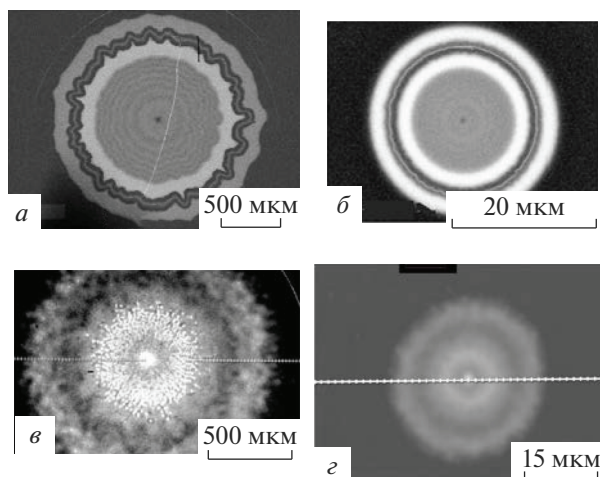


Рис. 4. Сравнение СЭМ-изображений (Z-контраст) преформ (левая колонка) и изготовленных из них волоконных световодов (правая колонка): преформа и гибридный световод (*a*), преформа с фазовым разделением с образованием заимопроникающих фаз стекла разного состава с сердцевиной из APS стекла и изготовленный из нее ВС (*б*).

псевдосферических включений. Оно наблюдается в том случае, если объем выделяющейся в виде капель фазы мал и проявляется на периферии слоев. Включения (капли) в PS сердцевины представляют собой обогащенное фосфором стекло, содержащее 17–18 ат. % P и Si 3.5–5.5 ат. %, при концентрации фосфора в областях стекла окружающих капли порядка 0.2 ат. %. Включения также обогащены Yb и Er с содержанием 5–16.5 и 0.7–2.3 ат. % соответственно при соотношении Yb/Er равном во всех каплях ~4.3. Второй тип фазового разделения с появлением взаимопроникающих фаз стекла разного состава выявлен в APS стеклах сердцевины (рис. 4б). Светлые области на СЭМ-изображении представляют собой обогащенную P, Al и Yb фазу стекла. В данной фазе содержание P и Al на 1–2 ат. % больше, чем во второй, обогащенной кремнием фазе. Если максимальное содержание P и Al не превышает 4.0 и 3.0 ат. % соответственно, нанокристаллы не образуются. Если при данном уровне содержания солегирующих компонентов концентрация Yb составляет 0.5–1.8 ат. % и выше, в стекле начинается процесс нанокристаллизации с образованием нанокристаллов YbPO_4 .

На стадии вытяжки стекло преформ подвергается высокотемпературному (более 2000°C) воздействию. Сравнение распределения элементов в преформах и изготовленных из них ВС световодов показало, что эта стадия приводит к гомогенизации состава и микроструктуры. На рис. 4а показано, как слои с неравномерной структурой в преформе для гибридного ВС преобразуются в кольцевые слои с четкими границами. Рис. 4б иллюстрирует гомогенизацию состава ВС при вытяжке и устранение существовавшего в преформе фазового разделения второго типа. Высокая температура вызывает также растворение полное или частичное имеющихся в преформе нанокристаллов. На рис. 5б показаны призматические нанокристаллы YbPO_4 , образующиеся в подобных преформах, а количество и размеры нанокристаллов YbPO_4 ($t_{\text{пл}}$ выше 1950°C [23]) уменьшается.

Следует также отметить, что в некоторые преформы с алюмосиликатной сердцевиной были не прозрачны и не пропускали света вследствие образования нанокристал-

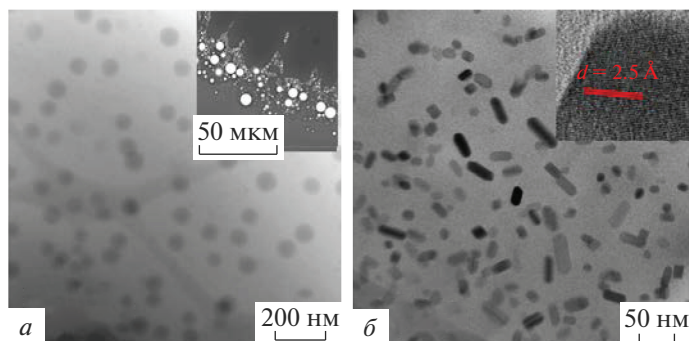


Рис. 5. ПЭМ-изображения образцов с фазовым разделением: негомогенность состава стекла на наноуровне в капельных включениях (на вставке — область с капельными включениями) (*а*), призматические нанокристаллы YbPO_4 в образце с фазовым разделением второго типа (на вставке приведены межплоскостное расстояние рефлекса (112) структуры YbPO_4) (*б*).

лов $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, плавящихся при 1775°C [24]. Однако на высокотемпературной стадии вытяжки ВС происходит их растворение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод MCVD позволил достичь высокого уровня фторирования до содержания фтора в образцах 2.0 ат. %, что сделало возможным существенно снизить разницу в показателях преломления Δn между сердцевиной и оболочкой. Но для достижения малых величин Δn большую роль играет содержание других компонентов. В работе с APS стеклами сердцевиной важным является соотношение Al/P. По данным [25] в псевдобинарном сечении $\text{SiO}_2\text{—AlPO}_4$ системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ свойства стекол близки свойствам силикатного стекла. При эквимольном соотношении Al/P = 1 достигается наименьший ПП, увеличивающийся при отклонении состава в обе стороны. Особые свойства таких стекол обусловлены аналогией в строении $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-AlPO}_4$ [26]. Принимая во внимание эти данные, в процессе MCVD для APS стекол сердцевиной выбирались условия образования пористого слоя, обеспечивающие соотношение Al/P близкое к 1. Выбор оптимального содержания других компонентов (оксиды РЗЭ, диоксид германия) проводился с учетом данных о рефрактивности каждого из компонентов [19]. Помимо рефрактивных свойств, учитывалось также влияние компонентов на оптические свойства. Так, добавление диоксида германия снижает уровень серых потерь. В результате для каждой из изученных серий преформ были получены образцы с низкой числовой апертурой (≤ 0.017) относительно кварцевой оболочки с высоким качеством пучка и превосходными оптическими характеристиками.

Высокие концентрации РЗЭ в ВС ограничены пределами, которые обусловлены такими параметрами, как требования низких значений числовой апертуры, гомогенностью состава и структуры на наноуровне и концентрационным тушением люминесценции. Как указывалось выше, в изученных сериях составов сердцевины максимальное содержание РЗЭ при обеспечении высоких оптических характеристик реализуется в AS составах сердцевины.

Иной уровень содержания РЗЭ наблюдается в фазах стекол, образовавшихся в результате фазового разделения. Наиболее высокие концентрации компонентам найдены в стеклах с капельным типом разделения. Например, в активированных Yb/Er фосфатосиликатных системах в капельных включениях содержание компонентов со-

ставляло (ат. %): 3.9Si, 17.93P, 8.32Yb и 1.9Er. Следует отметить, что в образцах с капельным разделением, полученных методом MCVD, мы не наблюдали процесса нанокристаллизации в каплях в отличие от ранее изученных нами преформ, изготовленных порошковым методом или внесением иттербия через газовую фазу, где в каплях были идентифицированы нанокристаллы YbPO_4 . В образцах зафиксирована лишь негомогенность состава капельных включений на наноуровне с образованием обогащенных PЗЭ зон (темные сферические образования, рис. 5a). Образование включений нанокристаллов YbPO_4 в преформах и ВС, полученных разными методами, отмечено в работах [27–29].

В образцах с фазовым разделением второго типа с максимальной концентрацией компонентов: P до 6.6 ат. %, Al до 3.9 ат. %, и Yb до 1.8 ат. % происходило образованием нанокристаллов YbPO_4 . В соответствии с [30], в содержащем Yb фосфатосиликатном стекле важным параметром является соотношение $[\text{P}]/[\text{Yb}]$, при изменении которого координационное число Yb изменяется в последовательности $4 \rightarrow 8 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \sim 8$. Это изменение коррелирует с локальными изменениями в строении стекла. В интервале $0 < \text{P}/\text{Yb} < \sim 5$ стекло содержит фрагменты подобные таковым в структуре YbPO_4 , и становится возможным появлением нанокристаллов YbPO_4 В изученных нами образцах соотношение $[\text{P}]/[\text{Yb}]$ соответствовало данному интервалу. Возможно, увеличение времени высокотемпературной стадии обработки преформ позволит не только снизить количество образовавшихся нанокристаллов, но и существенно уменьшить их размер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами аналитической электронной микроскопии охарактеризованы распределение элементов и микроструктура в сердцевинах активированных PЗЭ ВС на силикатной основе, в которых солегирующими компонентами являлись оксиды алюминия, фосфора и германия. Полученные результаты использованы при оптимизации отдельных стадий модифицированного MCVD. Оригинальная MCVD методика обеспечивает предельно высокий уровень легирования AS, PS и APS матриц PЗЭ с высокой гомогенностью распределения элементов по сечению сердцевины ВС. Проведен анализ гомогенности структуры в зависимости от состава сердцевин, определены области составов с фазовым разделением и появлением нанокристаллов. Рассмотрены предельные величины концентраций PЗЭ в ВС с высокими оптическими характеристиками. Показана перспективность алюмосиликатных ВС для изготовления ВС с высокой концентрацией иттербия. На основании сравнения распределения элементов в преформах и волоконных световодах показано, что на стадии вытяжки происходит гомогенизация состава сердцевин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-19-00347.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khudyakov M.M., Yashkov M.V., Lipatov D.S., Abramov A.N., Bubnov M.M., Bobkov K.K., Guryanov A.N., Likhachev M.E. Cladding-pumped Er-Doped (Yb-Free) fibers with Al_2O_3 - SiO_2 core highly doped with fluorine. // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. № 1. P. 015101-1–015101-6.
2. Rybalovskiy A.A., Lipatov D.S., Lobanov A.S., Abramov A.N., Umnikov A.A., Bazakutsa A.P., Bobkov K.K., Butov O.V., Gur'yanov A.N. Photosensitive highly Er/Yb co-doped phosphosilicate optical fibers for continuous-wave single-frequency fiber laser applications // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2020. V. 37. № 10. P. 3077–3083.
3. Bobkov K., Levchenko A., Kashaykina T., Aleshkina S., Bubnov M., Lipatov D., Laptev A., Guryanov A., Levantoux Y., Granger G., Couderc V., Février S., Likhachev M. Scaling of average power in sub-MW peak power Yb-doped tapered fiber picosecond pulse amplifiers // *Opt. Express* 2021. V. 29. № 2. P. 1722–1735.

4. Кочергина Т.А., Алешкина С.С., Худяков М.М., Яшков М.В., Липатов Д.С., Абрамов А.Н., Исхакова Л.Д., Бубнов М.М., Гурьянов А.Н., Лихачев М.Е. Использование редкоземельных элементов для создания спектрально-селективного поглощения в мощных волоконных лазерах // Квантовая электроника. 2018. Т. 48. № 8 С. 733–737.
5. Wang W.C., Zhou B., Xu S.H., Yang Z.M., Zhang Q.Y. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers // *Progr. Mat. Sci.* 2019. V. 101. P. 90–171.
6. Deschamps T., Ollier N., Vezin H., Gonnet C., Cluster dissolution of Yb³⁺ in codoped SiO₂–Al₂O₃–P₂O₅ glass fiber and its relevance to photodarkening // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 014503-1–014503-4.
7. Najafi H., Pilz S., El Sayed A., Boas J., Kummer D., Romano V. Atomic-scale imaging of dopant atoms and clusters in Yb-doped optical fibers. *Proc. of SPIE. Micro-Structured and Specialty Optical Fibres IV.* 2016. V. 9886. P. 98860Z-1–98860Z-7.
8. Miniscalco W.J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm // *J. Lightwave Technol.* 1991. V. 9. P. 234–250.
9. Boetti N. G., Pugliese D., Ceci-Ginistrelli E., Lousteau J., Janner D., Milanese D., Highly Doped Phosphate Glass Fibers for Compact Lasers and Amplifiers, A Review // *Appl. Sci.* 2017. V. 7. № 12. P. 1295-1–1295-18.
10. Dragic P.D., Cavillon M., Ballato J. Materials for optical fiber lasers: A review // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 4. P. 041301-1–041301-37.
11. Schuster K., Unger S., Aichele C., Lindner F., Grimm S., Litzkendorf D., Kobelke J., Bierlich J., Wondraczek K., Bartelt H. Material and technology trends in fiber optics // *Adv. Opt. Technol.* 2014. V. 3. № 4. P. 447–468.
12. Shukla S.K., Kushwaha Ch.Sh., Guner T., Demir M.M. Chemically modified optical fibers in advanced technology: An overview // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 115. P. 404–432.
13. Addanki S., Amiri I.S., Yupapin P. Review of optical fibers-introduction and applications in fiber lasers // *Results Phys.* 2018. V. 10. P. 743–750.
14. Sen R., Dhar A. An Improved Method of Fabricating Rare Earth Doped Optical Fiber, in: *M. Yasin, S.W. Harun, H. Arof*, (Eds.), *Selected Topics on Optical Fiber Technology*, INTECH EUROPE, Rijeka. 2012. P. 73–94.
15. Pilz S., Najafi H., Ryser M., Romano V. Granulated Silica Method for the Fiber Preform Production // *Fibers.* 2017. V. 5. № 3. P. 24-1–24-19.
16. Trautvetter T., Baierl H., Reichel V., Scheffel A., Dellith J. et al. Novel approach for high-performance optical fibers: multiple-doped silica powders with plasma-enhanced processes // *Proc. SPIE, Optical Components and Materials XVI.* 2019. V. 10914. P. 109140Y-1–109140Y-12.
17. Rajala M., Janka K., Tammela S., Stenius P., Kiveri P., Hotoleanu M. Advantages of direct nanoparticle deposition (DND) technology in active fiber production LIEKKI OY. www.lekki.fi/doc/Liekki%20white%20Paper-DNDFiberIntro-May2005.pdf, 2005
18. Chu Y.B., Yang Y., Liao L., Liu Y.G., Ma Y.X. 3D Nanoporous Silica Rods for Extra-Large-Core High-Power Fiber Lasers // *ACS Photonics.* 2018. V. 5. № 10. P. 4014–4021.
19. Jen Ch.K., Neron Ch., Shang A., Abe K., Bonnell L., Kushibiki J. Acoustive Characterisation of Silica Glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 3. P. 712–716.
20. Iskhakova L.D., Milovich F.O., Likhachev M.E., Lipatov D.S., Yashkov M.V., Lobanov A.S., Guryanov A.N. Analysis of elemental distributions and phase separation in rare-earth-doped silica-based fiber preforms and optical fibers // *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. V. 554 P. 120616-1–120616-11.
21. Lipatov D.S., Yashkov M.V., Abramov A.N., Guryanov A.N., Bobkov K.K., Bubnov M.M., Likhachev M.E. Ultra-highly Yb-doped silica -based optical fibers // *Proc. SPIE, Micro-structured and Specialty Optical Fibres VII*, 2021. V. 11773. P. 117730G-1.
22. Khudyakov M.M., Lobanov A.S., Lipatov D.S., Abramov A.N., Vechkanov N.N., Guryanov A.N., Melkumov M.A., Bobkov K.K., Aleshkina S.S., Kochergina T.A., Iskhakova L.D., Milovich F.O., Bubnov M.M., Likhachev M.E. Single-mode large-mode-area Er-Yb fibers with core based on phosphorosilicate glass highly doped with fluorine // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. P. 025105-1–025105-6.
23. Hikicha Y., Nomura T. Melting temperature of Monazite and Xenotime // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 10. P. 252–253.
24. Sun Z., Zhou Y., Wang J., Li M. Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of γ -Y₂Si₂O₇ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 91. № 8. P. 2623–2529.
25. DiGiovanni D.J., MacChesney J.B., Kometani T.Y. Structure and Properties of Silica Containing Aluminum and Phosphorus near the AlPO₄ Join // *J. Non-Cryst. Solids.* 1989. V. 113. № 1. P. 58–64.

26. *Okazaki T., Sekiya E.H., Saito K.* P/Al atomic ratio dependence of local structure around Yb³⁺ ions and optical properties of Yb–Al–P-doped silica glass // *Jap. J. Appl. Phys.* 2019. V. 58. № 12. P. 122005-1–122005-7.
27. *Kasik I., Peterka P., Mrazek J., Honzatko P.* Silica optical fibers doped with nanoparticles for fiber lasers and broadband sources // *Current Nanoscience.* 2016. V. 12. № 3. P. 277–290.
28. *Savel'ev E.A., Golant K.M.* Influence of using of the uniformity of the distribution of Yb³⁺ ions and the formation of clusters in silica with phosphorus admixture synthesized by SPVD, *Opt. Mater. Express.* 2015. V. 5. P. 2337–2346.
29. *Kinowski C., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouwmans G., Blanchenet A.-M., Delplace K., Prochet B., Bouazaoui M.* YbPO₄ nano-cylinders formation and alignment within optical fiber preforms using fiber-drawing process // *Mater. Res.* 2018. V. 97. P. 293–299.
30. *Okazaki T., Sekiya E.H., Saito K.* P concentration dependence of local structure around Yb³⁺ ions and optical properties in Yb–P-doped silica glasses // *Jap. J. Appl. Phys.* 2019. V. 58. № 6. P. 0062001-1–0062001-14.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И ТИТАНОМ

© 2022 г. А. А. Шалаев¹, *, А. И. Непомнящих¹, А. С. Паклин¹,
Р. Ю. Шендрик¹, Т. Ю. Гармышева¹

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

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

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе рассматриваются методы получения легированного церием и титаном кварцевого стекла из высококачественных кварцитов месторождения Бурал-Сардык. Представлены результаты исследования спектров поглощения и люминесценции стекол, полученных при различных вариантах легирования. Рассматривается роль кислородно-дефицитных (Ge-ODC) центров в процессе люминесценции кварцевых стекол, активированных ионами церия.

Ключевые слова: кварцевое стекло, α -кварц, кислородно-дефицитные центры, люминесценция

DOI: 10.31857/S013266512110070X

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие потребности российского рынка в высококачественном кварцевом стекле в условиях санкционной политики зарубежных производителей, стимулируют разработку собственных сырьевых ресурсов и запуск новых производственных мощностей по производству кварцевого стекла. Перспективным источником для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты являются кварциты Восточного Саяна, обладающие высокой степенью однородности и чистоты [1].

Очевидно, что от химического состава исходного кварцевого материала и характера ближайшего окружения примесей зависят спектральные характеристики, в частности люминесценция кварцевого стекла [2]. Так, например, примеси алюминия и германия, которые практически всегда присутствуют в природных кварцитах, способствуют созданию большого числа кислородно-дефицитных (ODC) центров, которые вовлечены в процессы рекомбинационной люминесценции в кварцевом стекле [3].

Активация примесями редкоземельных элементов позволяет получать модифицированное кварцевое стекло для различных сфер производственно-технической деятельности. Легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Установлено, что поглощение света обуславливается появлением стабильного оксидного комплекса Се–

Ti–O переменного состава [4]. Такое стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отсекающих ультрафиолетовую область спектра для систем накачки лазеров [5].

Кроме того, стекла, активированные церием, демонстрируют люминесценцию с максимумом в области 420–460 нм. Полоса свечения достаточно широкая, внешне свечение имеет голубовато-белый цвет. Поэтому такие стекла могут использоваться в качестве компонента для белых люминофоров, а также в качестве детекторов ионизирующего излучения в дозиметрии [6]. Люминесценция $5d-4f$ церия разрешенная, постоянная времени затухания составляет порядка 60 нс. Однако в большинстве случаев практическое использование стекол как сцинтилляторов ограничено различными неоднородностями стекла, наличием собственных примесей и точечных дефектов. Они играют роль ловушек, которые ограничивают перенос свободных носителей заряда от матрицы к люминесцентным центрам, а также создают каналы безызлучательных рекомбинаций.

Имеются работы [7], посвященные изучению люминесценции церия в кварцевых стеклах, полученных золь-гель методом. Дополнительные технологические операции, такие как повышенная очистка исходных материалов, подбор оптимального состава шихты и дополнительная термическая обработка полученных стекол приводят к значительному улучшению люминесцентных характеристик. Интенсивность рентгенолюминесценции в таких стеклах, активированных 0.1% Ce примерно вдвое выше, по сравнению с $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [7].

В наших исследованиях исходным сырьем для получения стекла являлись кварциты месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Бурятия). Эти кварциты носят название “суперкварциты” из-за низкого содержания сопутствующих примесей [1]. Исходный природный кварц состоит из зерен со средним размером 100 мкм. По данным инфракрасной спектроскопии он представляет собой α -кварц, который не содержит примесей гидроксильных групп и воды. Суммарная массовая доля примесей в кварцевых концентратах, полученных из “суперкварцитов” после химического обогащения составляет около 0.001%.

В наших предыдущих исследованиях мы приводили результаты исследований люминесценции Ge-ODC центров в кварцевых стеклах, полученных в восстановительной атмосфере из природного кварца различных модификаций: α -кварца и кристобалита [8]. Было показано, что интенсивность синглетной люминесценции Ge-ODC(II)-центров возрастает с увеличением содержания фазы кристобалита в исходном сырье.

В настоящей работе рассматриваются особенности синтеза кварцевого стекла, активированного церием и титаном, полученного из кварцитов месторождения Бурал Сардык и приводятся их оптические характеристики. Рассматривается роль Ge-ODC(II) центров в процессе люминесценции кварцевого стекла, активированного ионами церия.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для легирования стекол церием и титаном нами были опробованы две схемы обработки крупки – “мокрая” и “сухая”. При активации “сухим” способом использовалась лигатура из диоксида церия и диоксида титана с содержанием церия 3% и титана 0.15%. После добавления расчетного количества активаторов крупка механически перемешивалась. Однако таким способом не удалось достигнуть равномерного распределения примеси по всему объему образца.

Для легирования “мокрым” способом использовался раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде. После перемешивания крупки с легирующим раствором, излишек жидкости сливался. Влажная крупка первоначально просушивалась в вакуумном шкафу при 100°C. Далее крупка помещалась в муфельную печь, в

которой она медленно нагревалась до температуры 400°C, при которой делалась выдержка в течение 30 мин. Затем производился нагрев до температуры 1100°C и осуществлялась прокатка в течение одного часа. Охлаждение крупки происходило в эксикаторе. Образованный спек желтоватого цвета размельчался в кварцевой ступке и помещался в графитовый тигель для последующего наплава стекла.

Наиболее оптимальной оказалась “мокрая” схема легирования стекла. Стекла, полученные из крупки, активированной по такой схеме – визуально были наиболее однородными по распределению примеси в объеме образца. Дополнительно оценивалась оптическая плотность, величина которой была приблизительно одинаковой на различных участках образца. По данным, полученным с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) концентрация вошедшей примеси в готовом кварцевом стекле не стабильна и составляет для титана около 75%, для церия – 65% от расчетной величины. Далее, в данной работе указаны расчетные концентрации примесей церия и титана в процессе легирования крупки в весовых процентах.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов ОКБ-8093. Использовался нагреватель резистивного типа, элементы теплового узла и тигель изготовлены из графита. Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (в аргоне с давлением до 6 бар) [1, 9].

Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок кварцевого стекла толщиной 5 мм измерены при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения неактивированных стекол, полученных из кварцитов месторождения Бурал-Сардык аналогичны спектрам поглощения так называемого “сухого” стекла марки К1 (рис. 1, кривые 1 и 2). В спектрах поглощения наших образцов отсутствуют полосы в области 2700–2800 нм, которые связаны с поглощением ОН групп. Полоса поглощения в области 245 нм обусловлена дефектами типа “кислородная вакансия” рядом с примесью германия. Это так называемые Ge-ODC(II) центры. Аналогичная полоса поглощения наблюдается в беспримесном стеклообразном GeO₂ [10]. Появление Ge-ODC(II) центров в наших образцах связано с восстановительными условиями в процессе наплава стекла, которые неизбежны при применении элементов теплового узла и тигля, изготовленных из графита [11].

Активация титаном приводит к поглощению образцов в УФ-области начиная от 230 нм (рис. 1, кривая 3). При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси (рис. 1, кривая 4). Комплексная активация стекла соединениями титана и церия приводит к эффективному поглощению света в ближней УФ-области, что делает такой материал интересным при разработке термостойких светофильтров.

Спектры пропускания стекол, активированных соединениями церия и титана характеризуются четко выраженным краем поглощения. Было подобрано соотношение этих примесей, при которых достигается требуемое для практического применения поглощение в УФ-области спектра. Но с другой стороны необходимо предотвратить появление оптических неоднородностей в объеме стекла, которые появляются при высоких концентрациях активирующих компонентов. Оптимальная концентрация титана находится в пределах 0.01–0.02%, а концентрация церия составляет 0.1–0.2%.

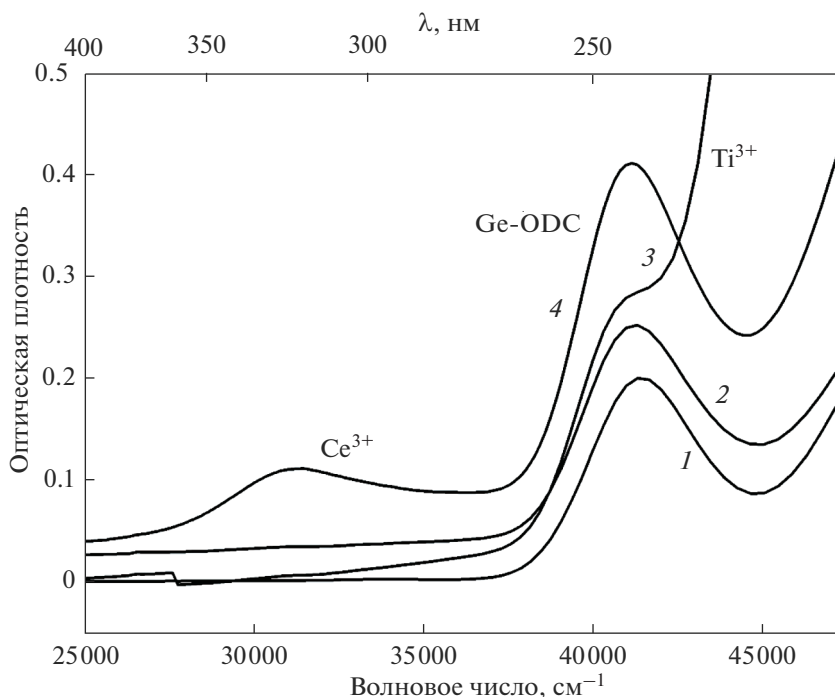


Рис. 1. Спектры поглощения кварцевых стекол: 1 – стекло марки KI, 2 – стекло, полученное из кварцитов месторождения Бурал-Сардык, 3 – стекло, активированное примесью Ti (0.001%), 4 – стекло, активированное примесью Ce (0.001%).

При увеличении концентрации церия до 0.3% интенсивность полосы поглощения остается практически такой же, как и в образцах, активированных 0.2%. При этом значительно уменьшается прозрачность образцов и проявляется их оптическая неоднородность, хорошо заметная визуально.

В табл. 1 представлены значения пропускания в различных областях спектра для образцов толщиной 5 мм без активации и с примесью церия и титана. Как видно из результатов, представленных в таблице, активация приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм (табл. 1).

Рассмотрим люминесцентные свойства кварцевого стекла, активированного примесью церия. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения кварцевых стекол, легированных различной концентрацией Ce^{3+} (от 0.0001 до 0.03%). Фотолюминесценция стекол, активированных церием характеризуется широкой полосой с максимумом в области 420–460 нм (рис. 2а, кривая 1), связанная с переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} [7]. Полоса возбуждения и поглощения $4f-5d$

Таблица 1. Пропускание кварцевого стекла (пластины толщиной 5 мм), полученного из кварцитов месторождения Бурал-Сардык: неактивированное и активированное 0.2% Ce и 0.01% Ti

λ, нм	<230	250	300	400	450–900	2500
T, %, SiO ₂	75	75	85	88	91	93
T, %, SiO ₂ -Ce, Ti	0	9	2.7	71	82	90

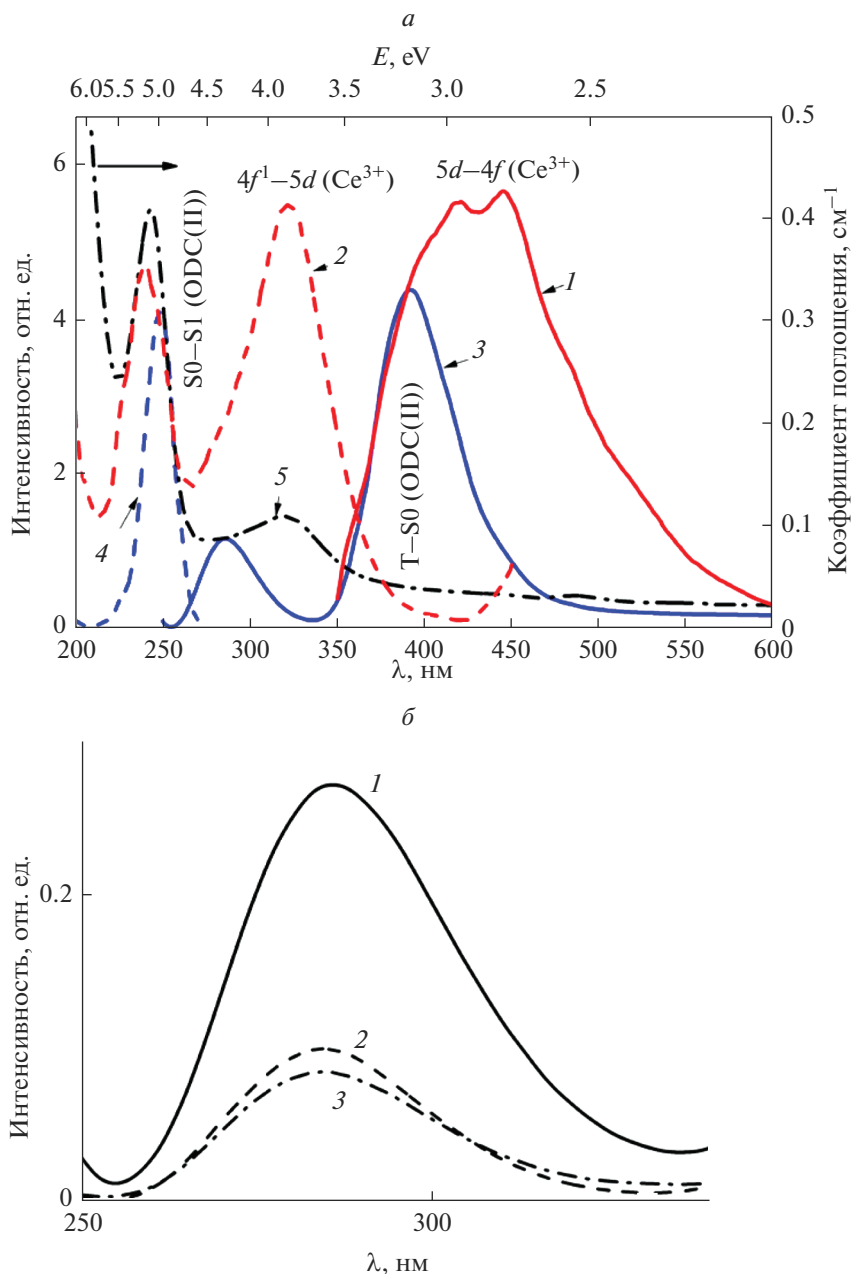


Рис. 2. 1, 3 – спектры фотолуминесценции (красная и синяя сплошные линии); 2, 4 – спектры возбуждения луминесценции (красная и синяя пунктирные линии) кварцевого стекла, активированного 0.0001% Ce^{3+} ; 5 – спектр поглощения (черная пунктирная линия) кварцевого стекла, активированного 0.001% Ce^{3+} (а), спектр луминесценции Ge-ODC(II) центра в кварцевых стеклах, активированных 0.0001% Ce^{3+} (линия 1) 0.001% (2) и 0.003% (3). Полоса возбуждения 240 нм. Спектры измерены при комнатной температуре (б).

находится в области 320 нм (3.87 эВ) (рис. 2а, кривая 2). Помимо люминесценции церия в этих стеклах наблюдается люминесценция Ge-ODC(II) центров (рис. 2а, кривая 3). Триплет-синглетный переход с максимумом 390 нм и синглет-синглетный переход с максимумом 285–300 нм [3, 8]. Полоса возбуждения Ge-ODC(II) центров наблюдается при 240 нм (рис. 2а, кривая 4).

С увеличением концентрации церия в стекле наблюдается уменьшение интенсивности полосы люминесценции 285–300 нм. На рис. 2б представлен спектр люминесценции синглетного перехода Ge-ODC(II) центров, измеренный для кварцевых стекол, активированных церием в количестве 0.0001% (кривая 3), 0.01% (кривая 2) и 0.03% (кривая 3). Данная зависимость люминесценции Ge-ODC(II) центров от концентрации церия в стекле, а также перекрытие полосы поглощения Ce^{3+} (рис. 2а, кривая 5) с полосой синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров свидетельствует о возможном резонансном переносе энергии от Ge-ODC(II) центров к ионам Ce^{3+} . Ge-ODC(II) центры возбуждаются в области межзонных переходов в кварцевом стекле [8]. Таким образом, возможно создание перспективных сцинтилляционных легированных церием стекол из природного кварца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из подготовленной крупки кварцитов месторождения Бурал-Сардык получены модифицированные кварцевые стекла с примесью церия и титана.

Установлен наиболее оптимальный способ активации, при котором используется раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде, которым обрабатывается кварцевая крупка перед наплавом стекла.

Активирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм. Оптимальная концентрация примеси Ti составляет порядка 0.01%. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси. Оптимальная концентрация примеси Ce в наших образцах составляет 0.1%.

В стеклах, активированных церием наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420–460 нм, связанная с переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} . Также в исследуемых образцах наблюдается люминесценция Ge-ODC(II) центров при возбуждении в области 240 нм. Наличие процесса резонансного переноса энергии от Ge-ODC(II) центров к ионам Ce^{3+} дает возможность рассмотреть данный материал в качестве перспективных сцинтилляционных стекол из природного кварца.

Авторы выражают благодарность О.Н. Соломеину за участие в получении образцов для исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”. Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44 № 2. С. 169–177.
2. Трухин А.Н. Собственная и примесная люминесценция кристаллического кварца // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 5. С. 1460–1464.
3. Trukhin A.N., Boukenter A., Ouerdane Y., Girard S. γ -ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α -quartz crystal // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3288–3291.
4. Trusova E.E., Bobkova N.M., Gurin V.S., Hlushonok G.K. Optical properties of Ce-Ti-containing silicate glasses // J. Applied Spectroscopy. 2009. V. 76. № 2. P. 187–193.

5. *Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М.* Стекло для светофильтров. Патент № 1474 Беларусь, МПК С03С 3/06. № 2417: заявл. 24.08.1994; заявитель Гомельская научно-производственная фирма “Техкерам”.
6. *El Hamzaoui H., Capoen B., Al Helou N., Bouwmans G., Ouerdane Y., Boukenter A., Girard S., Marcandella C., Duhamel O., Chadeyron G., Mahtou R., Bouazaoui M.* Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment // *Materials Research Express*. 2016. V. 3. № 4. P. 046201.
7. *Vedda A., Chiodini N., Di Martino D., Fasoli M., Martini M., Moretti F., Rosetta E., Spinolo G., Nikl M., Solovieva N., Baraldi A., Capelletti R.* Luminescence properties of rare-earth ions in SiO₂ glasses prepared by the sol-gel method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 345–346. P. 338–342.
8. *Garmysheva T., Nepomnyashchikh A.I., Shalaev A., Kaneva E., Paklin A., Chernenko K., Kozlova A.P., Pankratov V., Shendrik R.* Luminescence of ODC(II) in quartz and cristobalite glasses. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2022. V. 575. P. 121199–121206.
9. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Паклин А.С., Сапожнижков А.Н., Павлова Л.А.* Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 2. С. 314–319.
10. *Cohen A.J.* Neutron Specific Color Center in Fused Silica and an Impurity Band of Identical Wavelength // *Phys. Rev.* 1957. V. 105. № 4. P. 1957.
11. *Amosov A.V., Rybaltovsky A.O.* Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 179. P. 75–83.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ВЛИЯНИЕ Sm, Eu-СОДОПИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Е. В. Мальчукова^{1, *}, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина², Е. И. Теруков^{1, 3}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Исследована взаимосвязь между оптическими свойствами и структурными изменениями алюмоборосиликатного стекла (АБС), содопированного 1 и 2 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) в долевых соотношениях Sm_2O_3 и Eu_2O_3 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Проведен анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и люминесценции в зависимости от соотношения содопантов и дозы облучения. Обнаружено, что количество радиационных дефектов нелинейно изменяется с концентрационным соотношением Sm/Eu — минимальное значение соответствует соотношению Sm/Eu 1 : 1. Нелинейная зависимость интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в необлученных и облученных АБС стеклах коррелирует с поведением радиационных дефектов — максимальное излучение достигается при концентрационном соотношении содопантов (Sm/Eu) 1 : 1. Данная тенденция наблюдается только для АБС стекол, содопированных 1 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$). Эволюция структурных и люминесцентных особенностей содопированного АБС стекла обусловлена, очевидно, одновременным существованием в структуре стекла нескольких положений редкоземельных ионов (с разной симметрией и силой кристаллического поля), неравнозначных по окислительно-восстановительной способности, их перераспределением и взаимодействием их зарядовых состояний.

Ключевые слова: алюмоборосиликатное стекло, редкоземельные элементы, содопирование, спектры люминесценции

DOI: 10.31857/S0132665121100802

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные (РЗ) элементы играют важную роль в современных технологиях как активные ионы, входящие в состав многих материалов (кристаллов, стекол и стеклокерамик). Несмотря на то, что стекла, допированные редкоземельными элементами, уже много лет находятся в поле зрения фундаментальных исследований, для них открываются новые области применения. Помимо использования РЗ-допированного

стекла в строительстве (защитные и декоративные стекла) [1, 2], атомной промышленности (иммобилизации ядерных отходов) [3] и медицине (детекторы ионизирующего излучения, компоненты твердотельных лазеров для хирургии и косметологии) [4, 5] эти материалы активно используются в оптической и электронной промышленности (“лазерные стекла”, материалы плоских телевизоров и мониторов, волоконно-оптические кабели, светодиоды, и т.д.) [6, 7]. Применение РЗ-допированных стекол во многих оптических устройствах обусловлено их специфической электронной конфигурацией и наличием большого количества полос поглощения и излучения, возникающих при переходах между их энергетическими уровнями. Так, достижения, полученные в ходе исследований свойств данных объектов, позволили использовать “лазерные стекла” шире – в медицинских устройствах, для астрономических приборов, а также при обработке материалов. За последние годы диапазон возможных областей использования “лазерного стекла” значительно расширился благодаря использованию новых матриц для стекла и введения в них различных активных добавок.

Таким образом, проблема, которую затрагивает представленная статья, касается изучения и дизайна новых материалов для фотоники. Поскольку взаимосвязь между структурой основной матрицы и свойствами допирующих ионов важна для разнообразных технических назначений, конкретной задачей, поставленной в данном исследовании и направленной на поиск путей решения озвученной проблемы, является установление влияния содопирования двумя редкоземельными ионами на структурные особенности и оптические свойства многокомпонентного боросиликатного стекла. До того, как перейти к содопированию боросиликатного стекла редкоземельными элементами, объектами нашего изучения являлись монодопированные образцы: были проанализированы изменения оптических и структурных характеристик стекол, допированных гадолинием, европием, самарием, церием и неодимом [8–11]. Интерес к каждому РЗ элементу обусловлен его уникальными свойствами. Так, самарий и европий благодаря люминесцентным свойствам и феномену выжигания спектральных провалов широко используются в устройствах оптической памяти, подводной связи и цветных дисплеях [12]. Было установлено, например, что в необлученном Eu-допированном стекле присутствует европий в двух зарядовых состояниях [11], в то время, как в Sm-допированном стекле восстановленный самарий (Sm^{2+}) образуется только под действием облучения (β -радиация) [8, 13]. Кроме того, люминесценция обоих элементов зависит от длины волны возбуждения, что связано с присутствием более чем одного положения в стекломатрице [14]. Результаты кинетики затухания люминесценции стекол также свидетельствуют в пользу данного заключения [15].

Известно, что совместное допирование двумя/тремя РЗ элементами приводит к эффективному переносу энергии между примесями (если их энергетические уровни достаточно близки): в результате в матрице наблюдается увеличение интенсивности излучения одного из элементов, что активно используется для многих оптоэлектронных устройств. Содопирование активно изучается уже долгое время именно с позиций влияния сосуществования различных редкоземельных ионов на излучательную способность стекла [16–18]. С учетом проведенного анализа литературных данных и полученных нами экспериментальных результатов по монодопированию редкоземельными элементами, в этой статье мы попытались выявить общие критерии для оценки изменений оптических и структурных характеристик алюмоборосиликатного стекла при содопировании ионами самария и европия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюмоборосиликатные стекла содопированные Sm, Eu- были получены путем добавления в исходную шихту 1 и 2 вес. % смеси ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) – 1SE и 2SE – соответственно, в пропорциях ($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$) 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 (25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25%). Со-

став шихты, вес. %: 59.13SiO₂, 6.38Al₂O₃, 18.24B₂O₃, 12.82Na₂O, 3.5ZrO₂. Стекла были синтезированы путем плавления смеси исходных компонентов при температуре 1500°C, в воздушной атмосфере печи. Облучение образцов стекол толщиной 0.5 мм проводилось электронами с энергиями 2.5 МэВ, получаемыми при помощи ускорителя Ван де Граафа (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France). Доза облучения составляла от 8×10^5 до 4×10^9 Гр.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре (X полоса ($\nu \approx 9.420$ ГГц)). Для определения сигнала парамагнитного резонанса P3 ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Для получения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт. Все спектры ЭПР нормировались на массу образца.

Для измерения спектров люминесценции использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR SHRAMROCK спектрометра (F = 303 мм, решетка 1500 штрих/мм, разрешение 0.1 нм), скомбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD камерой. Для возбуждения люминесценции использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера (532 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что состояние иона Eu³⁺ не является парамагнитным, и поэтому не вносит вклада в сигнал ЭПР. Напротив, двухвалентное состояние (Eu²⁺), обладающее электронным ($S = 7/2$) и ядерным ($I = 5/2$) спином, легко обнаруживается при комнатной температуре с помощью спектроскопии ЭПР [19, 20]. В то же время из двух зарядовых состояний самария именно трехзарядное является парамагнитным ($S = 5/2$). Однако значение g -фактора для этого иона Sm³⁺ ($g_{\parallel} \sim 0.11$, $g_{\perp} \sim 0.714$) [21] лежит за пределами измерительной способности спектрометра ЭПР, используемого в наших исследованиях, поэтому получить информацию о структурных изменениях в его ближайшем окружении напрямую не представляется возможным. В связи с этим очевидно, что парамагнитная активность содопированных стекол будет связана с ионами Eu²⁺, а интенсивность сигнала ЭПР — отождествляться с их количеством в структуре стекла. На рис. 1 представлены ЭПР спектры для Sm, Eu-содопированного облученного стекла (10^9 Гр). В спектрах наблюдаются выраженные сигналы при 0.1154 и 0.2570 Тл ($g \sim 6.2$ и 2.8 соответственно), а также 0.1535 и 0.3500 Тл ($g \sim 4.6$ и 2.0 соответственно) (рис. 1). При увеличении общей концентрации содопантов интенсивность этих резонансов увеличивается (рис. 1, кривые 1 и 2). Также обнаруживается сигнал около 0.3060 Тл ($g \sim 2.3$). Как и ожидалось, спектры Sm, Eu-содопированных стекол идентичны спектрам Eu²⁺-допированных АБС стекол [11].

Интенсивность резонансов, приписываемых различным кристаллическим полям вокруг иона Eu²⁺ ($g \sim 4.6$ и 6.2) [19, 22], была исследована в зависимости от концентрационного соотношения содопантов и дозы облучения (рис. 2). На рис. 2а представлена зависимость соотношения между интенсивностями ЭПР сигналов, отождествляемых с этими положениями, от концентрации содопантов. Как видно на рис. 2а, положения ионов европия с $g \sim 4.6$ уменьшаются с концентрацией содопантов до достижения минимального значения 50 : 50. После чего количество этих положений опять увеличивается. На рис. 2б, в представлена зависимость парамагнитной активности ионов Eu²⁺ в АБС стекле (1SE) от дозы облучения. Можно заметить, что интенсивность обоих сигналов ЭПР (и при $g \sim 4.6$, и при $g \sim 6.2$) растет с увеличением дозы облучения для всех концентрационных соотношений (Sm/Eu) в стекле. Такое же поведение наблюдается и для серии АБС стекол серии 2SE (рисунок не показан). Как

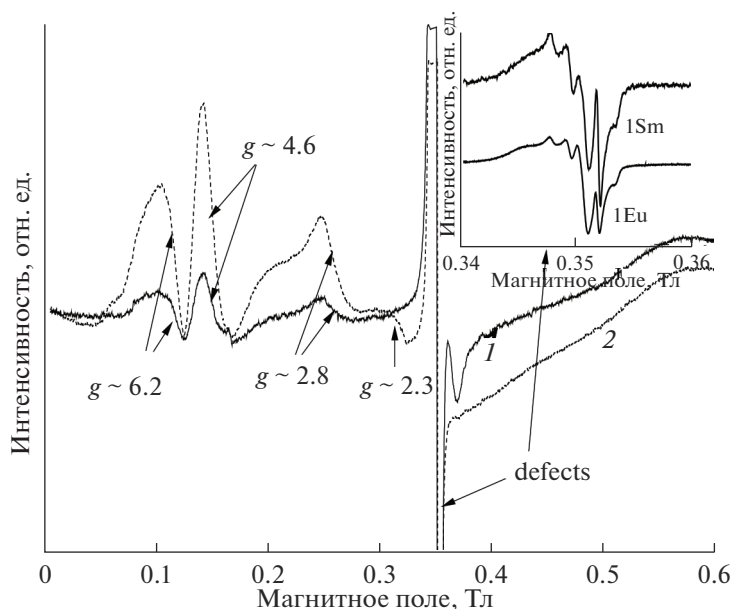


Рис. 1. Спектры ЭПР облученного (10^9 Гр) АБС стекла 1SE – 1 и 2SE – 2 в соотношении 1 : 3; на вставке спектр ЭПР радиационных дефектов Sm(Eu)-монодопированного АБС стекла (1 вес. %).

можно видеть, с увеличением дозы облучения количество европия в обоих положениях увеличивается, но эффективность роста положений при $g \sim 4.6$ выше в два раза (рис. 2б).

На рис. 3а, б представлена эволюция спектров ЭПР радиационных дефектов АБС стекол обеих серий (1SE и 2SE) с концентрационным соотношением Sm/Eu. Полученные спектры идентичны наблюдаемым в облученных АБС стеклах как недопированных [23], так и содержащих ионы Sm [8, 13] и Eu [11], и приписываются, в основном, дыркам, захваченным на ионах кислорода, связанным с ионами бора (ВОНС), и электронам, захваченным на ионах кремния (E'). Однако, как можно видеть на рис. 3в, общее количество дефектов проявляет нелинейную зависимость от концентрации содопантов в обеих сериях (1SE и 2SE) АБС стекол: наблюдается отчетливый экстремум при концентрационном соотношении содопантов Sm/Eu 50 : 50% (1 : 1).

Были исследованы также оптические свойства Sm, Eu-содопированных АБС стекол по отношению к монодопированным. На рис. 4а, б представлена эволюция спектров люминесценции для содопированных необлученных стекол обеих серий – 1 и 2 вес. % суммарной концентрации самария и европия. На спектрах люминесценции содопированных АБС стекол не наблюдается никаких изменений формы полос, ни появления нового излучения (рис. 4а) для обеих серий исследованных стекол. Однако, как можно видеть (рис. 4в), интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} изменяется с увеличением концентрационного соотношения Sm/Eu для стекол обеих серий. Для образцов, содопированных 1 вес. % оксидов самария и европия в зависимости наблюдается явный экстремум, соответствующий концентрационному соотношению содопантов 50 : 50% (рис. 4в).

На рис. 5а, б представлены спектры люминесценции облученных Sm, Eu-содопированных АБС стекол двух серий. Спектры содопированных образцов, как и в случае

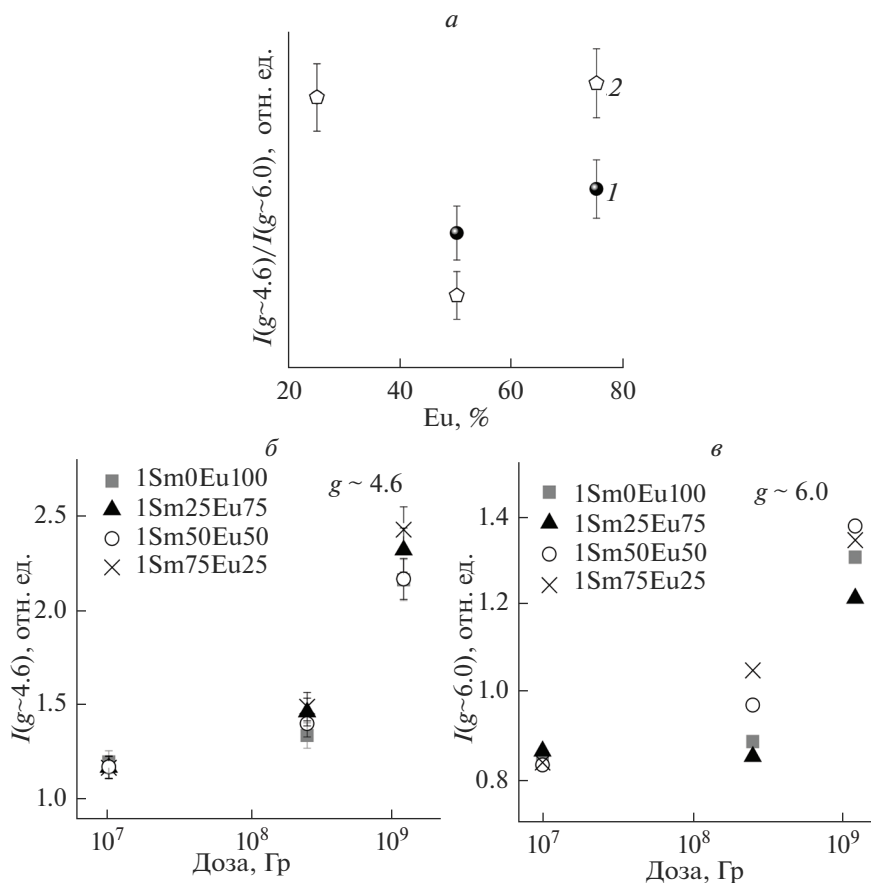


Рис. 2. Относительное количество ионов Eu^{2+} ($g \sim 4.6$) в облученном (10^9 Gy) АБС стекле как функция отношения содопантов (1 – 1SE, 2 – 2SE) (а); зависимость интенсивности спектров ЭПР от дозы радиации для различных соотношений концентраций Sm : Eu в АБС стекле серии 1SE: при $g \sim 4.6$ (б) и $g \sim 6.2$ (в).

необлученных стекол, подобны спектрам излучения монодопированных стекол. Интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} в облученном стекле также следует нелинейной зависимости от концентрации содопантов: по крайней мере для образцов серии 1SE наблюдается отчетливый экстремум, соответствующий концентрационному соотношению содопантов 50:50 (рис. 5в). Для образцов серии 2SE интенсивность люминесценции (Eu^{3+}) уменьшается с увеличением соотношения Sm/Eu (рис. 5б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали наши предыдущие исследования [8, 13], ионы Sm встраиваются в матрицу АБС стекла в трехвалентном состоянии. В процессе синтеза стекла (плавление на воздухе), изменения зарядового состояния самария не происходит, однако под воздействием электронного облучения (β -радиации) отчетливо обнаруживается присутствие ионов Sm^{2+} , детектируемых посредством люминесцентных измерений [13]. Другая ситуация наблюдается для ионов европия. Европий добавляется к основной

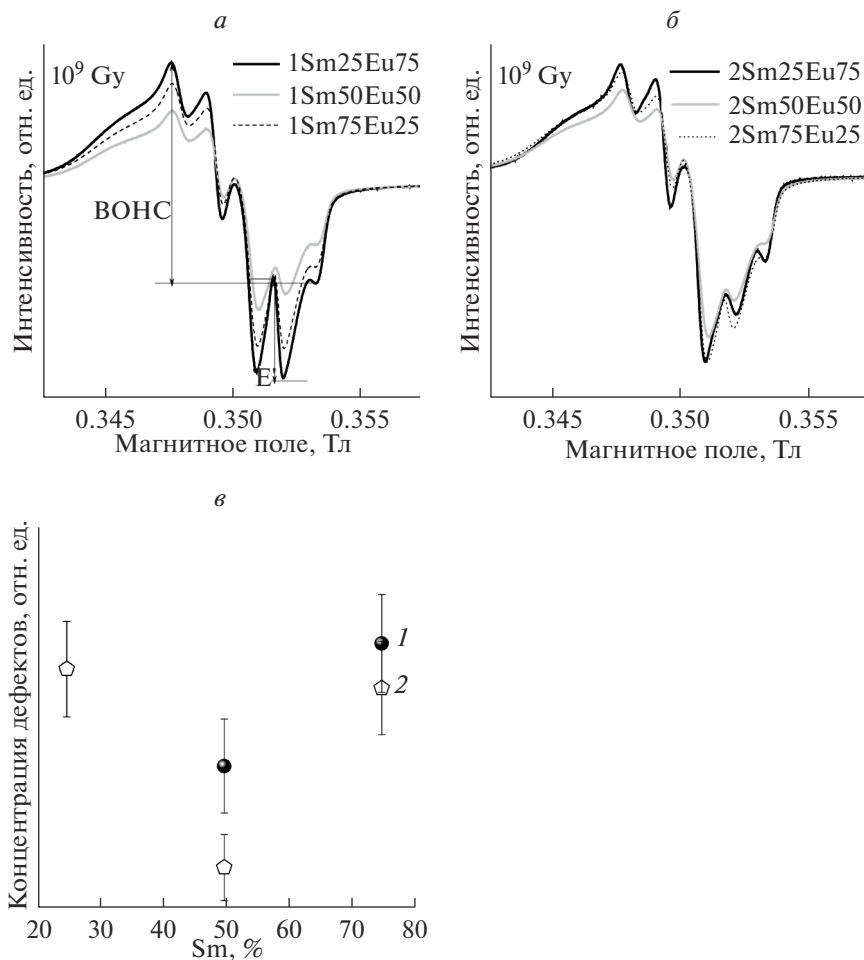


Рис. 3. Спектр ЭПР радиационных дефектов АБС стекла серии 1SE (а) и 2SE (б) для всех соотношений Sm/Eu; количество радиационных дефектов АБС стекла в зависимости от пропорции оксидов самария и европия (в) (1 – 1SE и 2 – 1SE).

композиции АБС стекла в форме Eu_2O_3 , преимущественно находясь в трехзарядном состоянии (Eu^{3+}). Однако, как показали спектроскопические исследования [24] и анализ спектров ЭПР [11], в процессе синтеза при температурах 1500°C происходит восстановление ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} . Из анализа спектров ЭПР следует, что количество двухвалентных ионов европия в необлученных образцах незначительно в случае допирования в небольших концентрациях (0.5–1 вес. %), полосы ЭПР, отождествляемые с ионами двухвалентного европия (Eu^{2+}), проявляются в необлученных АБС стеклах только при больших концентрациях Eu_2O_3 (3–5 вес. %). Однако, для стекол после облучения, присутствие ионов Eu^{2+} очевидно (рис. 1), особенно, если принимать во внимание, что парамагнитное состояние Sm^{3+} не вносит вклада в наблюдаемый спектр.

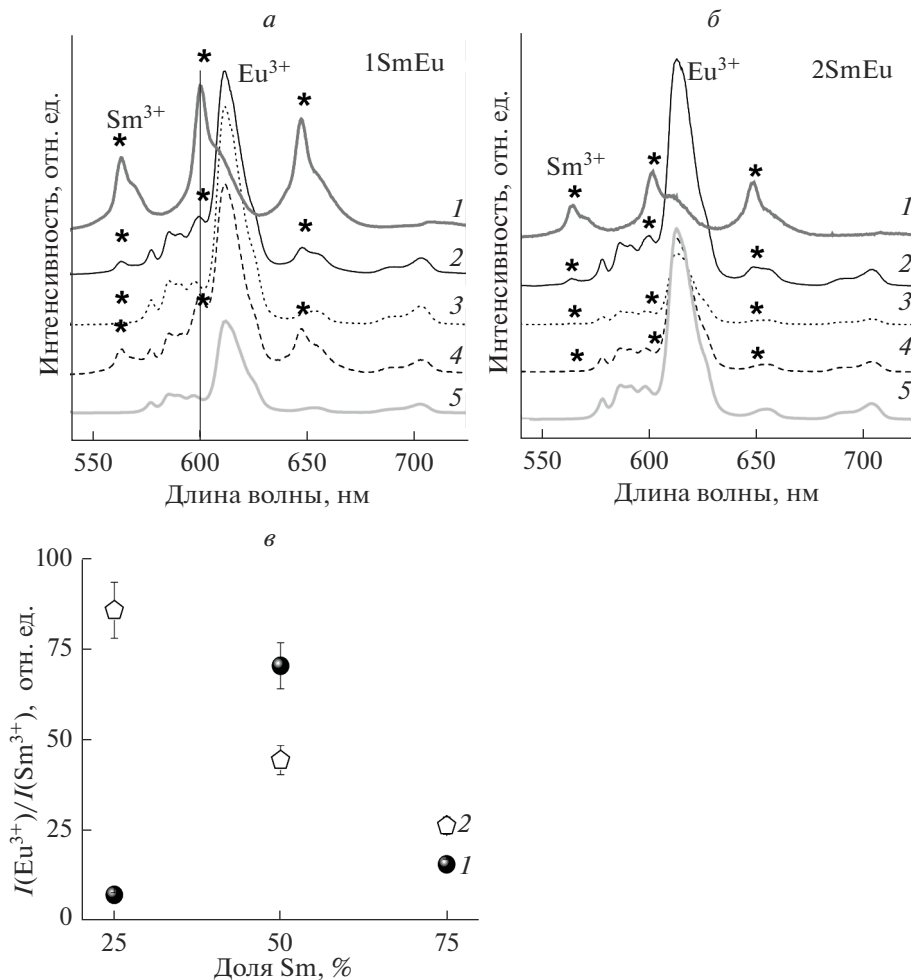


Рис. 4. Эволюция спектров люминесценции Sm, Eu-допированного АБС стекла с концентрационным соотношением Sm/Eu для АБС стекла серии 1SE (а) и 2SE (б) ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм Nd:YAG лазер; звездочкой отмечены полосы излучения ионов Sm^{3+} ; 1 – Sm100Eu0, 2 – Sm75Eu25, 3 – Sm50Eu50, 4 – Sm25Eu75, 5 – Sm0Eu100); интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} как функция соотношения Sm/Eu (в %) (1 – 1SE и 2 – 2SE) (в).

Таким образом, по аналогии с Eu-допированным АБС стеклом [11], спектр ЭПР содопированного АБС стекла представлен двумя группами линий (при $g \sim 2.8$ и 6.2 , при $g \sim 4.6$). Эти группы ассоциируются с набором двух различных положений иона Eu^{2+} в стекломатрице: одна, характеризующаяся слабым кристаллическим полем и низкой симметрией окружения (стекломодификатора – $g \sim 6.2$) и другая – соответствующая сильному кристаллическому полю и высокой симметрии окружения (стеклообразователя – $g \sim 4.6$) [19, 22]. С помощью данного спектра можно оценить количество ионов Eu^{2+} , находящихся в положениях сильного поля окружающих лигандов ($g \sim 4.6$), в зависимости от соотношения содопантов Sm/Eu (рис. 2а). Как видно из рис. 2а, эволю-

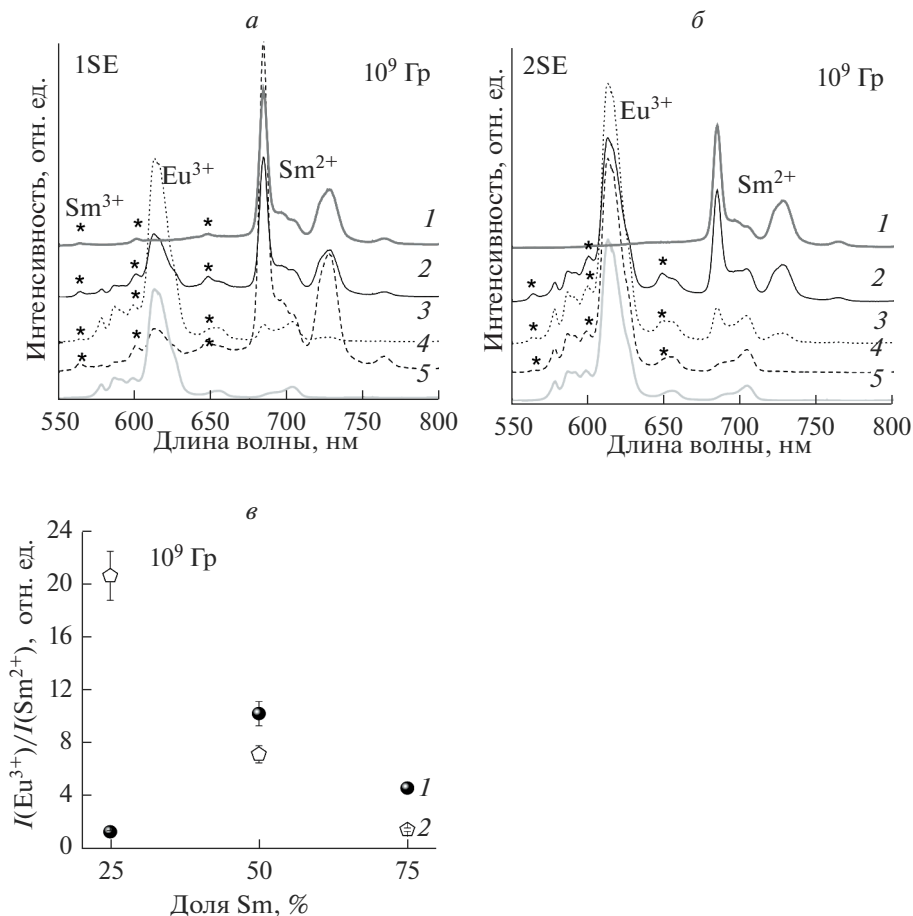


Рис. 5. Эволюция спектров люминесценции облученного Sm, Eu-содопированного АБС стекла с концентрационным соотношением Sm/Eu для общего содержания PЗ ионов: 1SE (а) и 2SE (б) (1 – Sm100Eu0, 2 – Sm75Eu25, 3 – Sm50Eu50, 4 – Sm25Eu75, 5 – Sm0Eu100); интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} как функция соотношения Sm/Eu (в %) (в) (1 – 1SE и 2 – 2SE).

ция положений Eu^{2+} при $g \sim 4.6$ в содопированном АБС стекле обнаруживает нелинейный характер с увеличением пропорции ионов-содопантов, достигая точки экстремума (при концентрациях содопантов в соотношении 1 к 1 или 50 : 50%). Наблюдаемая тенденция, как кажется, может быть объяснена исходя из следующих соображений. Во-первых, ионы Eu^{3+} , изначально внедренные в структуру стекла, могут занимать целый спектр положений, характеризующихся различным окружением, силой поля, типом связей и т.д. [14]. Как было показано, воздействие ионизирующей радиации приводит к понижению симметрии поля окружающих ион Eu^{3+} лигандов для монодопированного алюмоборосиликатного стекла [24]. Обнаружено также присутствие и высоко-симметричных положений. Принимая во внимание тот факт, что детектируемые с помощью спектроскопии ЭПР ионы Eu^{2+} образуются восстановлением ионов Eu^{3+} под воздействием ионизирующего излучения, представляется логич-

ным предположить, что процесс восстановления для различных положений ионов Eu^{3+} неравнозначен. Возможно, при добавлении содопанта (Sm) процессу восстановления в первую очередь подвержены ионы Eu^{3+} , занимающие именно низко-симметричные положения в структуре стекла. Далее известно, что ионы Sm^{3+} играют в структуре стекла роль ионов-модификаторов, а кроме этого, являются активными электронными ловушками [25]. Очевидно, эти ионы могут выступать “конкурентами” по отношению к ионам европия, как в восстановительном процессе, так и в плане внедрения в сетку (за низко-симметричные положения модификаторов). Вне зависимости от причины (конкурирование в восстановительном процессе или в структурном положении) увеличение содержания ионов Sm в отношении Sm/Eu ведет к уменьшению количества низко-симметричных положений ионов Eu^{2+} , приводя к росту количества высоко-симметричных положений ионов Eu^{2+} , полученных восстановлением ионов Eu^{3+} , имеющих высокую симметрию окружения. В то же время, как показывает зависимость интенсивности полос ЭПР от дозы ионизирующей радиации, при увеличении дозы количество ионов Eu^{2+} , занимающих позиции с высокой ($g \sim 4.6$) и низкой ($g \sim 6.2$) симметрией окружающих лигандов, растет в обеих сериях изученных алюмоборосиликатных стекол – 1SE и 2SE (рис. 2б, в). Но для высоко-симметричных положений восстановление ионов европия происходит с большей эффективностью, превышающей в 2 раза эффективность образования низко-симметричных положений Eu^{2+} . Таким образом, можно предположить, что в структуре АБС стекла одно из положений иона европия в большей степени подвержено действию облучения, чем другое.

Полоса ЭПР, приписываемая радиационным дефектам, наблюдаемая в Sm, Eu-содопированных АБС стеклах не отличается по своей структуре от таковых, обнаруженных в облученных недопированных и содержащих добавки РЗ ионов АБС стекол (рис. 3а, б). Однако соотношение дырочных (ВОНС) и электронных (Е') дефектов изменяется как в ряду концентрационных пропорций Sm/Eu, так и при переходе от одной серии (1SE) к другой (2SE) (рис. 3а, б). При этом общая концентрация дефектов следует нелинейной зависимости от концентрационного соотношения Sm/Eu (рис. 3в) в отличие от того, что наблюдается в случае монодопирования АБС стекла РЗ ионами [8–11]. Обнаруженное поведение радиационных дефектов в зависимости от присутствия двух РЗ элементов может быть рассмотрено с позиций эффективности окислительно-восстановительных процессов, наведенных ионизирующей радиацией. Принимая во внимание то обстоятельство, что в исследуемом стекле присутствуют четыре зарядовых состояния РЗ элементов (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+}), можно предполагать, что генерируемые излучением электронно-дырочные пары с большей вероятностью принимают участие именно в процессах “восстановление–окисление”, чем ведут к разрыву связей сетки АБС стекла с образованием собственных радиационных дефектов.

На рис. 4а, б и 5а, б представлены спектры люминесценции необлученного и облученного Sm, Eu-содопированного АБС стекла при возбуждении второй гармоникой (532 нм) Nd:YAG лазера. Согласно представленным ранее данным [11, 26], при таком возбуждении заполняются как ${}^4\text{G}_{5/2}$, так и ${}^5\text{D}_0$ уровни ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} соответственно. Действительно, как видно из рис. 4а, б в спектрах представлены переходы ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$, приписываемые иону Sm^{3+} , и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0, 1, 2, 3, 4}$, отождествляемые с ионом Eu^{3+} . В то же время, как показывает анализ спектров люминесценции (рис. 4в), интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$) изменяется при увеличении концентрационного соотношения содопантов для стекол двух серий (1SE и 2SE). Если для образцов серии 2SE наблюдается просто убывающая зависимость интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} от концентрационного соотношения

Sm/Eu, то для стекла серии 1SE зависимость имеет экстремум при равных концентрациях содопантов (50 : 50%). В спектрах люминесценции облученных Sm, Eu-содопированных АБС стекол появляются новые полосы, принадлежащие ионам Sm^{2+} , образованным под действием ионизирующего β -облучения (рис. 5а, б). Спектры, как видно, не проявляют характерных особенностей и не отличаются от монодопированных образцов, при этом интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$) также проявляет нелинейную зависимость от концентрационного соотношения Sm/Eu (рис. 5в). И в этом случае, такая тенденция наблюдается лишь в ряду 1SE образцов. Для 2SE серии наблюдается снижение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} с концентрационным соотношением Sm/Eu (рис. 5г).

Одним из объяснений нелинейного поведения соотношений интенсивностей $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ и $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ может выступать следующее соображение. Известно, что присутствие содопанта Sm^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} благодаря безызлучательному переносу энергии с иона Sm^{3+} на ион Eu^{3+} , который излучает [27–29]. В то же время, в исследованиях, проведенных на Sm, Eu-содопированных стеклах, не изучалась зависимость оптических свойств от фракционных концентрационных соотношений между содопантами, а обсуждалось лишь влияние общей концентрации двух РЗ допирующих ионов на оптические характеристики стекла [27–29]. Таким образом, для объяснения нелинейного поведения интенсивности Eu^{3+} люминесценции можно предложить такую схему. До достижения концентрации содопантов 50 : 50% (1 : 1) наблюдается рост величины $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ (рис. 4б), который происходит благодаря тому, что вероятность безызлучательного переноса энергии с ионов Sm^{3+} на Eu^{3+} ионы превышает вероятность излучательной релаксации ионов самария

$$P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}) > P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow h\nu).$$

При достижении соотношения концентраций Sm/Eu 50 : 50% (1 : 1), ситуация изменяется – при дальнейшем увеличении соотношения Sm/Eu вероятность излучения Sm^{3+} ионов становится выше за счет увеличения доли ионов самария в фракционном соотношении. Следует заметить также, что концентрация исследуемого диапазона (т.е. доля ионов самария в фракционном соотношении для 1SE серии образцов) недостаточна для возникновения концентрационного тушения люминесценции самария (безызлучательного переноса энергии с одного иона Sm^{3+} на другой). А для образцов 2SE серии содопирование проявляется в значительном уменьшении интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ с увеличением соотношения Sm/Eu (рис. 4г), что, по видимому, может быть связано, в первую очередь, с отсутствием процесса переноса энергии с иона Sm^{3+} на ион Eu^{3+} . Кроме этого, возможно предположить, что спадающая зависимость обусловлена уменьшением количества излучающих ионов Eu^{3+} за счет существования конкурирующего процесса восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Действительно, было показано, что количество восстановленных ионов Eu^{2+} в необлученных Eu-допированных АБС стеклах, синтезированных методом плавки в воздушной атмосфере печи, зависит от концентрации Eu_2O_3 [11]. Возможно также существование и обратного переноса энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Sm^{3+} . Однако для получения четкого понимания полученных зависимостей требуются дополнительные исследования, в частности анализ спектров затухания люминесценции Sm, Eu-содопированных АБС стекол.

Для анализа наблюдаемой эволюции интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ нужно понимать, что, во-первых, в исследуемых облученных стеклах присутствуют ионы РЗ элементов переменной валентности в четырех зарядовых со-

стояниях (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} и Eu^{2+}). Все эти ионы потенциально могут принимать участие в переносах энергии и, соответственно, оказывать влияние на интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} . Хотя исследование кинетики затухания люминесценции в необлученных и облученных АБС стеклах, допированных ионами Sm [15], показало, что неэкспоненциальное затухание люминесценции связано не с передачей энергии между ионами самария, а обусловлено присутствием различных позиций как ионов Sm^{3+} , так и ионов Sm^{2+} в структуре АБС стекла. Во-вторых, поскольку процесс восстановления ионов Sm^{3+} (захват электронов) под действием ионизирующего излучения обычно связывают с процессами создания дефектов, которые являются дырочными ловушками [30, 25], необходимо учитывать влияние радиационных дефектных центров помимо редкоземельных ионов [13]. Действительно, как видно из рис. 3а, зависимость радиационных дефектов также носит нелинейный характер с экстремумом, соответствующим пропорциям оксидов самария и европия 1 : 1 (50 : 50%). Кроме того, существование различных положений для ионов самария и для ионов европия, восстанавливающихся с различной эффективностью [31] или излучающих с различной интенсивностью в зависимости от возбуждающей длины волны [14, 15, 32] тоже может приводить к нелинейной эволюции интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в содопированном АБС стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты по структурной эволюции под действием β -облучения двух серий Sm, Eu-содопированного АБС стекол свидетельствуют о наличии эффекта РЗ содопирования и его влияния на поведение облученной стекломатрицы: зависимость концентрации радиационных дефектов с концентрационным соотношением Sm/Eu проявляет нелинейный характер с минимумом, соответствующим соотношению содопантов Sm/Eu 1 : 1 (т.е. 50 : 50%). По данным анализа спектров люминесценции можно сделать вывод, что зависимость интенсивности излучения ионов Eu^{3+} с концентрацией содопантов в необлученных и облученных АБС стеклах также является нелинейной, по крайней мере в образцах, допированных 1 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$). Максимальное увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} удается получить для концентрационного соотношения Sm/Eu 1 : 1 (т.е. 50 : 50%).

Согласно представленному исследованию, влияние Sm, Eu-содопирования на структурные модификации и эффективность излучения АБС стекол в представленном диапазоне концентрационных пропорций является сложным процессом взаимодействия различных зарядовых состояний и положений РЗ ионов между собой, требующим дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savić J., Đurić-Mijović D., Bogdanović V. Architectural glass: typed, performance and legislation // FACTA UNIVERSITATIS Series: Architecture and Civil Engineering. 2013. V. 11(1). P. 35–45.
2. Ledbetter S.R., Walker A.R., Keiller A.P. Structural use of glass // J. Architectural Engineering, ASCE. 2006. V. 12(3). P. 137–149.
3. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // Radiochimica Acta. 2017. V. 105(11). P. 927–959.
4. Hocde S., Loreal O., Sire O., Boussard-Plédel C., Bureau B., Turlin B., Keirsse J., Leroyer P., Lucas J. Metabolic imaging of tissues by infrared fiber-optic spectroscopy: an efficient tool for medical diagnosis // J. Biomed. Opt. 2004. V. 9(2). P. 404–407.
5. Morrell B., Okada G., Vahedi S., Koughia C., Edgar A., Varoy C., Belev G., Wysokinski T., Chapman D., Sammynaiken R., Kasap S.O. Optically erasable samarium-doped fluorophosphate glasses for high-dose measurement in microbeam radiation therapy // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 063107(8).

6. Moizan V., Nazabal V., Troles J., Houizot P., Adam J., Luc, Doualan J.L., Moncorge R., Smehtala F., Gadret G., Pitois S., Canat G. Er³⁺-doped GeGaSbS glasses for mid-ir fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy // *Opt. Mater.* 2008. V. 31. P. 39–46.
7. Quimby R.S., Morse T.F., Shubochkin R.L., Ramachandran S. Yb³⁺ ring doping in high-order-mode fiber for high-power 977-nm laser and amplifier // *IEEE JSTQE.* 2009. V. 15(1). P. 12–19.
8. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm doped borosilicate glasses // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A.* 2004. V. 537. P. 411–414.
9. Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. β -irradiation effects in Gd doped borosilicate glasses by EPR and Raman spectroscopies // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. P. 297–303.
10. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under β -irradiation // *Phys. Stat. Sol. (c).* 2007. V. 4. P. 1280–1283.
11. Malchukova E., Boizot B. Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation // *Mater. Res. Bull.* 2010. V. 45. P. 1299–1303.
12. Hirao K., Mitsuyu T., Si J., Qiu J. Active glass for photonic devices: photoinduced structure and their application // *Springer Science&Business Media.* 2013. P. 12.
13. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2397–240.
14. Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I. Diversity of Local Environments of RE Ions in Aluminoborosilicate Glasses // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84(7). P. 770–775.
15. Malchukova E., Boizot B. Spectroscopic properties and luminescence decay behavior of pristine and β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses // *J. Lumines.* 2021. V. 229. P. 117662(7).
16. Pisarski W.A., Pisarska J., Kuwik M., Kochanowicz M., Zmojda J., Miluski P., Baranowska A., Dorosz J., Leśniak M., Dorosz D. Fluoroindate glasses co-doped with Pr³⁺/Er³⁺ for near-infrared luminescence applications // *SciRep.* 2020. V. 10. P. 21105(20).
17. Kemere M., Sperga J., Rogulis U., Kriekė G., Grube J. Luminescence properties of Eu, RE³⁺ (RE = Dy, Sm, Tb) co-doped oxyfluoride glasses and glass–ceramics // *J. Luminesc.* 2017. V. 181. P. 25–30.
18. Brito S.L., Lodi Th.A., Muniz R.F., Steimachera A., Pedrochia F. Energy transfer investigation of Sm³⁺/Eu³⁺ CaBaI glasses // *J. Luminesc.* 2020. V. 219. P. 116947(9).
19. Iton L.E., Brodbeck C.M., Suib S.L., Stucky G.D. EPR study of europium ions in type A zeolite. The general classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 1185–1196.
20. Zeng Q.H., Pei Z.W., Wang S.B., Su Q. The reduction of Eu³⁺ in SrB₆O₁₀ prepared in air and the luminescence of SrB₆O₁₀:Eu // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275–277. P. 238–241.
21. Qiu J., Miura K., Hirao K. Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon absorption Process // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 2263–2269.
22. Furniss D., Harrist E.A., Hollis D.B. EPR of Gd³⁺ and Eu²⁺ in fluorozirconate glasses // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20(10). P. L147–L150.
23. Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G. Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1998. V. 141. P. 580–584.
24. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Петум Г. Спектроскопическое исследование ионов Eu³⁺ в алюмоборосиликатных стеклах // *Изв. ВУЗов. Физика.* 2009. Т. 8/2. С. 108–111.
25. Nogami M., Kawamura G., Park G.J., You H., Hayakawa T. Effect of Al³⁺ and Ti⁴⁺ ions on the laser reduction of Sm³⁺ ion in glass // *J. Lumin.* 2005. V. 114. P. 178–186.
26. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Oxidation of Sm²⁺ in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under illumination // *J. Lumin.* 2005. V. 111. P. 53–59.
27. Reisfeld R., Boehm L. Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses // *J. Solid State Chem.* 1972. V. 4. P. 417–424.
28. Biju P.R., Jose G., Thomas V., Nampoory V.P.N., Unnikrishnan N.V. Energy transfer in Sm³⁺:Eu³⁺ system in zinc sodium phosphate glasses // *Opti. Mater.* 2004. V. 24. P. 671–677.
29. Lin H., Yang Dian-lai., Liu Gui-shan., Ma T., Zhai B., An Q., Yu J., Wang Xiaojun, Liu Xingren, Pun E. Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺- and Eu³⁺-doped rare-earth borate glasses // *J. Lumin.* 2005. V. 113. P. 121–128.
30. Qui J., Hirao K. γ -ray induced reduction of Sm³⁺ to Sm²⁺ in sodium aluminoborate glasses // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 691–693.
31. Ollier N., Boizot B., L'henoret P., Guillous S., Petite G. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation by in situ cathodoluminescence and time-resolved photoluminescence // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 113515(7).
32. Malchukova E., Boizot B. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // *J. Rare Earths.* 2014. V. 32. № 3. P. 217–220.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ И БОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Е. А. Беланова^{1, *}, М. Б. Ремизов¹, А. Ю. Чеснокова¹,
П. В. Козлов^{1, 2}, Е. С. Шабурова¹

¹Производственное объединение “Маяк”, пр. Ленина, 30, Озерск, 456783 Россия

²Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ, пр. Победы, 48, Озерск, 456783 Россия

*e-mail: belanova_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Проведены исследования свойств марганецсодержащих фосфатных и борофосфатных стекол: температура варки, вязкость расплавов, однородность, термическая и химическая устойчивость. Исследованные составы матриц удовлетворяют регламентным требованиям отделения остекловывания по температуре варки и вязкости расплавов. Практически все закаленные (исходные) стекла являются рентгеноаморфными. Термические испытания стекол при температуре 450°C приводят в основном к поверхностной кристаллизации образцов, в отдельных случаях – к объемной. Химически устойчивыми являются все фосфатные стекла при условии содержания Al_2O_3 в пределах регламентных величин (14–18 мас. %), борофосфатные стекла – при высоком содержании Al_2O_3 (около 19.6 мас. %). Показана возможность включения MnO_2 в стекла в исследованном диапазоне (от 2 до 7.25 мас. %).

Ключевые слова: алюмофосфатное стекло, борофосфатное стекло, марганец, цезий, среднеактивные отходы, температура варки, вязкость, однородность, кристаллизация, термическая устойчивость, химическая устойчивость, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0132665121100784

ВВЕДЕНИЕ

С момента ликвидации открытой акватории специального промышленного водоема В-9 – озера Карачай на радиохимическом заводе сформирован подход по включению жидких среднеактивных отходов (САО) в алюмофосфатные стекла. В связи с этим поступающие на отверждение растворы могут содержать в значимых количествах ряд элементов, влияние которых на свойства данных стекол ранее не прорабатывалось. К таким элементам можно отнести марганец, входящий в состав щелочных дезактивирующих растворов в виде соединения перманганата калия.

Кроме этого, в рамках проекта комплекса цементирования САО, как один из вариантов, предполагается направление избыточного количества α -излучающих нуклидов на остекловывание в составе коллекторов, в качестве которых может выступать MnO_2 [1–3].

Поскольку в электропечь дозируются азотнокислые стеклообразующие растворы, в которых исключается наличие твердой фазы, в технологическом процессе потребует-

ся нейтрализация и подкисление среднеактивных растворов, а также перевод марганца в растворимую двухвалентную форму.

По литературным данным [4] марганец может находиться в стекле в виде оксидов MnO , MnO_2 и Mn_2O_3 . От присутствия в расплаве других окислителей или восстановителей (к примеру, Fe_2O_3 , FeO , CrO_3 , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , SnO_2 , SnO) зависит в сторону какой формы будет смещено равновесие. Относительно недавние исследования поведения марганца в процессе варки фосфатных и борофосфатных стекол специалистами центральной заводской лаборатории были проведены в 2002 г. В данной работе марганец вводился в стеклообразующие растворы в виде перманганата калия или пиролюзита на стадии упаривания. Стекла варили как в присутствии восстановителя (этиленгликоля), так и без него. В результате было установлено, что все стекла имели красно-фиолетовый цвет, что свидетельствовало об отсутствии в них (в значимых количествах) MnO , который придает стеклу темно-зеленый цвет. На основании экспериментальных данных сделан вывод, что в расплаве фосфатного стекла марганец присутствует в форме MnO_2 . Также было показано, что MnO_2 включается в фосфатное стекло в широком интервале концентраций (до 15–16 мас. %). При массовой доле MnO_2 более 8% для достижения гомогенности стекла требуется более длительная выдержка расплава (около 8 ч). В борофосфатное стекло марганец включается так же, как и в фосфатное. В присутствии оксида бора температура варки несколько снижается.

Целью настоящей работы является исследование качественных показателей марганецсодержащих фосфатных и борофосфатных стекол применительно к технологии остекловывания на заводе РТ-1.

Согласно НП-019-2015, качество алюмофосфатных стекол с отвержденными отходами оценивается по ряду показателей: по однородности (отсутствие выделений дисперсных фаз); по химической устойчивости (определяется по скорости выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu), по термической устойчивости (отсутствие изменений структуры и водостойчивости в результате хранения при температуре до $+450^\circ C$).

Следует отметить, что в НП-019-2015 согласно приказу Ростехнадзора от 13 сентября 2021 г. № 299 (зарегистрирован Минюстом России 19 октября 2021 г., регистрационный № 65473) были внесены изменения в части условий хранения стеклоподобного компаунда и допустимых значений для термической устойчивости. Но поскольку постановка экспериментов проводилась на основании нормативных требований, сформулированных ранее, то в настоящей работе представлены соответствующие результаты исследований.

Для отверждения радиоактивных отходов (РАО) в штатном режиме на электропечи типа ЭП-500 необходимо соблюдение следующих технологических требований: температура расплава стекломассы допускается от 850 до $1150^\circ C$ включительно. Из опыта эксплуатации электропечей следует отметить, что оптимальным температурным режимом для варки алюмофосфатных стекол является режим со средними показателями – 900 – $1050^\circ C$, что одновременно позволяет сохранить качественные показатели стекол, снизить энергозатраты, коррозию конструкционных материалов электропечи и увеличить срок ее эксплуатации. Данный режим поддерживается смешением флюсующих растворов с растворами ВАО в соотношении, которое позволяет получить смесь оксидов в конечном продукте с учетом регламентного содержания в стекле; оптимальный интервал вязкости расплава стекла для слива ограничивается величинами от 25 до 100 дПа·с. Слив расплава стекла в штатном режиме осуществляется на 50 – $100^\circ C$ ниже температуры варки. В результате температура сливаемого расплава составляет от 850 до $1000^\circ C$.

Пределы вязкости определяются в первую очередь временем слива расплава стекла. Так, время слива расплава стекломассы на электропечах типа ЭП-500 в контейнер объемом 200 л в указанном интервале вязкости составляет от 2 до 6 мин. Нижний пре-

Таблица 1. Характеристика модельных суспензий MnO_2

Показатель	Суспензия 1	Суспензия 2	Суспензия 3
Исходный объем суспензии, мл	320	640	960
Объем осадка после отстаивания в течение двух суток, мл	73	170	250
Конечный объем суспензии после отбора осветленного раствора, мл	90	180	270
Масса MnO_2 в суспензии исходя из расчета, г	2	4	6
Массовая концентрация MnO_2 в суспензии в начале приготовления (до отделения осветленной фазы), г/л		6.3	
Массовая концентрация MnO_2 в конечной суспензии (после отделения осветленного раствора), г/л		22.2	

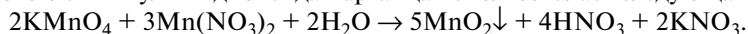
дел вязкости, помимо этого, определяется снижением коррозионного влияния расплавов в присутствии агрессивных компонентов на конструкционные материалы электропечи. От вязкости расплава напрямую зависит его электропроводность, что немаловажно для варки стекла в печах прямого электрического нагрева. При внедрении составов матриц в технологию наибольшее предпочтение отдается длинным стеклам, которые исключают возможность резкого увеличения вязкости расплава при незначительном понижении температуры и, соответственно, непреднамеренную остановку процесса его слива в контейнер [5].

В настоящей работе рассмотрены все перечисленные показатели для оценки качества отвержденных отходов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы были исследованы следующие системы стекол: фосфатные стекла, синтезированные на основе пульпы MnO_2 , фосфатные стекла, синтезированные на основе реактива MnO_2 (“ч. д. а.”, ГОСТ 4470-79), фосфатные и борофосфатные стекла, синтезированные на основе реактива $Mn(NO_3)_2$, фосфатное и борофосфатное стекло без добавок марганца (образцы сравнения). С научной точки зрения пульпа MnO_2 была использована для оценки условий варки стекла и изменений качества стекла, если в технологии остекловывания, гипотетически, исключить стадию восстановления марганца до двухвалентной (растворимой) формы.

Для приготовления пульпы диоксида марганца использовалась следующая реакция:



Для полного осаждения MnO_2 азотнокислая соль $Mn(II)$ взвешивалась с 10% избытком относительно массы реактива, требуемой по стехиометрии реакции.

Суспензия готовилась на три порции в трех цилиндрах из расчета получения 2, 4 и 6 г MnO_2 и исходной концентрации MnO_2 до отстаивания 6.25 г/л (табл. 1). После отстаивания осветленная фаза порционно отделялась пипеткой до уровня, при котором не захватывалась мелкодисперсная твердая фаза. Пульпы использовались для варки стекол массой 106 г с содержанием MnO_2 от 2 до 6 мас. % (с учетом избытка $Mn(II)$, который по результатам анализа декантата соосадился с осадком).

Фосфатные и борофосфатные стекла варили из стеклообразующих растворов. Данные растворы получали растворением в дистиллированной воде азотнокислых солей натрия, алюминия, цезия, калия, марганца, борной кислоты с дальнейшим флюсованием фосфорной кислотой. Такой порядок синтеза стекол максимально приближен к реальным условиям технологического процесса, поскольку высокоактивные отходы

от переработки ОЯТ представляют собой азотнокислые растворы, которые перед подачей в электропечь типа ЭП-500 флюсуются фосфорной кислотой. При приготовлении стеклообразующих растворов на основе пульпы MnO_2 упомянутые соли вводились непосредственно в пульпу. Конечный объем стеклообразующего раствора (или суспензии) составлял 500 мл. Следует отметить, что реактив MnO_2 вводился в стеклоуглеродные чаши в начале стадии упаривания стеклообразующих растворов, чтобы исключить его потери при переливании растворов из промежуточной посуды.

Во всех стеклообразующих растворах нитрат стабильного цезия имитирует радиоактивный цезий-137 и введен для оценки химической устойчивости стекол по выщелачиванию указанного элемента. Содержание нитрата цезия в растворах соответствует массовой доле его оксида в стеклах около 2%. Данная величина искусственно завышена для обнаружения цезия в среде выщелачивания. Чтобы исключить изменения свойств матриц, цезий включен в стекла замещением натрия (имеющего близкие химические свойства) в эквимольном количестве.

Перед проведением процесса упаривания во все стеклообразующие растворы добавлялся этиленгликоль, исходя из расчета 25 г этиленгликоля на 100 г стекла.

В технологии остекловывания этиленгликоль используется для предотвращения уноса цезия и других легколетучих компонентов, смещая процесс денитрации в низкотемпературную область в присутствии фосфорной кислоты, а также способствуя созданию на поверхности расплава в электропечи пенного слоя, снижающего механический унос компонентов. В результате этого, в одной стадии совмещаются процессы восстановления, упаривания, денитрации и высушивания. Указанные процессы проводили на нагревательной плите ПЛС-02 при температуре 380°C с использованием лотка для песчаной бани.

Сухую смесь измельчали, помещали в алуновы тигли и кальцинировали в диапазоне температур от 300 до 750°C . В зависимости от поведения шихты во время процесса подъем температуры осуществляли постепенно. Стеклообразующий кальцинат плавил в диапазоне температур от 800 до 1100°C . Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50°C проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. Температуру варки стекла фиксировали в момент превращения кальцината в однородный расплав, для полной гомогенизации расплав выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. Далее расплав стекла выливали в металлический поддон из нержавеющей стали, в результате чего он быстро охлаждался при комнатной температуре. Таким образом получали закаленные стекла.

В табл. 2 представлены составы исследованных стекол. Следует отметить, что для всех стекол (вне зависимости от способа приготовления) указана наиболее вероятная четырехвалентная форма марганца (MnO_2). В процессе варки это подтверждалось красно-фиолетовым цветом стекол. В данных стеклах массовую долю MnO_2 варьировали в пределах от 2 до 7,25%. Нижняя граница данного диапазона определяется количеством образующегося стекла, увеличение которого нецелесообразно при отверждении РАО, верхняя граница — ухудшением качества стекла за счет снижения содержания оксида алюминия.

Синтезированные стекла повторно расплавляли при температуре 1050°C . В процессе естественного охлаждения в диапазоне температур от 1050 до 600°C проводили измерение вязкости расплавов на лабораторном вибрационном вискозиметре. Определение вязкости основано на измерении амплитуды колебания стержня на воздухе и в расплаве стекла и расчете значений вязкости η , дПа с, по формуле:

$$\eta = A + B \frac{A_{\text{воз}}}{A_{\text{расп}}}, \quad (1)$$

Таблица 2. Составы исследованных фосфатных и борофосфатных стекол

Номер стекла	Массовая доля оксидов в стекле, %							$T_B, ^\circ\text{C}$
	Na_2O	Cs_2O	P_2O_5	B_2O_3	Al_2O_3	MnO_2	K_2O	
Фосфатные стекла, синтезированные на основе пульпы MnO_2								
1П	22.21	1.97	54.16	0	19.56	2	0.10	1050
2П					17.45	4	0.21	1000
3П					15.35	6	0.31	1000
Фосфатные стекла, синтезированные на основе реактива MnO_2 (“ч. д. а.”, ГОСТ 4470-79)								
1Р	22.21	1.97	54.16	0	19.56	2	0.10	1100
2Р					17.45	4	0.21	1050
3Р					15.35	6	0.31	1000
Фосфатные стекла, синтезированные на основе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$								
4	22.11	1.96	53.92	0	19.47	2.44	0.10	1050
5	22.01	1.95	53.68		17.29	4.86	0.21	1000
6	21.91	1.94	53.44		15.15	7.25	0.31	1000
Борофосфатные стекла, синтезированные на основе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$								
8	22.11	1.96	50.93	2.99	19.47	2.44	0.10	1000
9	22.01	1.95	50.70	2.97	17.29	4.86	0.21	950
10	21.91	1.94	50.48	2.96	15.15	7.25	0.31	950
Стекла без добавок (образцы сравнения)								
7	22.21	1.97	54.16	0	21.66	0	0	1100
11	22.21	1.97	51.16	3	21.66	0	0	1000

Примечание: T_B – температура варки.

где $A_{\text{воз}}$ – амплитуда колебания стержня на воздухе, мВ; $A_{\text{расп}}$ – амплитуда колебания стержня в расплаве, мВ; A и B – коэффициенты градуировочной зависимости, безразмерные величины, находятся экспериментально, используя эталонные жидкости.

Для исследования термической устойчивости стекол (устойчивости к кристаллизации) проводили отжиг образцов в статических условиях при температуре 450°C . Данная температура является предельной температурой для испытаний, установленной НП-019-2015. В работе использовали высокотемпературную электропечь ПВК-1.6–5. Кусочки закаленных стекол произвольной формы помещали в алундовые тигли и сверху накрывали аналогичными тиглями для исключения прямого теплового излучения на образцы от нагревателей печи, что позволяет создать теплое поле с корректными значениями температур. Образцы подвергали термической обработке в течение 30 ч (пять рабочих дней по 6 ч). В конце каждого дня печь отключали, образцы оставляли охлаждаться в печи. После выдержки часть образцов измельчали в порошок для исследования кристалличности по всему объему, часть оставляли в виде фрагментов для исследования кристалличности на поверхности.

Закаленные и отожженные стекла исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) для проверки однородности. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance в диапазоне углов отражения 2θ от 10° до 60° с длиной волны рентгеновского излучения 1.54060 \AA ($\text{CuK}\alpha$), шагом 0.02° по оси 2θ и временем экспозиции 0.4 с в каждой точке в непрерывном режиме. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета Diffraction, Difractor, Difractor.topas и базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (версия 2014 г.).

Для образцов закристаллизованных стекол был выполнен полуколичественный анализ содержания фаз по их корундовым числам.

Испытания на химическую устойчивость стекол проводили согласно ГОСТ Р 52126-2003 при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$, масса образцов составляла 0.3 г, фракция – (0.16–0.25) мм, объем среды выщелачивания (бидистиллированная вода) – 50 мл. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56, 91 сут от начала опыта. Химическую устойчивость стекол оценивали по скорости выщелачивания стабильного цезия (как более подвижного элемента), которую сопоставляли с нормативной величиной для ^{137}Cs 1×10^{-5} г/(см² сут), указанной в НП-019-2015. В качестве дополнительного параметра при оценке химической устойчивости матриц использовали степень выщелачивания элемента, которая является ненормируемой величиной, однако позволяет сделать более корректные выводы. Концентрацию цезия в среде выщелачивания анализировали на ICP масс-спектрометре Agilent 7500сх, погрешность определения метода составляет 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения температуры варки марганецсодержащих стекол представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что температура варки стекол находится в диапазоне от 950 до 1100°C. Как уже было отмечено ранее, оптимальный температурный режим для варки алюмофосфатного стекла в электропечи типа ЭП-500 находится в диапазоне от 900 до 1050°C включительно. Таким образом, указанным требованиям по режиму варки удовлетворяют все исследованные составы стекол, кроме составов № 1Р и № 7 (1100°C). В данных стеклах массовая доля Al_2O_3 составляет от 19.56 до 21.66%, что выходит за рамки регламентных величин (от 14 до 18 мас. %). Для снижения температуры варки необходима корректировка состава по указанному компоненту, а также увеличение массовой доли легкоплавкого Na_2O .

Температура варки борофосфатных стекол ниже, чем у фосфатных на 50–100°C. С увеличением массовой доли MnO_2 в стеклах температура варки уменьшается, что связано с уменьшением содержания тугоплавкого Al_2O_3 .

Во время варки все расплавы стекол визуально были однородными и легко сливались. После слива и охлаждения стекла в основном получились прозрачными по всему объему, у стекол составов 4–6, 11 наблюдалась незначительная локальная кристаллизация в месте слива расплава стекла (в виде белых разводов). Стекло состава 1Р после застывания обладало частичной кристаллизацией с эффектом опалесценции по всей матрице. Данное стекло по своему составу идентично стеклам составов 1П и 4 (которые получились прозрачными) с тем отличием, что оно было сварено на основе реактива MnO_2 . При этом для всех трех стекол (1П, 1Р и 4) характерно высокое содержание Al_2O_3 , при котором повышается вероятность кристаллизации стекла. Известно, что оксидные формы металлов в расплавах обладают низкой кинетикой растворения, что могло быть причиной создания центров кристаллизации. Очевидно, в стекле одновременно воздействуют два фактора – содержание Al_2O_3 и вводимая форма MnO_2 . В случае варки стекла состава 1П отсутствие кристаллических фаз, вероятно, связано с мелкодисперсностью твердой фазы MnO_2 , вводимой с пульпой. Стекло состава 2Р с массовой долей Al_2O_3 17.45%, синтезированное на основе реактива MnO_2 , визуально было прозрачным.

Стекло состава 7 (без добавки MnO_2) получилось сильно закристаллизованным. Образец имел белый цвет без стекловидного блеска. Такое стекло было исключено из плана исследований ввиду его плохого качества.

Все марганецсодержащие стекла получились красно-фиолетового цвета.

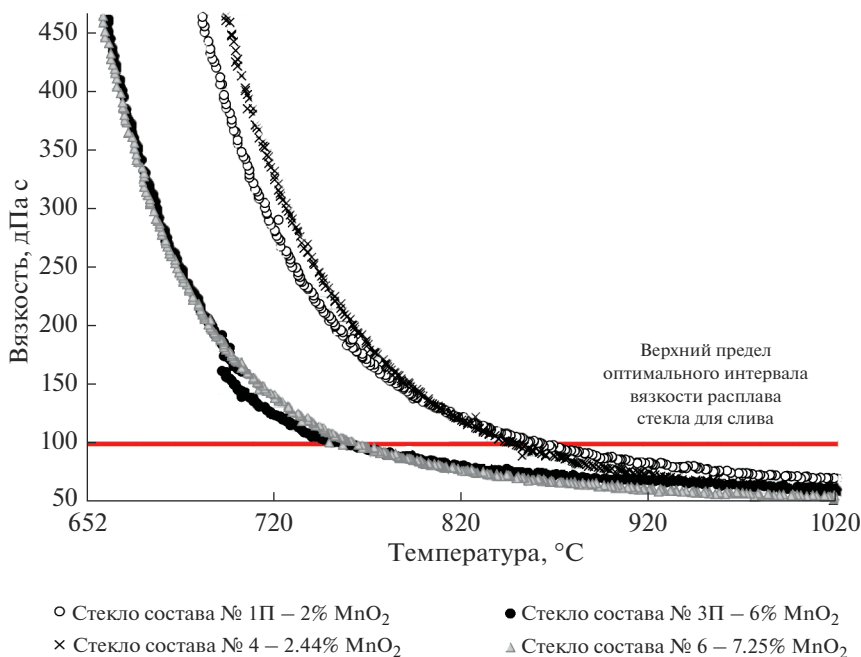


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов фосфатных стекол от температуры.

Согласно РФА, из всех составов закаленных стекол только в одном образце была идентифицирована фаза AlPO_4 — в стекле состава 1Р. Степень кристалличности данного образца составляет 1.3 мас. %, рефлексы AlPO_4 на рентгенограмме находятся на уровне фона. Остальные стекла по результатам РФА являются рентгеноаморфными, что подтверждает их однородность.

В ходе работы также была исследована вязкость расплавов фосфатных стекол (рис. 1). Из представленных на рис. 1 данных видно, что с увеличением массовой доли MnO_2 в фосфатных стеклах вязкость их расплавов существенно снижается. Так, верхняя граница оптимального интервала вязкости расплава стекла для слива (100 дПа·с) при содержании MnO_2 от 2 до 2.44 мас. % достигается при 860°С, от 6 до 7.25 мас. % — при 770°С. Температура достижения нижней границы оптимального диапазона вязкости расплава (25 дПа·с) не установлена, однако известно, что при 1020°С вязкость расплавов стекол рассмотренных составов изменяется от 40 до 70 дПа·с. Таким образом, в температурном диапазоне слива стекла (от 850 до 1000°С) вязкость расплавов фосфатных стекол принимает оптимальные величины. Следует отметить, что валентное состояние марганца на начальном этапе приготовления стеклообразующих растворов не влияет на вязкость расплавов. Очевидно, двухвалентный марганец в условиях варки стекол окисляется до четырехвалентного состояния, в результате составы стекол получаются идентичными.

Валентное состояние марганца в стекле пробовали определить косвенным путем, посредством РФА шихт, полученных в результате упаривания стеклообразующих растворов (табл. 3).

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что марганец в основном встречается в виде MnO_2 , как в шихте, синтезированной на основе реактива MnO_2 , так и в шихте,

Таблица 3. Результаты РФА стеклообразующих шихт (2 параллельных опыта)

Фаза		Номер шихты соответствующего стекла					
		1Р	2Р	3Р	4	5	6
MnO ₂	1	+	+	+	+	+	+
	2	+			+	+	
NaMnP ₂ O ₇	1			+	+		+
	2						

приготовленной на основе Mn(NO₃)₂. В отдельных случаях идентифицирован трехвалентный марганец в составе соединения NaMnP₂O₇. В стеклообразующих шихтах 8–10 марганецсодержащие фазы не обнаружены, это может быть связано либо с неоднородностью шихты и малым содержанием данных фаз в отобранной пробе, либо включением марганца в аморфную структуру.

Фотографии стекол, отожженных в статических условиях при температуре 450°C, представлены на рис. 2. На основании внешней оценки образцов можно сделать вывод, что MnO₂ является плавнем, так как фрагменты фосфатных стекол составов 2Р, 3Р и 6 в ходе термической обработки подверглись размягчению и совместному слипанию, приняв форму тигля. Фосфатное стекло 5 и борофосфатные стекла 8, 9 имели только поверхностную деформацию. У борофосфатного стекла состава 10 видимых изменений не замечено. Фосфатные стекла составов 1Р и 4 после отжига частично закристаллизовались с образованием локальных фиолетовых областей. Фрагменты стекла 4 слиплись между собой, по всему объему матрицы наблюдались многочисленные трещины. Фрагменты стекла 1Р сохранили свою форму, слипание образцов не произошло. Все стекла, которые имели частичную или полную деформацию, приобрели матовую фактуру (2Р–6, 8, 9).

Результаты РФА указанных стекол, а также полуколичественного анализа содержания фаз по их корундовым числам приведены в табл. 4 (для порошков), дифрактограммы – на рис. 3а. После отжига при 450°C практически все образцы остались рентгеноаморфными по всему объему, кроме фосфатных стекол составов 1Р, 4 и 5. В большей степени закристаллизовалось стекло состава 1Р (56.7 мас. %), которое уже изначально имело центры кристаллизации. Основными кристаллическими фазами в данном стекле являются фосфат алюминия AlPO₄, пирофосфат натрия-алюминия NaAlP₂O₇ и оксид алюминия Al₂O₃.

Стекло 4 по своему составу близко к стеклу 1Р, до отжига оно было однородным, без центров кристаллизации, однако термическая обработка привела к частичной кристаллизации (16.9 мас. %). Склонность фосфатных стекол составов 1Р и 4 к кристаллизации связана с высоким содержанием в данных матрицах Al₂O₃ (около 19.5 мас. %), концентрация которого находится на пороге его растворимости в расплавах.

Следует обратить внимание на борофосфатное стекло состава 8 с массовой долей Al₂O₃ 19.47%, которое, в отличие от фосфатных стекол 1Р и 4, демонстрирует лучшую термическую устойчивость. Данное стекло после отжига остается рентгеноаморфным по всему объему, что связано с влиянием добавки В₂O₃, который обладает свойством подавлять кристаллизационные эффекты.

Различие стекол составов 2Р и 5 по своему поведению во время отжига не поддаются логическому объяснению.

Для выявления отличий между внутренней и внешней частями фрагментов по фазовой составляющей дополнительно был проведен РФА поверхности отожженных стекол. Результаты выборочного анализа стекол приведены в табл. 5. Полуколиче-



Рис. 2. Фотографии марганецсодержащих стекол, отоженных при 450°C.

ственный анализ содержания фаз по их корундовым числам в данном случае не проводился, поскольку в монолитных образцах возникает текстурирование кристаллических плоскостей, в результате чего интенсивность рефлексов получается некорректной. На основании полученных результатов можно отметить, что кристаллизация поверхности происходит не только у фосфатных, но и у борофосфатных стекол, что объясняет их матовую фактуру при визуальной оценке. На поверхности исследованных образцов (2P, 5, 9) в основном обнаруживается AlPO_4 в различных полиморфных модификациях, у стекла состава 2P, кроме этого, идентифицируется метафосфат алюминия $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$. Поскольку при анализе порошков стекла составов 2P и 9 были рентгеноаморфными, то можно сделать вывод, что кристаллизация поверхности образцов незначительна на фоне общей массы стекла. В случае стекла состава 5 кристаллизация носит не только поверхностный, но и объемный характер (табл. 4). В качестве

Таблица 4. Результаты РФА стекол, отоженных при температуре 450°C (анализ порошков), мас. %

Номер карты PDF, вид фазы и кристаллической решетки	Номер состава стекла					
	1P	2P	3P	4	5	6, 8–11
Рентгеноаморфная фаза	43.3	+	+	83.1	89.8	+
PDF 01-084-2483 NaAlP_2O_7	16.7	–	–	9.4	6.6	–
PDF 00-046-0338 AlPO_4 , гексагональная кр. р.	8.0	–	–	–	–	–
PDF 01-070-4690 AlPO_4 , моноклинная кр. р.	7.0	–	–	–	–	–
PDF 01-070-7357 AlPO_4 , триклинная кр. р.	6.0	–	–	–	–	–
PDF 01-070-6292 AlPO_4	–	–	–	7.5	3.6	–
PDF 00-013-0430 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	4.1	–	–	–	–	–
PDF 01-088-0107 Al_2O_3	14.9	–	–	–	–	–

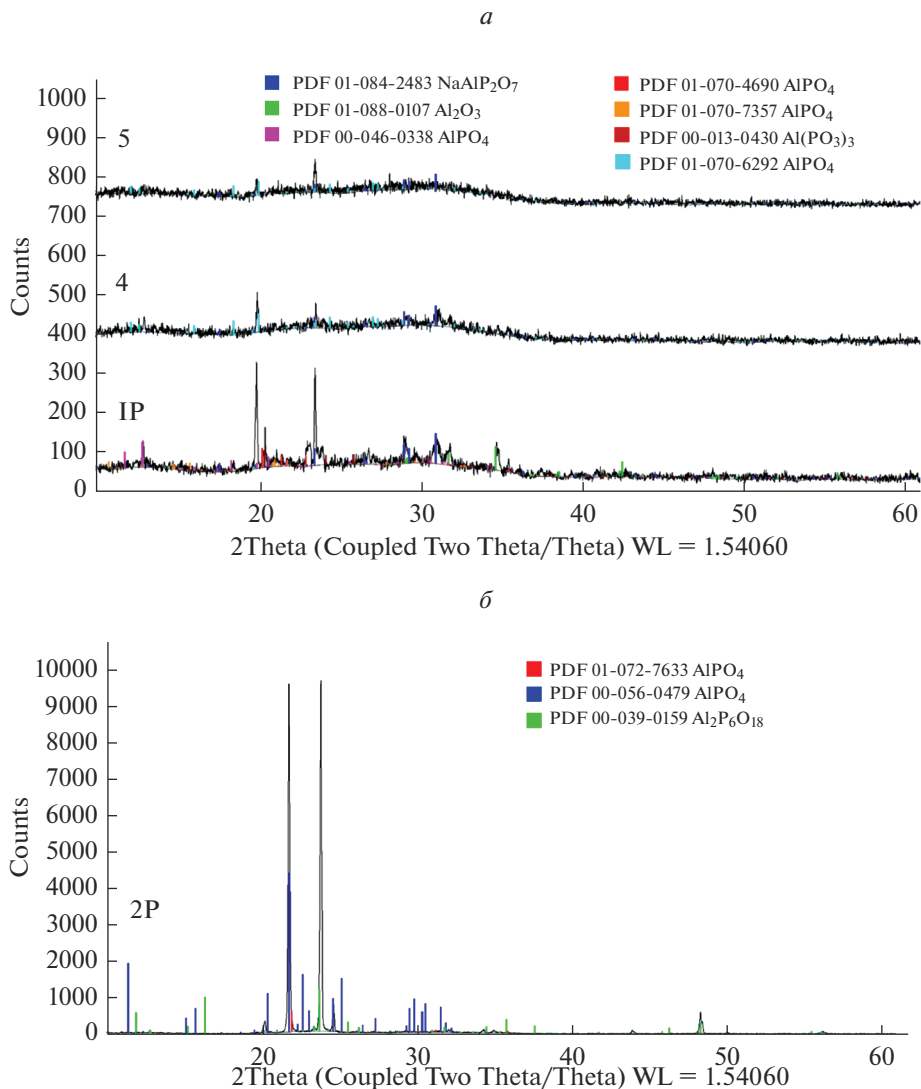


Рис. 3. Дифрактограммы порошков (*a*) и поверхности фрагментов (*b*) стекла, отожженных при температуре 450°C.

примера, на рис. 3б представлена дифрактограмма поверхности фрагмента стекла состава 2P, отожженного при 450°C.

Закаленные и термически обработанные при 450°C стекла были испытаны на химическую устойчивость. Результаты выщелачивания цезия из указанных стекол сведены в табл. 6 и представлены на рис. 4, 5.

Из приведенных данных видно, что с увеличением включения MnO_2 в стекла скорость и степень выщелачивания цезия из закаленных фосфатных матриц увеличивается, из борфосфатных стекол — сначала увеличивается (при массовой доле до 4.86%), потом остается на постоянном уровне (при массовой доле от 4.86 до 7.25%).

Таблица 5. Результаты РФА поверхности стекол, отоженных при температуре 450°C (анализ фрагментов)

Номер карты PDF, вид фазы и кристаллической решетки	Номер состава стекла		
	2Р	5	9
Рентгеноаморфная фаза	+	+	+
PDF 01-072-7633 $AlPO_4$, орторомбическая кр. р.	+	–	–
PDF 00-056-0479 $AlPO_4$	+	–	–
PDF 01-070-4689 $AlPO_4$, триклинная кр. р.	–	+	–
PDF 01-070-6292 $AlPO_4$, орторомбическая кр. р.	–	+	–
PDF 00-045-0509 $AlPO_4$, кубическая кр. р.	–	–	+
PDF 00-003-0445 $AlPO_4$, гексагональная кр. р.	–	–	+
PDF 00-039-0159 $Al_2P_6O_{18}$, моноклинная кр. р.	+	–	–

Примечание. Анализ поверхности образцов других составов стекол не проводился.

Таблица 6. Сведенные результаты скорости и степени выщелачивания цезия из закаленных и отоженных при 450°C стекол

Номер стекла	Содержание MnO_2 в стекле, мас. %	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² сут)				Интегральная степень выщелачивания, %				
		закаленные стекла		отоженные стекла		закаленные стекла		отоженные стекла		
		на 1 сут	на 91 сут	на 1 сут	на 91 сут	за 1 сут	за 91 сут	за 1 сут	за 91 сут	
Фосфатные стекла, синтезированные на основе пульпы MnO_2										
1П	2	3.7×10^{-6}	1.3×10^{-6}	Отжиг не проводился		0.04	1.72	Отжиг не проводился		
2П	4	4.4×10^{-6}	1.8×10^{-6}			0.05	2.60			
3П	6	7.4×10^{-6}	3.2×10^{-6}			0.09	4.43			
Фосфатные стекла, синтезированные на основе реактива MnO_2 (“ч. д. а.”, ГОСТ 4470-79)										
1Р	2	3.4×10^{-6}	2.4×10^{-7}	7.4×10^{-5}	8.4×10^{-6}	0.04	0.37	0.88	22.69	
2Р	4	3.7×10^{-6}	1.3×10^{-6}	4.5×10^{-6}	6.3×10^{-7}	0.04	1.52	0.05	1.21	
3Р	6	5.7×10^{-6}	2.4×10^{-6}	5.7×10^{-6}	1.9×10^{-6}	0.07	3.27	0.07	2.72	
Фосфатные стекла, синтезированные на основе $Mn(NO_3)_2$										
4	2.44	3.2×10^{-6}	7.7×10^{-7}	2.1×10^{-5}	5.0×10^{-6}	0.04	0.97	0.26	8.84	
5	4.86	5.2×10^{-6}	2.2×10^{-6}	5.9×10^{-6}	1.5×10^{-6}	0.06	2.97	0.07	2.41	
6	7.25	7.7×10^{-6}	3.1×10^{-6}	8.5×10^{-6}	2.7×10^{-6}	0.09	4.84	0.10	4.15	
Борофосфатные стекла, синтезированные на основе $Mn(NO_3)_2$										
8	2.44	6.1×10^{-6}	3.3×10^{-6}	5.8×10^{-6}	2.9×10^{-6}	0.07	5.43	0.07	4.50	
9	4.86	1.3×10^{-5}	6.0×10^{-6}	8.7×10^{-6}	5.1×10^{-6}	0.16	9.22	0.10	7.77	
10	7.25	1.2×10^{-5}	5.4×10^{-6}	1.0×10^{-5}	4.8×10^{-6}	0.14	8.74	0.12	7.44	
Борофосфатное стекло без добавок										
11	–	4.2×10^{-6}	1.3×10^{-6}	3.7×10^{-6}	1.3×10^{-6}	0.05	3.14	0.04	2.27	

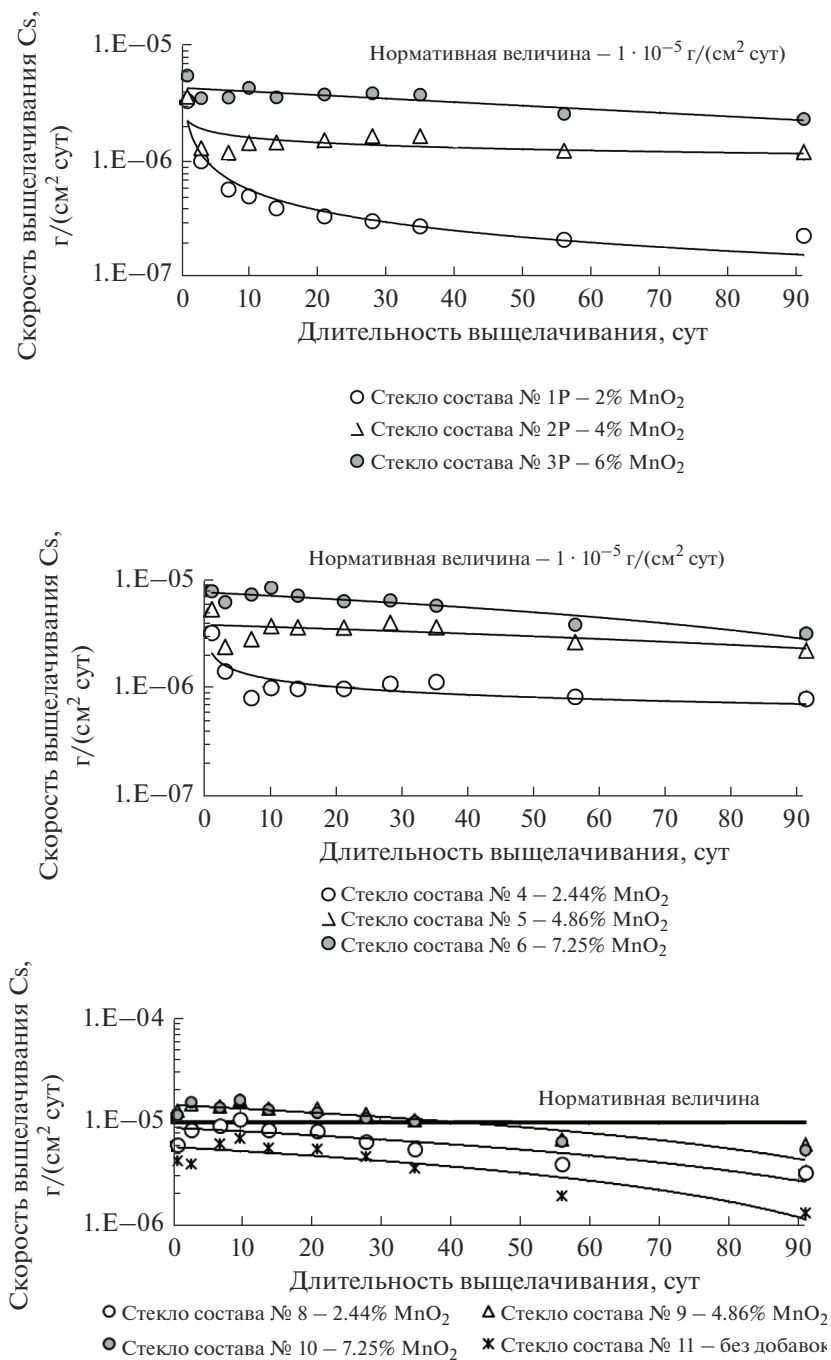


Рис. 4. Зависимость скорости выщелачивания Cs из закаленных фосфатных (1P–3P, 4–6) и борфосфатных стекол (8–11) от времени.

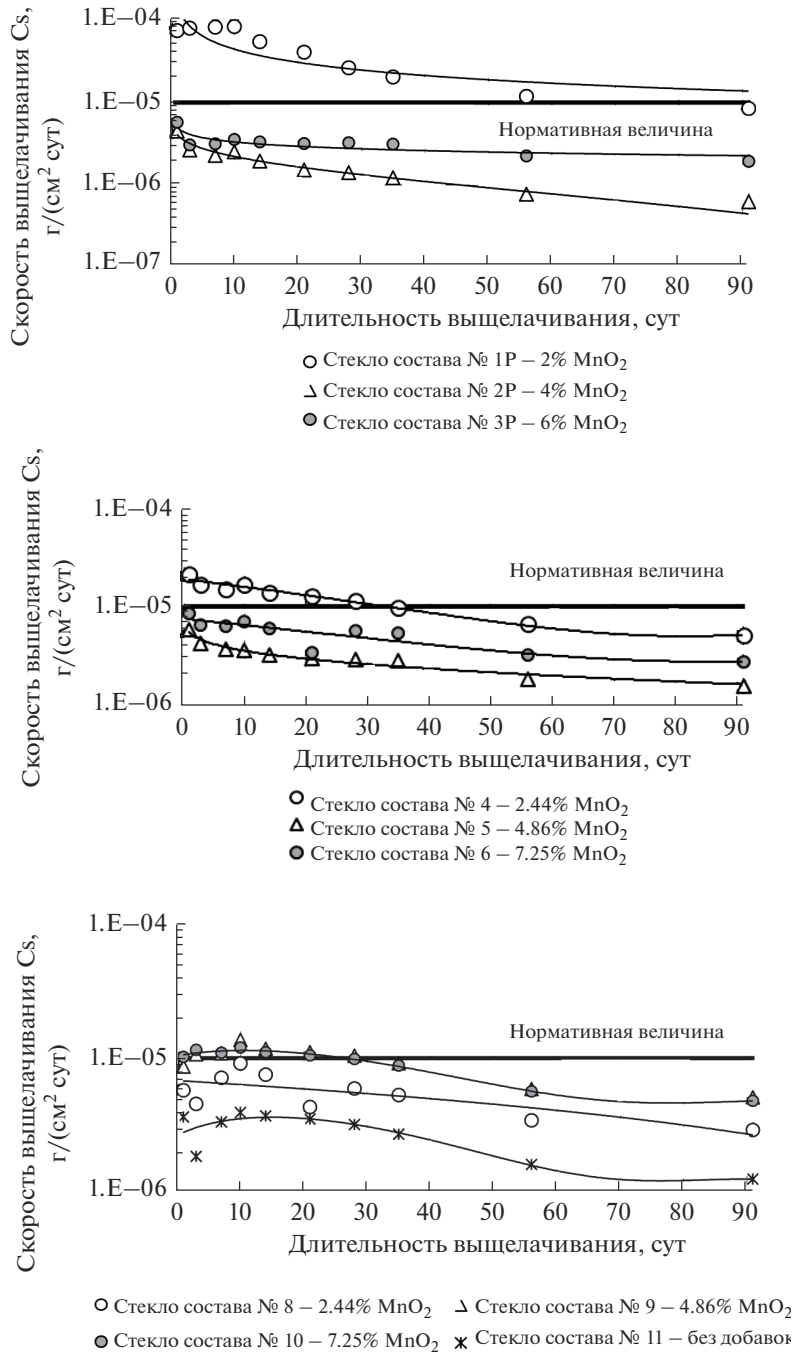


Рис. 5. Зависимость скорости выщелачивания Cs из отожженных при 450°C фосфатных (1Р–3Р, 4–6) и борфосфатных стекол (8–11) от времени.

При сопоставлении показателей выщелачивания цезия из закаленных фосфатных стекол, синтезированных на основе пульпы MnO_2 , реактива MnO_2 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, в большинстве случаев не замечено существенного влияния данных факторов на химическую устойчивость стекол, даже при некотором расхождении исследуемых диапазонов содержания MnO_2 (от 2 до 6% и от 2.44 до 7.25 мас. %). Исключение составляет закаленное стекло состава 1Р, которое уже изначально характеризовалось частичной кристаллизацией.

Так, скорость выщелачивания цезия на первые сутки из закаленных стекол составов 1П, 1Р и 4 с массовой долей MnO_2 от 2 до 2.44% в среднем составляет 3.4×10^{-6} г/(см² сут). В дальнейшем, для стекла состава 1Р характерно более быстрое снижение скорости выщелачивания во времени, в результате чего степень выщелачивания цезия из указанного стекла за 91 сут составляет 0.37%, в отличие от стекол составов 1П (1.72%) и 4 (0.97%).

Скорость выщелачивания цезия на первые сутки из закаленных стекол составов 3П, 3Р и 6 с массовой долей MnO_2 от 6 до 7.25% в среднем составляет 6.9×10^{-6} г/(см² сут), степень выщелачивания за 91 сут – 4.2%.

После термической обработки фосфатных стекол при 450°C показатели выщелачивания цезия существенно изменяются только у образцов 1Р и 4. Так, начальная скорость выщелачивания цезия из отожженного стекла состава 1Р увеличивается в 22 раза, из отожженного стекла состава 4 – в 7 раз. Степень выщелачивания цезия из отмеченных стекол за 91 сут составляет 22.7 и 8.8% соответственно. В результате, системы с высоким содержанием Al_2O_3 (около 19.6 мас. %) проявляют свои кристаллизационные свойства не только на стадии варки стекол (1Р), но и в процессе термических испытаний (4), что негативно влияет на их химическую устойчивость. Различия скорости выщелачивания цезия из закаленных и отожженных стекол связано с образованием в термически обработанных стеклах кристаллической фазы фосфата и оксида алюминия. Кристаллизация алюминия (отвечающего за химическую устойчивость стекла) в виде отдельных соединений приводит к обеднению аморфной части стекла по данному элементу и обогащению по натрию и фосфору в локальных областях, вследствие чего данные области становятся более растворимыми, увеличивая выход компонентов в среду выщелачивания.

Таким образом, все закаленные фосфатные стекла по выщелачиванию цезия являются химически устойчивыми – скорость выщелачивания с начала испытаний не превышает нормативную величину (1×10^{-5} г/(см² сут)). После отжига фосфатных матриц при 450°C химическую устойчивость сохраняют только стекла составов 2Р, 3Р, 5 и 6 (с массовой долей Al_2O_3 от 15 до 17.5%). Скорость выщелачивания цезия на первые сутки из отожженного стекла состава 4 незначительно превышает нормативную величину и достигает ее на 35 сут, однако химически устойчивым данное стекло считать нельзя, поскольку степень выщелачивания за 91 сут составляет неприемлемое значение (8.8%).

Скорость выщелачивания цезия из закаленного борофосфатного стекла состава 8 в течение всего периода испытаний удовлетворяет нормативным требованиям, степень выщелачивания цезия из указанного стекла за 91 сут составляет 5.4%. Следовательно, закаленное стекло состава 8 является химически устойчивым.

Скорость выщелачивания цезия из закаленных борофосфатных стекол составов 9 и 10 в течение 10 сут от начала испытаний изменяется в диапазоне от 1.2×10^{-5} до 1.7×10^{-5} г/(см² сут) с последующим медленным снижением до нормативной величины к 35 сут. Скорость выщелачивания цезия из отмеченных стекол на 91 сут составляет в среднем 5.7×10^{-6} г/(см² сут). Указанные величины скорости выщелачивания цезия из стекол составов 9 и 10, в первом приближении, соответствуют нормативным

требованиям (находятся на их границе), однако к химически устойчивым такие стекла отнести нельзя, поскольку они имеют тенденцию к равномерному растворению, за счет чего степень выщелачивания цезия за 91 сут составляет 9%, в отличие от показателей выщелачивания из фосфатных стекол.

После отжига химическая устойчивость борофосфатных стекол по показателям выщелачивания цезия изменяется незначительно. Следует обратить особое внимание на противокристаллизационный эффект добавки V_2O_5 в стекле с высоким содержанием Al_2O_3 (до 19.5 мас. %) (состав 8), что позволяет стабилизировать качественные показатели матрицы – термическую и химическую устойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы качественные характеристики марганецсодержащих фосфатных и борофосфатных стекол (температура варки, вязкость, однородность, химическая и термическая устойчивость). Показано, что температура варки большинства марганецсодержащих стекол находится в диапазоне от 950 до 1050°C, что удовлетворяет оптимальному режиму эксплуатации электропечи типа ЭП-500. Температура варки борофосфатных стекол ниже, чем у фосфатных на 50–100°C. С увеличением массовой доли MnO_2 в стеклах температура варки уменьшается, что связано с уменьшением содержания тугоплавкого Al_2O_3 . Вязкость расплавов фосфатных стекол оптимальна (от 25 до 100 дПа с) в температурном диапазоне слива стекла (от 850 до 1000°C).

Согласно РФА, практически все закаленные стекла являются рентгеноаморфными, что указывает на их однородность. Исключение составляет фосфатное стекло состава 1Р с массовой долей Al_2O_3 19.56%, которое обладает эффектом опалесценции. В данном стекле обнаружена фаза $AlPO_4$.

В результате термических испытаний стекол в статическом режиме при 450°C происходит полное или частичное размягчение образцов, что является причиной поверхностной или объемной кристаллизации фрагментов стекла. Объемная кристаллизация в основном характерна для фосфатных стекол с высоким содержанием Al_2O_3 (от 17 до 19.6 мас. %). Введение добавки V_2O_5 в указанные стекла существенно снижает кристаллизационный эффект, однако поверхностная кристаллизация остается. Как в ранней, так и поздней редакции НП-019-2015 в 2021 г. при термических испытаниях исключаются структурные изменения матрицы. В результате этого все исследованные стекла считаются термически неустойчивыми (недопустима также и поверхностная кристаллизация). Таким образом, 450°C, как предельная температура хранения стеклоподобного компаунда согласно ранней редакции НП-019-2015, не обеспечивает сохранения требуемого качества стекла. В поздней редакции НП-019-2015 отмечается, что указанный параметр должен быть на 100°C ниже температуры стеклования соответствующего компаунда, соответственно, и термические испытания должны проводиться при более низкой температуре.

Фосфатные стекла являются химически устойчивыми по выщелачиванию цезия, как до отжига, так и после отжига, при условии, если массовая доля Al_2O_3 находится в рамках регламентных величин (от 14 до 18 мас. %), борофосфатные стекла – при содержании Al_2O_3 до 19.5 мас. %. Из этого следует, что добавку V_2O_5 целесообразнее применять в системах с высоким содержанием тугоплавких компонентов. На основании полученных данных показана возможность включения MnO_2 в фосфатные и борофосфатные стекла в исследованном диапазоне (от 2 до 7.25 мас. %).

Варианты синтеза стекол незначительно влияют на их качественные характеристики, на основе чего можно сделать вывод, что в технологию остекловывания могут вовлекаться не только марганецсодержащие растворы ($Mn(II)$) (согласно штатной схеме), но и, гипотетически, суспензии на основе MnO_2 . В рамках лабораторных экспе-

риментов могут использоваться следующие формы марганца: MnO_2 (пульпа и реактив) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слюнцев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А. Исследование возможности цементирования смешанной пульпы гидроксида железа и диоксида марганца, содержащей α -излучающие радионуклиды // Вопросы радиационной безопасности. 2021. № 3. С. 26–34.
2. Одноволова А.М., Софронов Д.С., Брылева Е.Ю., Пузан А.Н., Матейченко П.В., Гудзенко Л.В., Десенко С.М., Беда А.А. Получение и сорбционные свойства частиц $\text{MnO}(\text{OH})$ // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 9. С. 1294–1299.
3. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х. Композиционные сорбенты на основе синтетического оксида марганца и углеродного волокна // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1628–1634.
4. Аппен А.А. Химия стекла. Изд-во “Химия”, 1970. С. 352.
5. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Мартынов К.В., Беланова Е.А., Власова Н.В., Орлова В.А. Модификация состава алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО для повышения их устойчивости. 1. Влияние модификаторов на вязкость и кристаллизационную способность расплавов // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 1. С. 3–15.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Vi/Y НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, И. Н. Анфимова¹,
Л. Н. Куриленко¹, Т. В. Антропова¹

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

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

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия. Проведено исследование спектрально-оптических свойств (пропускание, оптическая плотность) и характеристик оптического поглощения (энергия Урбаха) КМ в зависимости от соотношения введенного висмута и иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Vi/Y от 1 : 1 до 10 : 1) и температуры тепловой обработки КМ (от 50 до 870°C). Методом оптической спектроскопии выявлено, что висмут в композициях находится в различных формах: сферические коллоидные частицы висмута, Vi^{3+} , Vi^{2+} , Vi^+ ионы; Vi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута. Установлено, что с ростом температуры тепловой обработки КМ происходит увеличение энергии Урбаха. Выявлено, что увеличение содержания иттрия в КМ (при прочих равных условиях) приводит к исчезновению либо появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне 395–740 нм, связанных с висмутом, который находится в различных формах (сферические коллоидные частицы висмута, Vi^{3+} , Vi^{2+} , Vi^+ ионы; Vi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута). Методом ближней ИК спектроскопии у композитов идентифицированы колебания, характерные для колебаний решетки в Y_2O_3 , для поглощения Vi^+ ионов, Vi^0 и димеров висмута Vi_2^+ .

Ключевые слова: висмутсодержащие композиционные материалы, иттрий, оптическая спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, ближняя инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600145

ВВЕДЕНИЕ

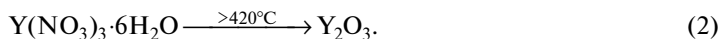
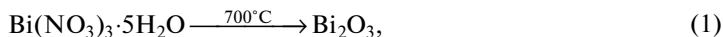
Известно, что увеличение концентрации оксида иттрия в висмутсодержащих стеклах приводит к снижению интенсивности полос поглощения, связанных с висмутом в разных степенях окисления (ионы, димеры) [1]. Оптические свойства (пропускание/поглощение в UV-VIS-NIR диапазоне спектра, показатель преломления) и энергия Урбаха висмутсодержащих стекол, активированных ионами иттрия, чувствитель-

ны к его концентрации [2–5]. Изучение влияния концентрации иттрия (в пересчете на оксид Y_2O_3) на изменение валентного состояния висмута в висмутосодержащих стеклах представляет интерес в связи с изменением спектрально-оптических свойств материала в UV-VIS-NIR диапазоне спектра [1–5]. В настоящей работе проведено исследование синтезированных на основе пористого стекла композиционных материалов, активированных ионами висмута и иттрия, методами оптической спектроскопии, включая ближнюю ИК область, и энергодисперсионной спектроскопии в зависимости от содержания и соотношения введенных висмута и иттрия в материале.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута и иттрия, в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм). По данным химического анализа состав базовых НПС-матриц (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость $\sim 30\%$) (по анализу, мас. %): $0.30Na_2O$, $3.14V_2O_5$, $0.11Al_2O_3$, $96.45SiO_2$ [6]. Образцы КМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Bi/Y от 1 : 1 до 10 : 1) в течение 72 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе: Bi/Y , $10Bi/Y$ – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: висмут азотнокислый $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (“ч. д. а.”, 99.5%), 6-водный нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”, 99.3%). Все образцы КМ были высушены при $50^\circ C$ в течение 60 мин. Затем серия образцов КМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [7]) при температурах T от 50 до $870^\circ C$ (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–120 мин. Внешний вид образцов КМ показан на рис. 1. Видно, что образцы КМ Bi/Y при $50^\circ C$ имеют розово-оранжевую окраску из-за высокой концентрации введенного нитрата иттрия. При понижении концентрации введенного нитрата иттрия (серия образцов КМ $10Bi/Y$) и повышении температуры тепловой обработки ($\geq 470^\circ C$) образцы КМ становятся прозрачными и неокрашенными.

Согласно справочным данным¹ при термолитизе азотнокислых солей висмута и иттрия происходят следующие химические превращения:



В синтезированных образцах КМ, термообработанных при $650^\circ C$, методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific) было определено содержание висмута и натрия, которое в пересчете на оксиды составило, мас. %: (0.34–0.43) Na_2O , (1.37–1.51) Bi_2O_3 . Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–25 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_{α})). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы,

¹ Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. М.: Дрофа, 2008. с. 685. С. 86, 188.

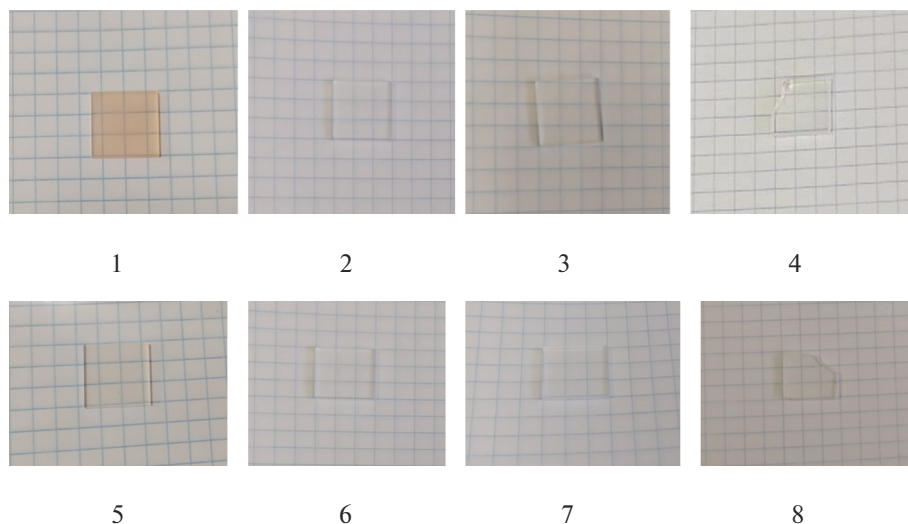


Рис. 1. Внешний вид КМ в зависимости от их состава и тепловой обработки: КМ Bi/Y (1–4), КМ 10Bi/Y (5–8). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°С в течение 60 мин (1, 5); при 470°С в течение 60 мин (2, 6); при 650°С в течение 120 мин (3, 7); при 870°С в течение 15 мин (4, 8).

полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм.

Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 (“ИНФРАСПЕК”, Россия) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Исследования КМ методами оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

Для оценки энергии Урбаха E_u применяли подход, описанный в литературе (см., например, [8, 9]), заключающийся в проведении аппроксимации зависимости области фундаментального поглощения синтезированных КМ в соответствии с правилом Урбаха [10]. Энергию Урбаха E_u определяли в координатах $(\ln(\alpha) - h\nu)$ [11], используя экспоненциальную зависимость коэффициентов поглощения α от энергии фотона $h\nu$ [8, 12]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (3)$$

где α_0 – константа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭДС были исследованы КМ в зависимости от их состава (в присутствии или без иттрия) при одинаковых условиях синтеза и температурно-временных режимах их спекания (на примере термообработки при 650°С). На рис. 2 представлены концентрационные профили элементов по толщине образцов КМ и характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ. Следует отметить, что

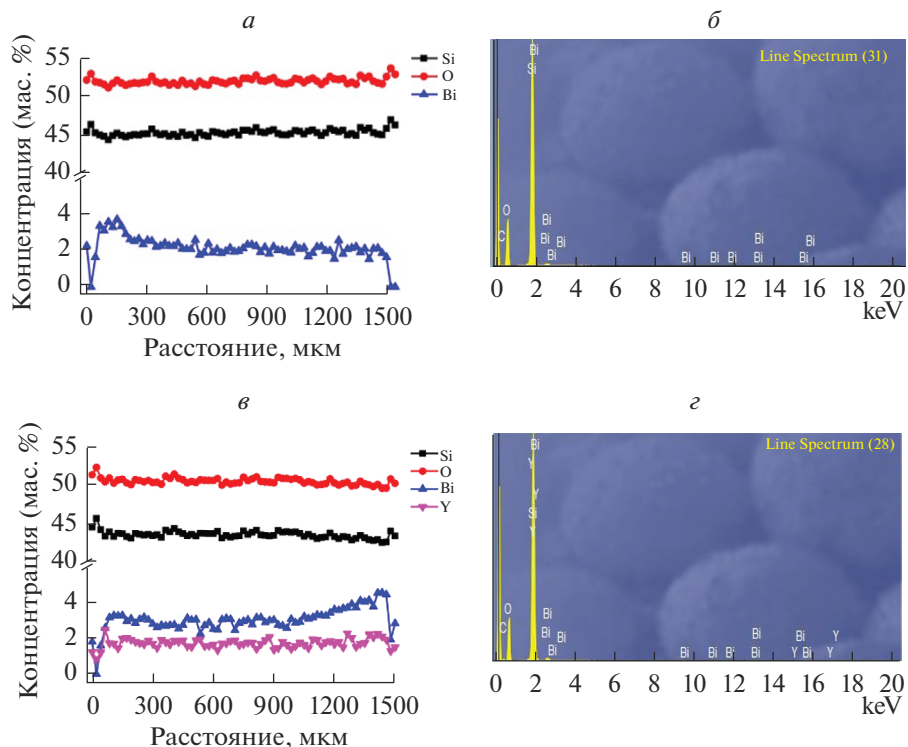


Рис. 2. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава (центральной части) образцов КМ при 650°C в течение 120 мин (по данным ЭДС). КМ без иттрия (*a*, *б*), КМ *Bi/Y* (*v*, *z*).

концентрация натрия, алюминия была нулевой, а бор и азот методом ЭДС не определяются. Из рис. 2*a* видно, что в пластине КМ без иттрия, содержащего 1.31 мас. % Bi_2O_3 , распределение кислорода и кремния практически равномерно по всей глубине образца, в отличие от висмута, концентрация которого в поверхностном слое пластины снижена до нуля. При введении иттрия в образцы КМ концентрационные профили основных элементов (Si, O) по толщине образцов не изменяются (рис. 2*v*). Висмут в образцах распределен также неравномерно по толщине образцов, а иттрий, напротив, достаточно равномерно, за исключением поверхностного слоя образцов (~100 мкм) (рис. 2*v*). На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ (рис. 2*б*, *z*) были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики висмута в интервале энергий ~1.5–3.2 кэВ, слабые и сильные пики иттрия – ~1.5–2.0 и ~15.0–17.0 кэВ. Схожие данные по положению пиков иттрия были обнаружены для Y_2O_3 при исследовании компози-тов оксид графена/оксид иттрия, полученных методом химического осаждения [13].

В табл. 1 представлены сводные данные элементного анализа образцов КМ по данным ЭДС. Указаны пределы обнаружения и средние значения концентраций элементов с указанием погрешности определения концентраций каждого элемента (в мас. %).

На рис. 3 представлены спектральные зависимости оптической плотности (диапазон 380–900 нм) КМ в зависимости от концентрации введенного иттрия (при одинаковом содержании висмута в КМ) и от температурно-временного режима спекания

Таблица 1. Элементный анализ образцов КМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы КМ	Пределы обнаружения, мас. % (среднее значение, мас. %)			
	Si	O	Bi	Y
КМ-650	44.29–46.81 (45.17 ± 0.29)	50.87–53.34 (51.71 ± 0.33)	0.00–3.72 (2.14 ± 0.33)	–
КМ-650 (Bi/Y)	42.60–45.72 (43.62 ± 0.24)	49.63–52.31 (50.52 ± 0.31)	0.00–4.56 (3.04 ± 0.27)	0.83–2.49 (1.73 ± 0.30)

КМ. Выявлены полосы, связанные с присутствием висмутовых активных центров в разной степени окисления.

Полосы поглощения при 395 нм (Bi/Y, 650°C) и 397 нм (10Bi/Y, 470°C) являются характерными для Bi^{3+} ионов (электронный переход $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$), Bi_5^{3+} поликатионов, димеров висмута и сферических коллоидных частиц висмута [14–17]. Появление дополнительной слабой полосы при 440 нм (Bi/Y, 870°C) может быть связано с формированием Bi_5^{3+} поликатионов и Bi^+ ионов с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ [15, 18]. С повышением температуры тепловой обработки КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y происходит смещение полос поглощения от 470 до 490 нм, которые характерны для Bi^{2+} ионов с электронным переходом $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$ и Bi^+ ионов с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ [18–20]. Положение полос остается неизменным с повышением концентрации иттрия. Полосы при 470 и 473 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 470, 650°C) могут быть связаны с димерами висмута и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$), а при 487 и 490 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 870°C) – с Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) [17, 20, 21]. Наблюдаемые полосы при 560–564 нм (электронный переход $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(1)$) возможно связаны с поглощением изолированных Bi^{2+} центров [19]. Слабая полоса при 515 нм (КМ 10Bi/Y; при 650 °C) может быть связана с Bi^+ ионами (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$), с Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) и с формированием Bi_5^{3+} поликатионов [15, 22, 23]. Полосы при 690–694 нм возможно относятся к Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_2$) [20, 22]. Полосы при 737 и 740 нм могут быть связаны с Bi_5^{3+} поликатионами, димерами висмута и Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) [15, 17, 24]. Полоса при 662 нм (КМ 10Bi/Y; при 470°C) может относиться к Bi^+ ионам [15]. Наличие полос при 530 и 535 нм возможно связано с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$, а при 598 и 637 нм с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$, которые являются характерными для Bi^+ ионов [23].

Полосы поглощения при 662 нм (~1.87 eV), 530 нм (~2.34 eV), 535 нм (~2.32 eV) могут быть связаны с кислородом и его вакансиями в Y_2O_3 [25]. Полосы при 480 и 482 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 50°C) могут быть связаны с F^- центрами в $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [26, 27].

Из рис. 3 видно, что с ростом концентрации оксида иттрия в КМ (при одинаковом содержании висмута в композитах Bi/Y и 10Bi/Y) при низких температурах тепловой обработки КМ ($\leq 470^\circ\text{C}$) происходит исчезновение полос или снижение интенсивно-

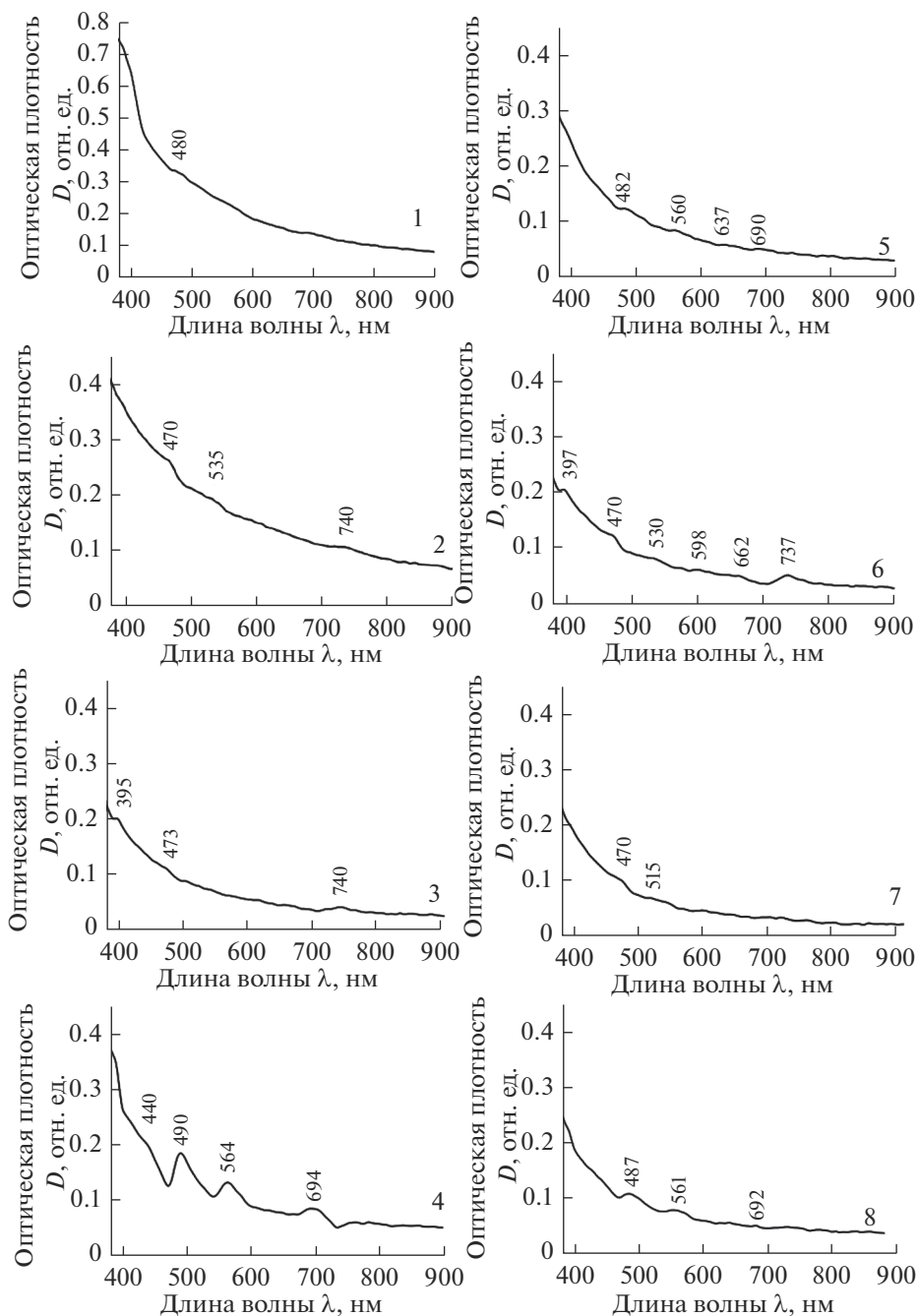


Рис. 3. Спектры оптической плотности синтезированных композиционных материалов в зависимости от температуры их тепловой обработки и состава: КМ Bi/Y (1–4), КМ 10Bi/Y (5–8). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1, 5); при 470°C в течение 60 мин (2, 6); при 650°C в течение 120 мин (3, 7); при 870°C в течение 15 мин (4, 8).

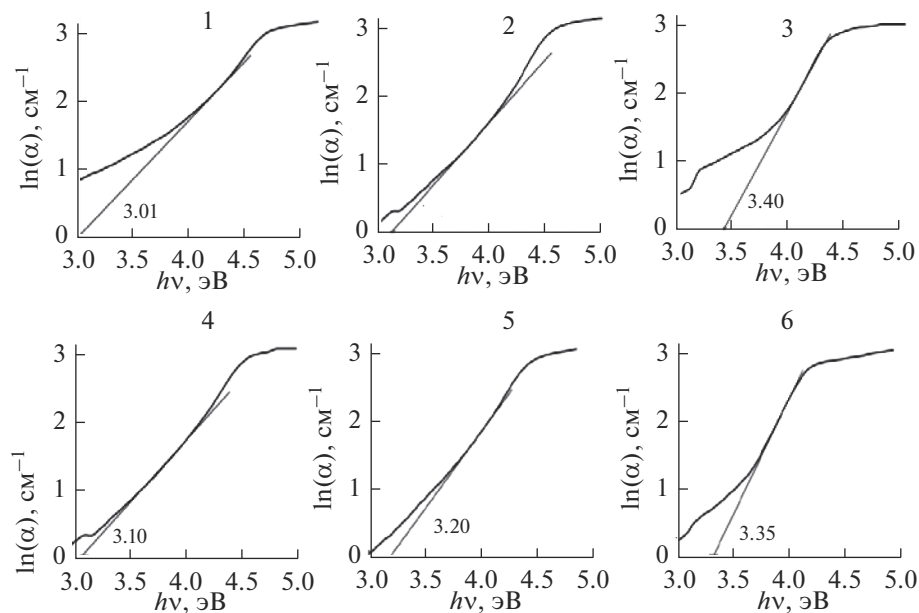


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента поглощения от энергии фотона для КМ с разным соотношением Bi/Y: КМ Bi/Y (1–3), КМ 10Bi/Y (4–6). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 470°С в течение 60 мин (1, 4); при 650°С в течение 120 мин (2, 5); при 870°С в течение 15 мин (3, 6).

сти полос поглощения, связанных с ионами висмута в разных степенях окисления (Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^{+}).

На рис. 4 представлены энергетические кривые изменения логарифма коэффициента поглощения синтезированных КМ в зависимости от их состава и тепловой обработки.

Видно, что с ростом температуры тепловой обработки (от 470 до 870°С) КМ происходит увеличение энергии Урбаха E_u от 3.01 до 3.40 эВ для КМ Bi/Y и от 3.10 до 3.35 эВ для КМ 10Bi/Y соответственно. Следует отметить, что с увеличением концентрации оксида иттрия в композитах наблюдается незначительное увеличение энергии Урбаха у КМ, термообработанных при 470 и 650°С, а у КМ, подвергнутых тепловой обработке при 870°С, напротив, наблюдается небольшое снижение E_u .

На рис. 5–8 представлены ИК спектры пропускания КМ, активированных ионами иттрия, в зависимости от их состава (КМ Bi/Y, КМ 10Bi/Y) и температуры тепловой обработки (50–870°С) в разных спектральных областях (11000–9000) и (9000–4000) см^{-1} .

На рис. 5 и 6 приведены результаты в области частот 9000–4000 см^{-1} . Видно, что у большинства образцов КМ обнаружены полосы при 7332–7320, 7161–7072, 6893–6859, 5631–5555, 5279–5237, 4533–4508 см^{-1} . Полосы в области 7332–7320 и 7161–7072 см^{-1} связаны с обертоном валентного колебания свободных ОН групп $2\nu(\text{OH})$ и Si–ОН групп $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ [28, 29]. Полосы при 6893–6859 см^{-1} относятся к поглощению гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [28, 29]. Полосы при 5631–5555 см^{-1} могут быть связаны с сочетанием деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29].

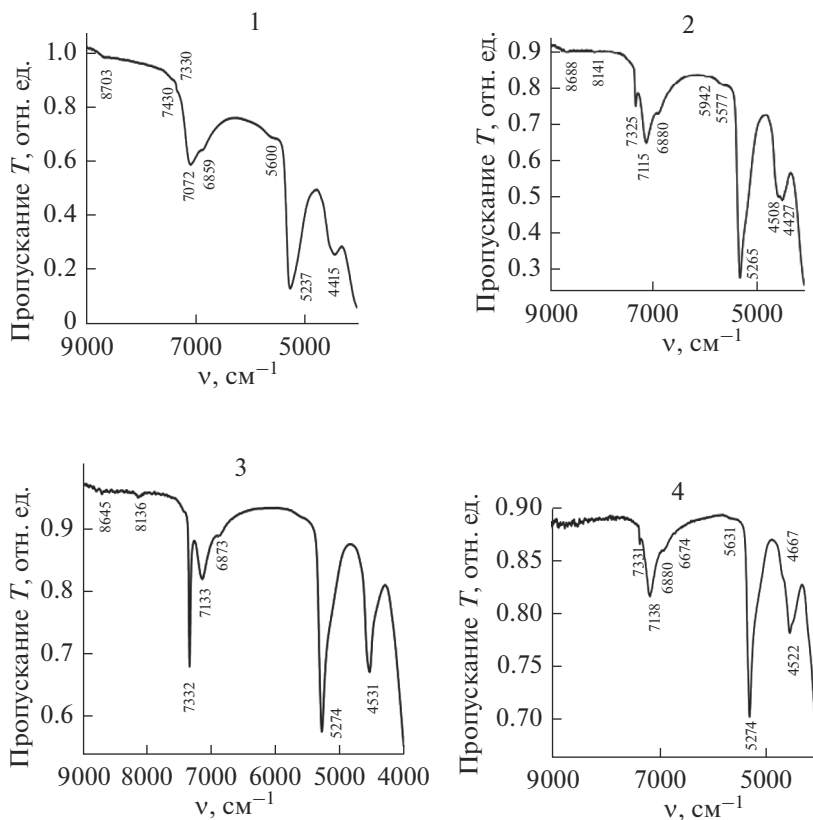


Рис. 5. ИК-спектры пропускания (9000–4000 см⁻¹) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

Составные полосы поглощения при 5279–5237 см⁻¹ приписывают сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H₂O и гидроксильных групп ($\delta + \nu$) OH [28, 29]. Полосы поглощения при 4533–4508 см⁻¹ возможно связаны с валентными колебаниями OH ν (OH) и Na–OH групп ν (Na–OH), с деформационными колебаниями Si–OH групп δ (Si–OH) [28–30].

У КМ Bi/Y (при 50, 470, 650°C) и КМ 10Bi/Y (при 50 и 470°C) обнаружены слабые полосы поглощения при 8706–8645 см⁻¹ (~1149–1157 нм), которые могут быть обусловлены сочетанием обертонов валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + 2\nu_1$) OH [31]. Составные полосы при 8141–8103 см⁻¹ (~1228–1234 нм) (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 470 и 650°C) могут быть связаны с сочетанием первого обертона валентных колебаний свободных OH групп на поверхности пористого стекла и валентных колебаний Si–O и связей $2\nu(\text{OH}_{\text{CB}}) + \nu$ (Si–O), а также с сочетанием валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + \nu_1$) OH [31, 32]. Полосы при 7450 см⁻¹ (~1342 нм) и 7430 см⁻¹ (~1346 нм), наблюдаемые у высушенных КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 50°C, скорее всего, относятся к обертонам валентного колебания OH групп ($2\nu_3$) OH [31].

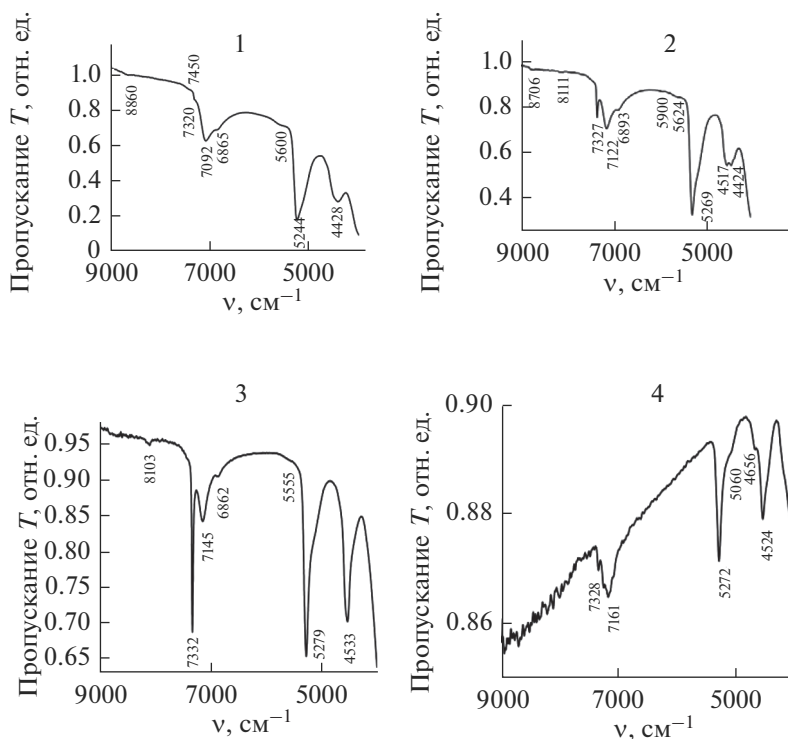


Рис. 6. ИК-спектры пропускания ($9000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) КМ 10Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 870°C наблюдаются полосы при 6674, 4667 и 5060, 4656 см^{-1} соответственно. Полоса при 6674 см^{-1} ($\sim 1498\text{ нм}$) может быть связана с обертоном ассиметричных валентных колебаний OH групп $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ [33]. Полоса при 5060 см^{-1} может быть приписана сочетанию валентных и деформационных колебаний воды ($\delta + \nu$) (H_2O) [27]. Полосы при 4667 и 4656 см^{-1} возможно относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп $\nu(\text{OH})$, Si–O–Si связей $\nu_3(\text{Si–O–Si})$, $\text{B}^{\text{III}}\text{–OH}$ групп, где бор находится в тройной координации [28, 34].

У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 470°C наблюдаются полосы при 5942 см^{-1} ($\sim 1683\text{ нм}$) и 5900 см^{-1} ($\sim 1695\text{ нм}$) соответственно, которые могут относиться к поглощению Bi^+ ионов [35]. У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 50 и 470°C обнаружены полосы в области 4428–4415 см^{-1} ($\sim 2258\text{--}2265\text{ нм}$), которые, возможно, связаны с деформационными колебаниями Si–OH групп ($\delta(\text{Si–OH})$), валентными колебаниями OH групп ($\nu(\text{OH})$), и возможно с поглощением Bi^+ ионов (переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) и димеров висмута Bi_2^+ [28, 35, 36].

В другом диапазоне частот 11000–9000 см^{-1} (рис. 7 и 8) у большинства образцов КМ обнаружены полосы в областях 10753–10739 см^{-1} ($\sim 930\text{--}931\text{ нм}$), 10563–10547 см^{-1} ($\sim 947\text{--}948\text{ нм}$) и 10484–10437 см^{-1} ($\sim 954\text{--}958\text{ нм}$), которые могут быть приписаны ко второму обертону валентных колебаний свободных групп OH, к поглощению Bi^+

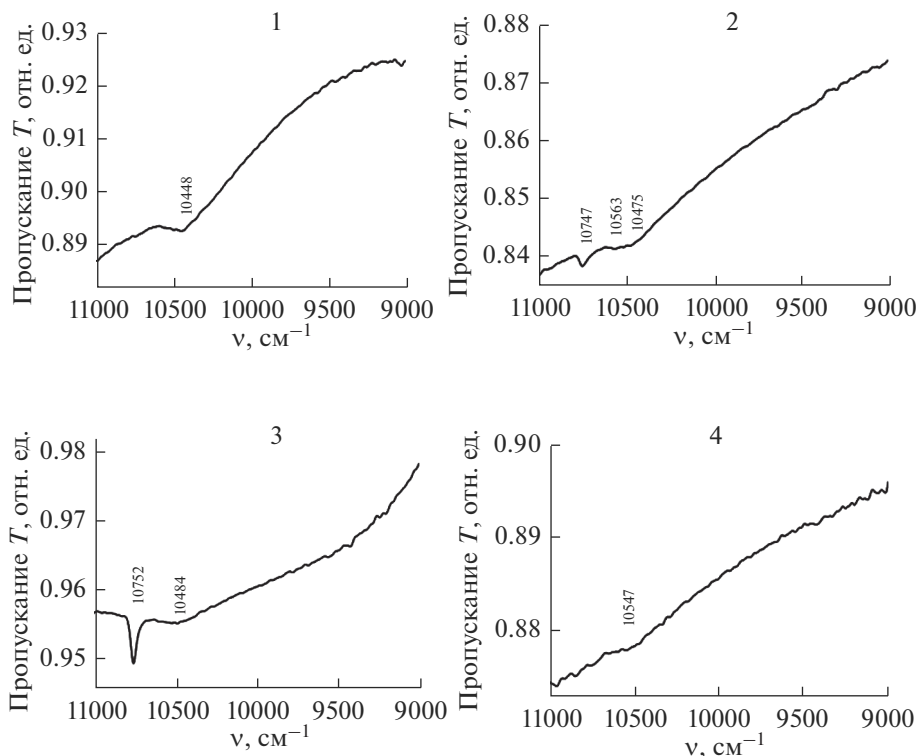


Рис. 7. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

ионов (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}(1)$) [24, 31, 32, 36]. В спектре КМ 10Bi/Y , термообработанного при 870°C , наблюдается перегиб при 9655 см^{-1} ($\sim 1036\text{ нм}$), который может относиться к поглощению Bi^+ ионов (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}(1)$) [24, 31, 32, 36]. Полосы при $10484\text{--}10475$ (термообработка при $470\text{--}870^\circ\text{C}$) и 9655 см^{-1} (при 870°C) могут быть связаны с колебанием решетки в Y_2O_3 [37].

Следует отметить, что изменение температурно-временного режима тепловой обработки КМ приводит к изменению их спектральных свойств. Это проявляется в исчезновении или смещении полос, ответственных за поглощение гидроксильных групп и колебания воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол с соотношением нитратов Bi и Y в растворе, равным $1 : 1$ и $10 : 1$. Композиционные материалы подвергнуты тепловой обработке при температуре, изменяющейся в интервале от 50 до 870°C .

Проведено исследование спектрально-оптических свойств композитов методами оптической и ближней инфракрасной спектроскопии в зависимости от соотношения

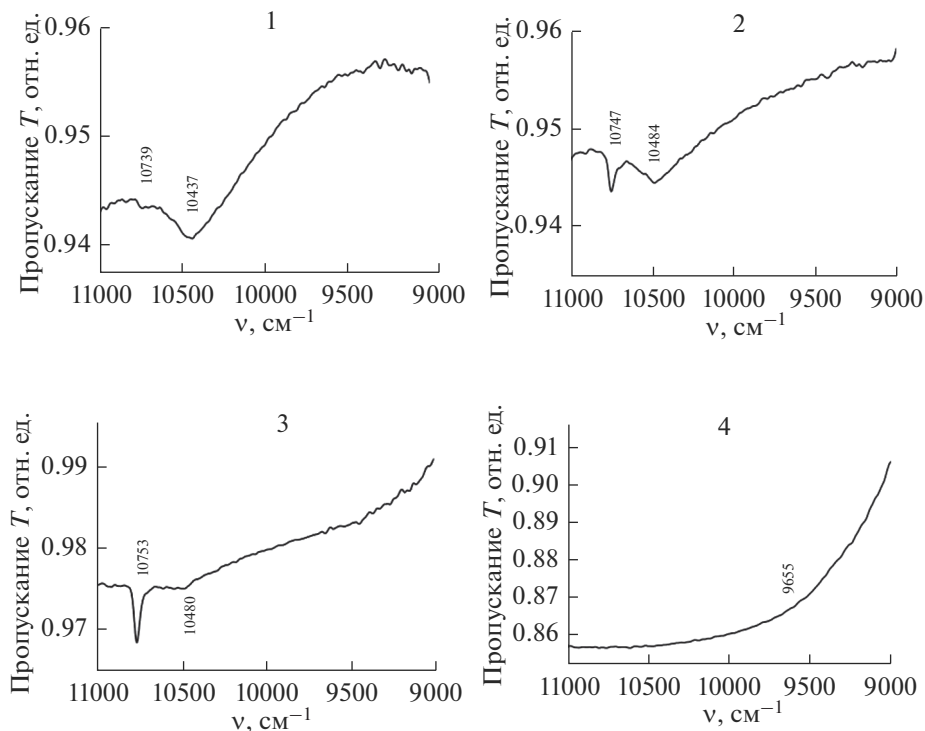


Рис. 8. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$) КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

содержания введенного висмута и иттрия и температурно-временных режимов тепловой обработки композитов.

Установлено, что висмут в синтезированных композитах находится в разных формах в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Тепловая обработка КМ приводит к формированию Bi^{2+} и Bi^+ ионов, а в случае низкотемпературной обработки ($\leq 470^\circ\text{C}$) и Bi_5^{3+} поликатионов, димеров висмута Bi_2^+ . На спектрах большинства синтезированных композитов, включая образцы с высокотемпературной обработкой (870°C) помимо полос, связанных с поглощением Bi^+ ионов, наблюдаются полосы, обусловленные присутствием Bi^0 . Обнаружены полосы, которые могут быть связаны с кислородными вакансиями в Y_2O_3 (при 470°C) и с колебанием решетки в Y_2O_3 (при $470\text{--}870^\circ\text{C}$).

Показано, что с ростом температуры тепловой обработки (от 470 до 870°C) КМ происходит увеличение энергии Урбаха E_u от 3.01 до 3.40 эВ для КМ Bi/Y и от 3.10 до 3.35 эВ для КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ соответственно. Установлено, что повышение концентрации иттрия в композитах приводит к незначительному увеличению энергии Урбаха у КМ при 870°C (от 3.35 до 3.40 эВ). Напротив, при 470 и 650°C у серий КМ Bi/Y по сравнению с КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ наблюдается небольшое снижение E_u .

Отмечено, что изменение концентрации иттрия в КМ (при прочих равных условиях) приводит к исчезновению либо появлению полос в диапазоне при $395\text{--}740$ нм,

связанных висмутом, который находится в различных формах (сферические коллоидные частицы висмута, Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ ионы; Bi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута, а также появлению полосы при 662 нм (кислород и его вакансии в Y_2O_3).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что висмут в композитах КМ Bi/Y (на примере термообработки при 650°C) распределен неравномерно по толщине образцов, а иттрий, напротив, достаточно равномерно, за исключением поверхностного слоя образцов.

Авторы признательны А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композитов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes M.A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional optimization of bismuth-doped yttria–alumina–silica glass // *Optical Materials*. 2009. V. 32. P. 368–373.
2. Sadddek Y.B., Aly K., Abbady Gh., Afify N., Shaaban KH. S., Dahshan A. Optical and structural evaluation of bismuth alumina-borate glasses doped with different amounts of (Y_2O_3) // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 454. P. 13–18.
3. Shaaban M.H., Ali A.A. Density, Electrical and Optical Properties of Yttrium-Containing Tellurium Bismuth Borate Glasses // *J. Electronic Materials*. 2014. V. 43. P. 4023–4032.
4. Shaaban Kh.S., Al-Baradi A.M., Wahab E.A.A. The Impact of Y_2O_3 on Physical and Optical Characteristics, Polarizability, Optical Basicity, and Dispersion Parameters of B_2O_3 – SiO_2 – Bi_2O_3 – TiO_2 Glasses // *Silicon*. 2022. V. 14. P. 5057–5065.
5. Dai N., Wang Y., Xu B., Yang L., Luan H., Li J. Effect of yttrium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth-doped silicate glasses // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 5. P. 418–421.
6. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N., Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
7. Патент 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.
8. Kaur G., Kumar M., Arora A., Pandey O.P., Singh K. Influence of Y_2O_3 on structural and optical properties of SiO_2 – BaO – ZnO – $x\text{B}_2\text{O}_3$ – $(10-x)\text{Y}_2\text{O}_3$ glasses and glass ceramics // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 858–863.
9. Федюнин Ф.Д., Снасский Д.А. Правило Урбаха и оценка ширины запрещенной зоны в молибдатах // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62. № 8. С. 1179–1186. [Fedyunin F.D., Spassky D.A. Urbach Rule and Estimation of the Energy Gap width in Molybdates // *Physics of the Solid State*. 2020. V. 62. № 8. P. 1325–1332].
10. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Physical Review J. Archive*. 1953. V. 92. № 5. P. 1324–1324.
11. Wood D.L., Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors // *Physical Review B*. 1972. V. 5. № 8. P. 3144–3151.
12. Mergen O.B., Arda E. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods // *Synthetic Metals*. 2020. V. 269. P. 116539/1–116539/9.
13. Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J. Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific J. Chemical Engineering*. 2021. V. 16. № 2, article e2598. P. 1–12.
14. Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H. Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of $\text{Bi}:\text{CsI}$ crystals // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. № 3. P. 400–406.
15. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials(II). Subvalent monocation Bi^{2+} and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 7. P. 7212–7220.
16. Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н. Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.

17. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses // *Optics Letters*. 2008. V. 33. № 13. P. 1488–1490.
18. Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J. Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
19. Hamstra M.A., Folkerts H.F., Blasse G. Red Bismuth Emission in Alkaline-earth-metal Sulfates // *J. Mater. Chem.* 1994. V. 4. № 8. P. 1349–1350.
20. Li X., Cao J., Wang L., Peng M. Predictable tendency of Bi NIR emission in Bi-doped magnesium aluminosilicate laser glasses // *J. American Ceramic Society*. 2018. V. 101. P. 1159–1168.
21. Zhang J., Han L., Guan Z., Jia B., Peng Z., Guan X., Yan B., Peng G.-D., Lu P. Electronic and Luminescence Characteristics of Interstitial Bi^o Atom in Bismuth-Doped Silica Optical Fiber // *J. Luminescence*. 2019. V. 207. P. 346–350.
22. Xu Z., Yan J., Xu C., Zhang H., Chen G., Liu X., Qiu J. Effect of SiO₂ on optical properties of bismuth-doped B₂O₃–GeO₂–SiO₂ glasses // *Applied Physics B*. 2018. V. 124, article 178. P. 1–7.
23. Sun H.-T., Hosokawa A., Miwa Y., Shimaoka F., Fujii M., Mizuhata M., Hayashi S., Deki S. Strong Ultra-Broadband Near-Infrared Photoluminescence from Bismuth-Embedded Zeolites and Their Derivatives // *Advanced Materials*. 2009. V. 21. P. 3694–3698.
24. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21, article 285106. P. 1–6.
25. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Chundong L., Utebekov T.A. Absorption Band of Y₂O₃ Micro- and Nanopowders Induced by Proton and Electron Bombardment // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. V. 11. № 4. P. 827–831.
26. Pujats A., Springis M. The F-type centres in YAG crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2001. V. 155. P. 65–69.
27. Зоренко Ю.В., Волошиновский А.С., Констанкевич И.В. Люминесценция F⁺ и F-центров в YAlO₃ // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т. 96. № 4. С. 591–596. [Zorenko Yu.V., Voloshinovskiy A.S., Konstantkevich I.V. Luminescence of F⁺ and F Centers in YAlO₃ // *Optics and Spectroscopy*. 2004. V. 96. № 4. P. 532–537].
28. Gavrilko T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T. Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. № 1. P. 23–32.
29. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.
30. Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. № 7–8. P. 823–834.
31. Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 203. P. 19–26.
32. Никитин В.А., Сидоров А.Н., Карякин А.В. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения // *Журн. физической химии*. 1956. Т. 30. Вып. 1. С. 117–128.
33. Klopogge J.T., Schuiling R.D., Ding Z., Hickey L., Wharton D., Frost R.L. Vibrational spectroscopic study of syngenite formed during the treatment of liquid manure with sulphuric acid // *Vibrational Spectroscopy*. 2002. V. 28. P. 209–221.
34. Bauer U., Behrens H., Fechtelkord M., Reinsch S., Deubener J. Water- and boron speciation in hydrous soda-lime-borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 423–424. P. 58–67.
35. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 8. P. 9324–9332.
36. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M. Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals // *Optics Letters*. 2013. V. 38. № 16. P. 2965–2968.
37. Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // *Japanese J. Applied Physics*. 1968. V. 7. № 4. P. 404–408.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФАТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТУЛИЯ И ПАРОЙ ТУЛИЙ/ИТТЕРБИЙ

© 2022 г. Н. К. Кузьменко^{1, *}, Е. В. Колобкова^{1, 2, **}

¹Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

²Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический Университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: nataliakuz01@yandex.ru

**e-mail: kolobok106@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств фторфосфатных стекол, легированных ионами тулия и парой тулий/иттербий. Проведенный ДСК анализ показал, что увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к увеличению кристаллизационной устойчивости стекол. Измерение и анализ спектров люминесценции в инфракрасной области спектра, а также изучение переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия показали, что увеличение концентрации ионов тулия приводит к эффективному заселению верхнего лазерного уровня за счет процесса кросс-релаксации. При активации стекла парой тулий/иттербий наблюдается эффективный перенос энергии от ионов иттербия к ионам тулия при концентрациях фторида тулия выше 0.5 мол. %, что также приводит к заселению верхнего лазерного уровня и увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне длин волн 1700–1800 нм.

Ключевые слова: фторфосфатное стекло, тулий, иттербий, кросс-релаксация

DOI: 10.31857/S0132665122100080

ВВЕДЕНИЕ

Основными преимуществами иона тулия для создания на его основе лазеров и усилителей для средней ИК области являются широкая полоса излучения с максимумом на 1.8 мкм, интенсивная полоса поглощения около 808 нм, что совпадает с длиной волны излучения коммерчески доступного лазерного диода, а также в средах, активированных тулием наблюдается эффект кросс-релаксации, позволяющий создать высокую населенность на верхнем лазерном уровне 3F_4 тулия. Широкая полоса излучения на 1800 нм позволяет создать на основе материала, легированного тулием, перестраиваемый лазер, работающий в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне, или лазер с ультракороткими импульсами. Тулиевые лазеры могут излучать и в видимой области благодаря процессу апконверсии. Также на стекле, легированном ионами Tm^{3+} может

Таблица 1. Составы стекол серии 1, мол. %

Образец	Ba(PO ₃) ₂	AlF ₃	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	TmF ₃
Tm0.1	5	39	10	18.5	18.5	10	0.1
Tm0.5	5	39	10	18.5	18.5	9.5	0.5
Tm1.0	5	39	10	18.5	18.5	9.0	1.0
Tm2.0	5	39	10	18.5	18.5	8.0	2.0
Tm3.0	5	39	10	18.5	18.5	7.0	3.0

Таблица 2. Составы стекол серии 2, мол. %

Образец	Ba(PO ₃) ₂	AlF ₃	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	TmF ₃	YbF ₃
Tm0.01Yb5	5	39	10	18.5	18.5	5	0.01	5
Tm0.1Yb5	5	39	10	18.5	18.5	5	0.1	5
Tm0.5Yb5	5	39	10	18.5	18.5	4.5	0.5	5
Tm1.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	4	1.0	5
Tm2.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	3	2.0	5
Tm3.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	2	3.0	5

быть создан волоконный лазер для генерации суперконтинуума. Однако различные безызлучательные процессы могут уменьшить заселенность верхнего лазерного уровня, что может привести к невозможности получения инверсии населенности, или к сильному увеличению порога лазерной генерации. Исследованию спектрально-люминесцентных свойств ионов тулия в различных матрицах посвящено большое число работ [1–5]. Были рассмотрены телуритные, германатные и фторидные стекла. Однако, все перечисленные стекла имели ряд недостатков – токсичность, дороговизну или низкие физико-химические свойства. Среди перечисленных наиболее перспективны фторидные стекла. Однако они имеют высокую склонность к кристаллизации. В наших предыдущих работах по изучению спектрально-люминесцентных характеристик других РЗ ионов [6–9] было показано, что введение малых концентраций фосфатов во фторидное стекло приводит к радикальному уменьшению склонности к кристаллизации при сохранении спектроскопических свойств.

Представленная работа посвящена изучению спектрально-люминесцентных характеристик фтороалюминатных стекол с малым содержанием фосфатов, активированных ионами тулия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов проводился при температуре 1050°C в течение 30 мин в закрытых стеклоуглеродных тиглях. Для предотвращения горения тигля синтез проводился в аргоновой среде. После извлечения тиглей с расплавом из печи производилась отливка стекла. Далее полученные образцы были помещены в муфельную печь при температуре 450°C, после чего нагрев печи отключался и стекла остывали до комнатной температуры. Все реактивы, используемые в синтезе были качества “х. ч.” или “ос. ч.”. В исследуемых составах происходит эквимольная замена BaF₂ на TmF₃. Во второй серии стекол добавляется YbF₃ с постоянной концентрацией 5 мол. %. В табл. 1 и 2 представлены составы исследуемых стекол.

Концентрации частиц тулия варьируются в пределах от 2×10^{19} до 6.2×10^{20} ион/см³ для первой серии и от 2.05×10^{18} до 6.2×10^{20} ион/см³ для второй серии. Для определе-

ния температур стеклования и кристаллизации был проведен дифференциально-термический анализ. Измерения проводились на дифференциально-сканирующем колориметре для максимальной и минимальной концентраций ионов тулия в обеих сериях исследуемых стекол в температурном диапазоне 20–700°C, скорость измерения 10 К/мин. Спектры люминесценции были измерены с помощью специально собранной экспериментальной установки. Для образцов первой серии для измерения спектров в ИК диапазоне в качестве источника возбуждения был использован полупроводниковый лазер с длиной волны 808 нм. Измерения образцов второй серии в ИК области проводились с использованием лазера на 808 нм, а также лазера с длиной волны 915 нм – для возбуждения через иттербий. В качестве приемников излучения для измерений выступали InGaAs-детектор и PbSe приемник. Все полученные спектры были исправлены на кривую чувствительности детекторов. Кривая чувствительности была прописана с помощью вольфрамовой лампы с цветовой температурой 2800 К. Спектры измерялись в диапазоне 700–2300 нм для возбуждения через тулий и в диапазоне 930–2300 нм для возбуждения через иттербий. Все спектры и времена жизни измерялись на стеклах, перетертых в порошок для устранения эффекта реабсорбции, который приводит к искажению формы спектров и затягиванию кинетических зависимостей люминесценции. Для измерения времени жизни в качестве источника возбуждения использовалась третья гармоника неодимового лазера 355 нм. Приемник излучения – InGaAs-детектор. Времена жизни люминесценции были измерены для уровня 3F_4 тулия в первой серии и для уровня 3F_4 тулия и уровня $^2F_{5/2}$ иттербия во второй серии, соответствующие длины волн регистрации – 1658 нм для первой серии стекол и 1658 и 1040 нм для второй серии. Для измерения использовался цифровой осциллограф. Все полученные данные обрабатывались в математическом пакете Origin-Pro 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДСК анализ. В ходе работы были измерены кривые ДСК для определения температур стеклования и температуры начала кристаллизации. На рис. 1 представлены полученные зависимости для стекол с наименьшей и наибольшей концентрацией ионов тулия в серии 1.

Согласно ДСК анализу, температура стеклования T_g для концентрации 0.1 мол. % TmF_3 составила 432°C, а для 3 мол. % TmF_3 эта температура увеличилась до 452°C. Разница температур начала пика кристаллизации и стеклования определяет температурный диапазон $\Delta T = T_x - T_g$, в котором может производиться вытяжка оптического волокна. Для стекол первой серии $\Delta T = 550 - 432 = 118^\circ C$ для 0.1 мол. % и $\Delta T = 600 - 452 = 148^\circ C$ для 3 мол. %. Увеличение T_g и ΔT связано с замещением фторида бария на фторид РЗИ. Для стекол серии 2 температура стеклования изменяется от 432 до 442°C. При этом происходит и уменьшение температуры начала пика кристаллизации от 600°C для 0.1 мол. % до 590°C для 3 мол. %. ΔT для этих систем составило 168 и 148°C соответственно. Совместно легированные стекла показывают большую термическую стабильность. По данным [10] при ΔT больше 120°C возможна вытяжка волокна. Стекла обеих серий удовлетворяют этому условию.

Люминесценция. Для исследуемых образцов были измерены спектры люминесценции в инфракрасном диапазоне. На рис. 2а представлены спектры для образцов серии 1 при возбуждении на $\lambda = 808$ нм. Из спектров видно, что при увеличении концентрации ионов тулия происходит увеличение интенсивности полосы, соответствующей переходу $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, относительно полосы, соответствующей переходу $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$. Это связано с процессом кросс-релаксации, упрощенная схема которого представлена на рис. 2б.

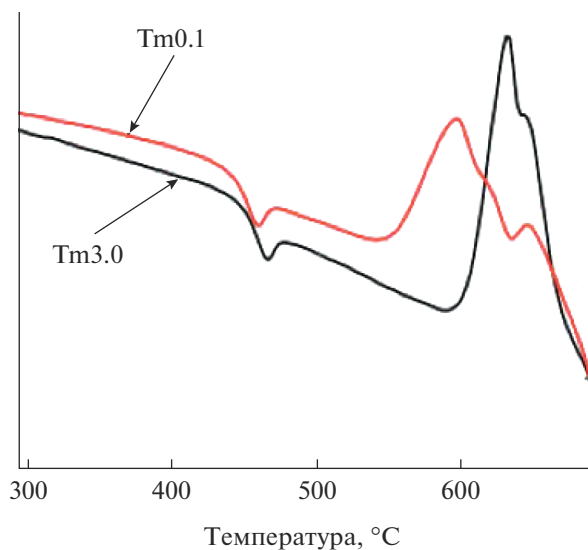


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов серии 1.

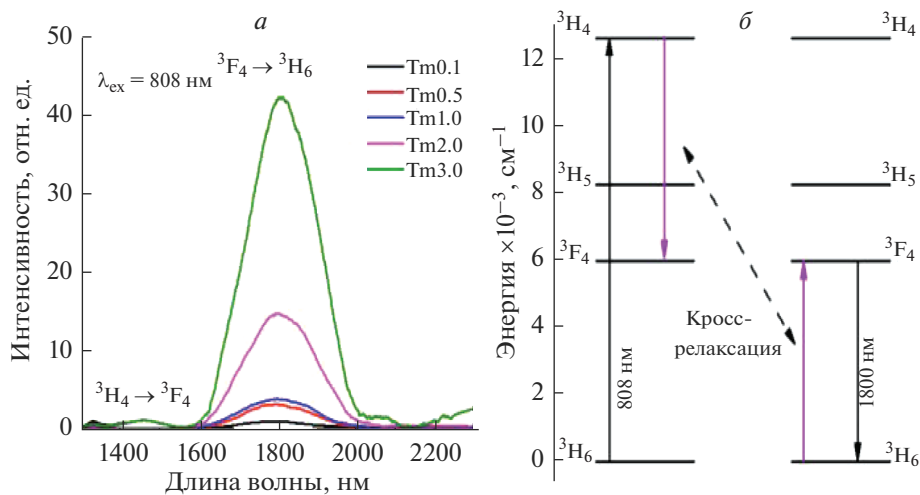
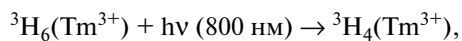


Рис. 2. Спектры люминесценции серии 1 в зависимости от концентрации тулия в диапазоне длин волн 1300–2300 нм (а), схема процесса кросс-релаксации в ионах тулия (б).

Кросс-релаксация – разновидность безызлучательной передачи энергии между двумя ионами, при которой один ион находится в основном состоянии, а другой в возбужденном, и в результате передачи энергии оба иона оказываются в возбужденном состоянии с энергией, находящейся примерно посередине между энергиями изначальных состояний ионов. Коротко этот процесс можно записать следующим образом:



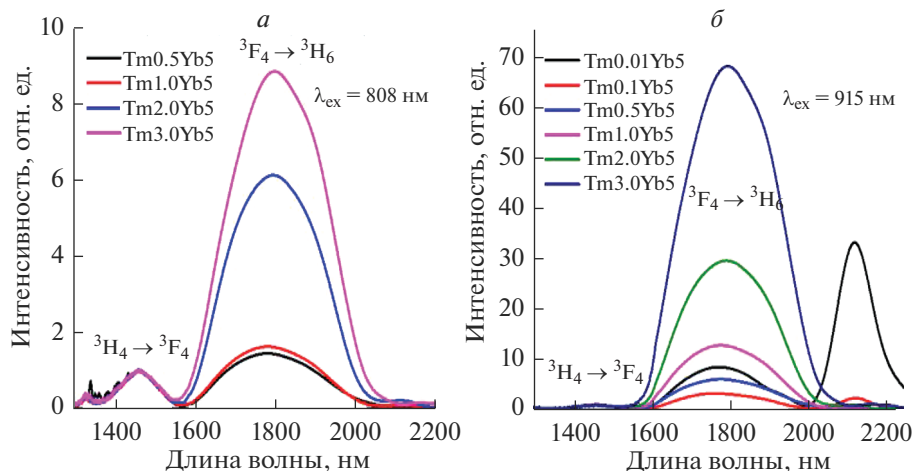
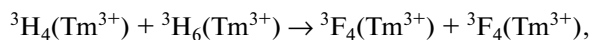


Рис. 3. Спектры люминесценции серии 2 ($\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) в зависимости от концентрации ионов тулия при длине волны возбуждения 808 нм (а) и 915 нм (б).



Для стекол с совместным легированием $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ были измерены спектры люминесценции с возбуждением через тулий (808 нм) и через иттербий (915 нм) при различных концентрациях тулия. Полученные спектры представлены на рис. 3а, б.

Из рис. 3 видно, что для серии стекло 2 также наблюдается рост интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 1800$ нм относительно полосы $\lambda_{\text{макс}} = 1460$ нм при увеличении концентрации тулия. При возбуждении на длине волны 808 нм появляется дополнительный механизм расселения уровня ${}^3\text{H}_4$ с помощью переноса на уровень ${}^2\text{F}_{5/2}$ иона иттербия. Процессы заселения уровней при возбуждении системы через ионы иттербия представлены на рис. 4.

При возбуждении системы через иттербий происходит перенос энергии на уровень ${}^3\text{H}_5$ иона тулия, после чего происходит безызлучательная релаксация на уровень ${}^3\text{F}_4$, дальнейшее забрасывание возбуждения на уровень ${}^3\text{F}_2, 3$, релаксация до уровня ${}^3\text{H}_4$ и попадание на уровень ${}^1\text{G}_4$. Часть ионов, которые оказались в состоянии ${}^3\text{H}_4$ участвует в процессе кросс-релаксации. Наблюдаемый эффект апконверсии приводит к заселению уровня ${}^3\text{F}_4$ посредством излучения на длине волны 650 нм.

На рис. 5а представлены спектры люминесценции длинноволнового края полосы ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ионов иттербия в зависимости от концентрации ионов тулия при нормировке на максимум пика на длине волне около 1800 нм. Из графика видно, что при увеличении концентрации ионов тулия происходит уменьшение интенсивности полосы иттербия, что подтверждает наличие процесса переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия. Резкое падение наблюдается при увеличении концентрации от 0.1 мол. % Tm^{3+} до 0.5% Tm^{3+} . По формуле (2) были рассчитаны значения эффективности переноса энергии для различных концентраций ионов тулия.

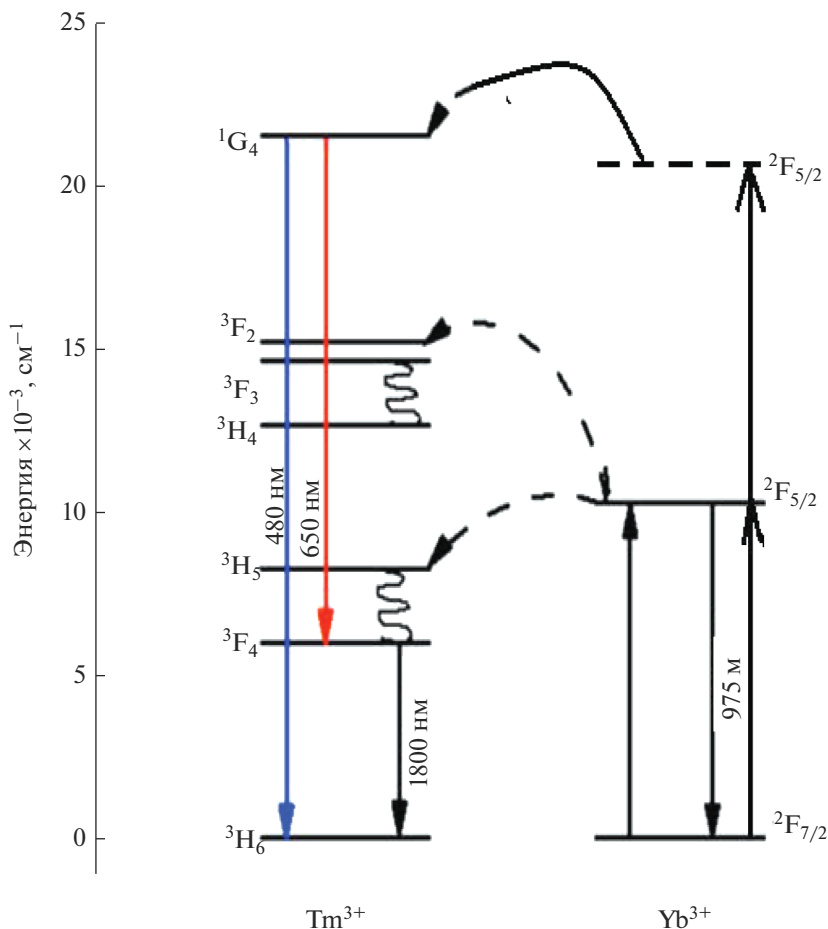


Рис. 4. Процесс передачи энергии от ионов иттербия к ионам тулия.

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{(\text{Yb} + \text{Tm})}}{\tau_{\text{Yb}}}, \quad (2)$$

где $\tau_{(\text{Yb} + \text{Tm})}$ — время жизни иттербия в стекле с тулием, τ_{Yb} — время жизни иттербия при отсутствии тулия.

На рис. 5б представлены полученные зависимости времени жизни ионов иттербия и эффективности переноса от концентрации ионов тулия. Время жизни уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ иона иттербия в стекле без тулия составило около 1.6 мс. При концентрации фторида тулия в 3 мол. % эффективность переноса составила 94%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования были синтезированы две серии фторфосфатных стекол с малым содержанием фосфатов — первая активирована ионами тулия, вторая — ионами тулия и иттербия. Было проведено исследования влияния концентрации ионов тулия на физико-химические, спектрально-люминесцентные свойства стекла.

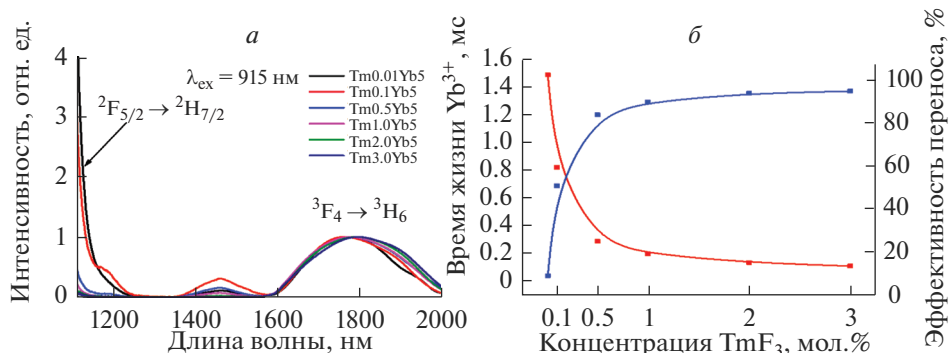


Рис. 5. Изменение интенсивности полосы $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ иттербия при увеличении концентрации тулия (а) и зависимость времени жизни иттербия и эффективности переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия от концентрации тулия (б).

Показано, что увеличение концентрации ионов тулия приводит к увеличению температур стеклования и устойчивости к кристаллизации стекол, что имеет важное значение для вытяжки оптического волокна.

Увеличение концентрации ионов тулия влечет за собой увеличение вероятности процесса кросс-релаксации, что в свою очередь приводит к увеличению заселенности возбужденного лазерного уровня $3F_4$ иона тулия. Совместная активация с ионами иттербия приводит к эффективному переносу энергии от ионов доноров (иттербия) к ионам акцепторов (тулия). При концентрации тулия 1.0–3.0 мол. % TmF₃ эффективность переноса энергии достигает 90–94%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-13-00343.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li M., Bai G., Guo Y., Hu L., Zhang J. Investigation on Tm³⁺-doped silicate glass for 1.8 μ m emission // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 1830–1835.
2. Balda R., Lacha L.M., Fernández J., Fernández-Navarro J.M. Optical spectroscopy of Tm³⁺ ions in GeO₂–PbO–Nb₂O₅ glasses // Optical Materials. 2005. V. 27. P. 1771–1775.
3. Yang Z., Luo T., Jiang S., Geng J., Lucas P. Single-mode low-loss optical fibers for long-wave infrared transmission // Optics Letters. 2010. V. 35. P. 3360–3362.
4. Doualan J.L., Girard S., Haquin H., Adam J.L., Montagne J. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 μ m // Optical Materials. 2003. V. 24. P. 563–574.
5. Jackson S.D. The spectroscopic and energy transfer characteristics of the rare earth ions used for silicate glass fibre lasers operating in the shortwave infrared // Laser Photon. Rev. 2009. V. 3. № 5. P. 466–482.
6. Richards B., Tsang Y., Binks D., J. Lousteau J., Jha A. Efficient ~ 2 μ m Tm³⁺-doped tellurite fiber laser // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 4. P. 402–404.
7. Qi F., Huang F., Lei R., Tian Y., Zhang L., Zhang J., Xu Sh. Emission properties of 1.8 and 2.3 μ m in Tm³⁺-doped fluoride glass // Glas. Phys. Chem. 2017. V. 43. P. 340–346.

8. *Li K., Zhang Q., Bai G., Fan S., Zhang J., Hu L.* Energy transfer and 1.8 μm emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lanthanum tungsten tellurite glasses // *J. Alloys Compd.*, 2010. V. 504. P. 573–578.
9. *Xu R., Tian Y., Wang M., Hu L., Zhang J.* Spectroscopic properties of 1.8 μm emission of thulium ions in germanate glass // *Appl. Phys. B*, 2011. V. 102. P. 109–116.
10. *Kermaoui A., Pellé F.* Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped phosphate glasses // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 469. P. 601–608.
11. *Liao M.S., Fang Y.Z., Sun H.T., Hu L.L.* Stability against crystallization and spectroscopic properties of Tm^{3+} doped fluorophosphate glasses // *Opt. Mater.*, 2007. V. 29. P. 867–872.
12. *Tian Y., Xu R., Zhang L., Hu L., Zhang J.* 1.8 μm emission of highly thulium doped fluorophosphate glasses // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. 083504.
13. *Zhang Q., Chen G., Zhang G., Qiu J., Chen D.* Spectroscopic properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lanthanum aluminum germanate glasses with efficient energy transfer // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. 113102.
14. *Kolobkova E., Yasukevich A., Kuleshov N., Nikonorov N., Babkina A.* Concentration dependence of spectroscopic properties and energy transfer analysis of the fluorophosphate glasses with small phosphates content doped with Nd^{3+} ions // *J. Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 526. 119703.
15. *Kolobkova E., Alkhlef A., Mironov L.Yu., Bogdanov O.* Effect of the phosphate content on the spectroscopic and lasing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses // *Ceram. Inter.* 2020. V. 46. P. 26396–26402.
16. *Kolobkova E.V., Alkhlef A., Yasukevich A.* The Influence of Phosphate Concentration on the Spectral Properties of Thulium Ions in Fluorophosphate Glasses // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. P. 2015–2021.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК,
НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
СТЕКОЛ В *n*-БУТИЛАМИНЕ**

© 2022 г. Д. Л. Байдаков¹, *, А. И. Пузанов¹, А. П. Любавина¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии с использованием изотопов ¹²¹Sb и ¹²⁹I проведено исследование аморфных пленок CuI–SbI₃–As₂Se₃ и CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃, осажденных из растворов галогенидхалькогенидных стекол в *n*-бутиламине. Из мессбауэровских ¹²¹Sb-спектров установлено, что при увеличении содержания иодида меди в пленках CuI–SbI₃–As₂Se₃ изомерный сдвиг становится отрицательнее. Значения изомерного сдвига указывают на трехвалентное состояние Sb(III) в пленках с образованием структурных единиц SbSe_{3/2}. Спектроскопия на изотопе ¹²⁹I показала, что в пленках CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃ атомы иода в первой координационной сфере окружены атомами меди или мышьяка.

Ключевые слова: аморфные халькогенидные пленки, мессбауэровская спектроскопия на изотопах ¹²¹Sb и ¹²⁹I

DOI: 10.31857/S0132665121100681

ВВЕДЕНИЕ

Мессбауэровская спектроскопия на изотопах ¹²¹Sb и ¹²⁹I является чувствительным методом определения локального окружения атомов в аморфных материалах, вследствие чего она находит широкое применение в исследовании структуры халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Если сурьма и йод входят в состав ХСП, то возможно получение структурной информации, касающейся как ближнего порядка вокруг мессбауэровского изотопа, так и химического и структурного порядка, называемого средним порядком [1, 2].

В работе [3] методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах ¹²⁹I изучено локальное окружение атомов йода в халькогенидных пленках CuI–PbI₂–As₂Se₃. Необходимость мессбауэровского исследования пленок, содержащих сурьму, вызвана тем, что пленки CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃ являются перспективными материалами для изготовления мембран ионоселективных электродов, чувствительных в водных растворах к кати-

онам меди. В работе [4] установлено, что в халькогенидных стеклах $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ наблюдается преимущественно ионный тип проводимости по катионам Cu^+ .

Цель работы – изучение локального окружения атомов в аморфных многокомпонентных пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, осажденных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез галогенидхалькогенидных стекол $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ и методика нанесения пленок из растворов стекол в *n*-бутиламине подробно описаны в работах [3, 4].

Мессбауэровские исследования с использованием изотопа ^{121}Sb проводили в гелиевом криостате при температуре 4.2 К. Спектры регистрировали в геометрии источник–поглотитель–детектор с источником $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$. Для приготовления поглотителя брали 70–80 мг стеклообразного порошка, смешивали с инертным наполнителем (тефлоном) и прессовали в таблетку с поверхностной плотностью 0.04–0.08 мг/см². Поглотитель содержал 8–10 мг ^{121}Sb на квадратный сантиметр. Для регистрации гамма-излучения с энергией 37.1 кэВ использовали ксеноновый счетчик. Продолжительность эксперимента составляла от 10 ч до 3 сут. Мессбауэровские спектры с использованием изотопа ^{129}I снимали при температуре 300 К с использованием источника $5\text{MgO}\cdot^{129\text{m}}\text{TeO}_3$. Детектором гамма-излучения энергии 27 кэВ служил германиевый диод с высокой эффективностью счета. Поглотители содержали 7–9 мг иода-129 на см². Спектры снимали от 2 до 10 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия на изотопе ^{121}Sb . Пленки для исследования были нанесены из растворов халькогенидных стекол соответствующих составов с модифицированной матрицей стеклообразователя, в которой часть мышьяка была заменена на сурьму ($\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$)₂Se₃.

Типичные мессбауэровские ^{121}Sb -спектры пленок и стекол приведены на рис. 1.

Значения изомерного сдвига δ в стеклах и пленках указывают на трехвалентное состояние Sb(III) с образованием структурных единиц $\text{SbSe}_{3/2}$. В спектрах исследованных стекол и пленок становятся неразличимыми характерные для цепочно-ленточной структуры монокристалла Sb_2Se_3 два неэквивалентных по координации положения атомов Sb I и Sb II с различными изомерными сдвигами (–4.2 и –7.1 мм/с относительно InSb) [5].

Спектроскопия на изотопе ^{129}I . Были сняты мессбауэровские спектры пленок $50\text{CuI}\cdot 10\text{SbI}_3\cdot 20\text{PbI}_2\cdot 20\text{As}_2\text{Se}_3$. При синтезе стекол, из растворов которых наносили пленки, изотоп иод-129 был введен в разное положение: Cu^{129}I , $\text{Sb}^{129}\text{I}_3$, $\text{Pb}^{129}\text{I}_2$ (рис. 2).

Способ введения мессбауэровского изотопа ^{129}I в стекла практически не влияет на параметры спектров ($\delta = 3.5 \pm 0.2$ мм/с, $\Delta = 1.7 \pm 0.1$ мм/с), что согласуется с термодинамическими расчетами вероятных реакций при синтезе стекол (медь образует последовательно CuI , Cu_2Se , Cu_3As и Cu_3Sb).

Из рис. 2 видно, что спектры пленок и стекол идентичны. Данные спектры практически не отличаются от спектра стекла $50\text{Cu}^{129}\text{I}\cdot 50\text{As}_2\text{Se}_3$, описанного в работе [2].

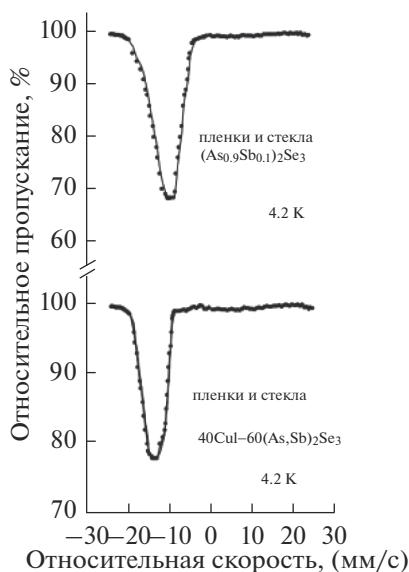


Рис. 1. Мессбауэровские ^{121}Sb -спектры пленок и стекол As_2Se_3 , $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$.

Так как квадрупольное расщепление мало зависит от температуры ($\Delta = 1.7 \pm 0.3$ мм/с), искажения координационных полиэдров ^{129}I в исследованных пленках и стеклах должны быть существенными в отличие от кристалла CuI с тетраэдрической структурой сфалерита и молекулярных кристаллов AsI_3 и SbI_3 . В [3] наблюдалось сильное уменьшение интенсивности мессбауэровской линии ^{129}I и вероятности резонансного поглощения гамма-квантов (примерно в 8 раз) при повышении температуры от 4.2 до 172 К. Это указывает на невысокие (от 1 до 4) координационные числа атомов иода в пленках и стеклах.

На основании полученных в работе результатов можно сделать вывод, что в многокомпонентных пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ атомы иода в первой координационной сфере окружены атомами меди или мышьяка.

Данный вывод согласуется с экспериментальными результатами работы [6], в которой методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии было изучено валентное и зарядовое состояние атомов меди в халькогенидных пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. Было установлено, что атомы меди находятся в состоянии Cu(I) . Исходя из анализа и сопоставления характеристик эмиссионных спектров, было сделано предположение об идентичности геометрии окружения меди в халькогенидных пленках и исходных объемных стеклах.

Таким образом, на основании мессбауэровских и эмиссионных рентгеновских спектров можно предположить, что в пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ локальное окружение, валентное и зарядовое состояние атомов меди сохраняется и является идентичным состоянию атомов меди в исходных стеклах.

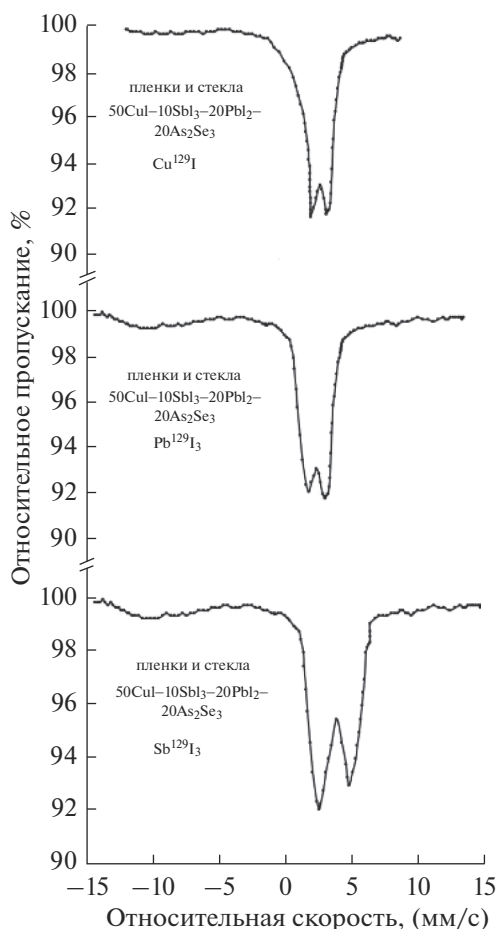


Рис. 2. Мессбауэровские спектры пленок и стекол CuI-SbI₃-PbI₂-As₂Se₃ с меткой изотопа ¹²⁹I в различные положения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено локальное окружение атомов сурьмы и йода в аморфных пленках CuI-SbI₃-As₂Se₃, CuI-PbI₂-SbI₃-As₂Se₃. Параметры мессбауэровских спектров пленок и исходных стекол в пределах погрешности эксперимента одинаковы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lefebvre I., Allan G., Lannoo M., Oliver-Fourcade J.C., Mauri M. Electronic structure of unconventional antimony chalcogenides: theoretical calculations and ¹²¹Sb Mossbauer spectroscopy // Hyperfine Interactions. 1990. V. 53. P. 351-354.
2. Bychkov E.A., Ganzha Yu.V., Grushko Yu.S., Kovalev M.F., Molkanov L.I., Vlasov Yu.G., Wortman G. ¹²⁹I - Mossbauer spectroscopic study of iodide - containing chalcogenide glasses // Hyperfine interactions. 1990. V. 55. № 4. P. 921-926.

3. *Baidakov D.L.* Synthesis, electrical properties and structural features of copper-containing chalcogenide films produced by chemical deposition method // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 9. P. 1351–1358.
4. *Болотов А.М.* Медьпроводящие халькогенидные стекла. Канд. дис. ... канд. хим. наук. СПб. 1993. 117 с.
5. *Ruby S.L., Gilber L.R., Wood G.* Mossbauer studies of amorphous and crystalline antimony selenides // Phys. Lett. 1971. V. 37A. № 5. P. 453–454.
6. *Легин А.В., Байдаков Д.Л., Батраков Ю.Ф., Власов Ю.Г.* Состояние меди в халькогенидных пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 6. С. 606–611.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ НА РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CsPb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_3$ ВО ФТОРОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2022 г. Е. В. Колобкова^{1, 2, *}, А. В. Макурин², И. О. Дадыкин¹, М. С. Кузнецова³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет),
Московский пр-т., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Университет ИТМО, Биржевая линия, 4, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Лаборатория оптики Спина, Санкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: kolobok106@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Нанокристаллы перовскита $\text{CsPb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_3$ впервые были синтезированы во фторофосфатном стекле. Обнаружено, что встраивание ионов кадмия в структуру перовскита приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм, в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий. Дальнейшее увеличение концентрации кадмия приводит к росту нанокристаллов CsCdBr_3 в гексагональной фазе, не имеющих собственной люминесценции.

Ключевые слова: перовскит CsPbBr_3 , нанокристаллы, кадмий, катионное замещение, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122100079

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы перовскита состава $(\text{CsPbX}_3, X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, сформированные методами нанохимии, в последние пять лет привлекают широкое внимание исследователей [1–3]. Эти новые полупроводниковые материалы обладают уникальными магнитными и оптическими свойствами, включая их высокий квантовый выход фотолюминесценции (PL QY, до 90%), узкий спектр излучения, регулируемый анионным и катионным замещением, а также размерным квантовым эффектом. Они являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, лазеров, дисплеев и широкого круга других оптоэлектронных материалов [4–7]. Перовскит, как фотоактивный материал для фотоэлементов, считается лучшим для нового поколения высокоэффективных солнечных элементов благодаря широкому диапазону поглощения, высокой подвижности носителей и большой диффузионной длине пробега электронов и дырок [8–10]. Влияние анионного и катионного замещения для изменения характеристик нанокристаллов перовскитов стало предметом многочисленных исследований. Одним из достоинств галоидных перовскитов разных составов является устойчивость его фотофизических характеристик к дефектам структуры. Даже несмотря на

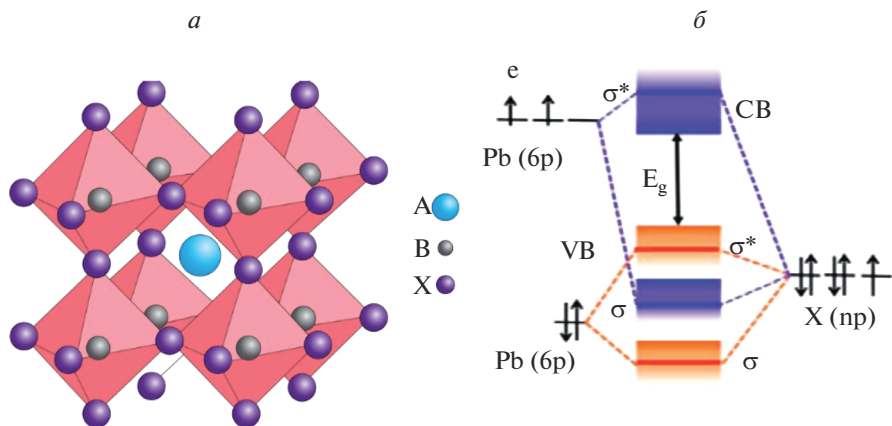


Рис. 1. Структура кристалла перовскита, где А – Cs^+ ; В – Pb^{2+} , X – Br^- (а) и его зонная структура (б). Рисунки взяты из [10].

высокую плотность собственных дефектов, электронные уровни в галоидных перовскитах, образовавшиеся из-за точечных дефектов, формируются не внутри запрещенной зоны, а внутри валентной зоны и зоны проводимости [10–14].

В результате замещения свинца на более легкие ионы происходит изоструктурное встраивание примесных ионов в решетку исходного нанокристалла. Это общий и эффективный метод изменения фотофизических характеристик полупроводниковых кристаллов.

В [15] было показано, что частичное замещение ионов свинца на ионы Cd^{2+} или Zn^{2+} в коллоидных НК CsPbBr_3 приводит к сдвигу поглощения и спектра ФЛ в синюю область спектра по сравнению с исходным составом. Полезно отметить, что коллоидные НК, содержащие ионы кадмия и свинца, по-прежнему сохраняют узкую полуширину, высокий PLQY (>60%) и высокое сечение экситонного поглощения [16, 17].

Показано, что частичный обмен ионов Pb^{2+} на ионы с меньшим радиусом может улучшить термическую стабильность НК перовскита CsPbX_3 [18].

В [19] обнаружено, что введение ионов кадмия приводит к уменьшению поверхностных дефектов, тушащих люминесценцию, и увеличению квантового выхода. Все перечисленные работы были связаны с исследованием коллоидных перовскитов. Было показано, что замена катиона в положении В на катионы меньшего размера, такие как Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} или Zn^{2+} в коллоидных нанокристаллах, приводит к улучшению термической стабильности [15, 20–22].

В [15] были синтезированы НК $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$ ($\text{M} = \text{Sn}^{2+}$, Cd^{2+} и Zn^{2+} ; $0 < x = 0.1$) методом катионного обмена. Этот обмен изовалентных катионов вызвал синий цвет полос PL с сохранением высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) и сохранил узкую полосу излучения. Синий сдвиг обусловлен сжатием NC-решетки из-за включения более мелкие примесных катионов, которые приводят к укорочению В–Х связи (рис. 1).

К сожалению, стабильность коллоидных нанокристаллов перовскита к воздействию атмосферы, солнечного света и повышению температуры невысока и требует разработки способов снижения эффекта этих воздействий. Поэтому, для повышения ста-

бильности, квантовые точки перовскита, полученного методами коллоидной химии, должны иметь защитную оболочку [17] или в виде пленки наноситься на стекло [16].

Результатов по катионному замещению в структуре перовскитов, сформированных в процессе кристаллизации стекол, практически нет. Одной из причин этого является принципиальное отличие процессов кристаллизации в органических жидких средах при использовании методов нано-химии и в стеклах. В стеклах введение в состав нового компонента может не привести к его участию в процессе кристаллизации. Новый компонент может войти в матрицу стекла в качестве модификатора.

В [17] Cd/Pb замещение было проведено в боросиликатных стеклах. Замещение Cd/Pb проводилось в пределах от 0 до 0.7/0.3 и при этом наблюдался сдвиг полосы люминесценции $\lambda_{\text{макс}}$ от 525 до 470 нм (без учета возможности эффекта квантового ограничения).

К настоящему времени квантовые точки II–VI и IV–VI (CdS, CdSe, PbS, PbSe) были сформированы нами во фторофосфатных стеклах [23–26]. Успешный опыт синтеза дал основание использовать близкую по составу матрицу для синтеза свинцовых перовскитов [27].

В представленной работе был проведен синтез серии фторофосфатных стекол, содержащих нанокристаллы CsPbBr₃ при последовательном увеличении концентрации фторида кадмия в составе стекла. Рассмотрены спектрально-люминесцентные характеристики полученных стеклокерамик.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы. Метафосфат бария (Ba(PO₃)₂, 99.995%), метафосфат натрия (NaPO₃, 99.9%), фторид алюминия (AlF₃, 99%), карбонат цезия (Cs₂CO₃, 99%), фторид свинца (PbF₂, 99.9%), фторид кадмия (CdF₂, 98%), барий бромид (BaBr₂, 99%)

Синтез стекла. Фторофосфатные (ФФ) стекла состава 70Ba(PO₃)₂·20NaPO₃·10AlF₃ (мол. %) с добавками Cs₂CO₃, BaBr₂ и переменной концентрацией CdF₂ и PbF₂, были приготовлены методом плавления шихты и последующего охлаждения. В работе были синтезированы стекла при соотношении PbF₂/CdF₂: = 10/1; 10/2; 10/3; 10/4; 10/5; 10/10. В мол. % эти соотношения соответствовали 2 мол. %. PbF₂ с добавками 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, и 2.0 мол. % CdF₂. Синтез стекла проводили в закрытом стеклоуглеродном тигле при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$. Около 50 г шихты было расплавлено в тигле за 30 мин. За это время элементы Cs, Cd, Pb и Br были равномерно распределены по объему матрицы вследствие резкого понижения вязкости при повышении температуры, характерном для фторофосфатных стекол. Затем однородный расплав выработывался на стеклоуглеродную пластину. Для увеличения скорости охлаждения и получения плоских образцов с толщиной ~2–3 мм охлажденный до вязкости $\sim 10^7$ расплав был сжат сверху второй стеклоуглеродной пластиной. Через несколько секунд после формирования полученные образцы были перенесены в печь при температуре 320°C для снятия термических напряжений. В результате получался образец с диаметром 8 см и толщиной 2–3 мм. Нанокристаллы были сформированы или в процессе охлаждения расплава, или в результате дополнительной термообработки окрашенного или неокрашенного стекла. Температура отжига и термообработки определяется из данных ДСК, полученных на дифференциальном сканирующим калориметре STA 449F1 Jupiter Netzsch. Была определена температура стеклования, которая составила $T_g = 400 \pm 15^\circ\text{C}$.

Диагностика стекла. Выделение НК перовскита во фторофосфатном стекле было идентифицировано методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием Rigaku X-ray дифрактометра. Облучение CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) со скоростью сканирования 2°/мин использовалось для измерения с разрешением 0.02°.

Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) производилась спектрофлуориметром MPF-44A (Perkin-Elmer). Спектры поглощения образцов стекла регистрировались в спектральной области 200–800 нм с использованием спектрофотометра Lambda 650 Perkin Elmer. Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная структура перовскита – ABX_3 (рис. 1), где А – цезий (Cs^+ , $R_A = 0.17$ нм); В – катион меньшего ионного радиуса, который расположен в центре октаэдра и чаще всего представлен свинцом (Pb^{2+} , $R_B = 0.12$ нм). В углах октаэдра расположены X галогенид-анионы, такие как йод (I^- , $R_X = 0.22$ нм), бром (Br^- , $R_X = 0.196$ нм или хлор (Cl^- , $R_X = 0.181$ нм). Ион кадмия имеет ионный радиус (0.095 нм). Исходный мотив представляет собой кубическую решетку, состоящую из $[PbX_6]$ октаэдров с разделенных углами, соединенные в трех измерениях (рис. 1а). Большая полость между октаэдрами (А-позиция) занята крупными катионами Cs^+ , положение В занято ионами свинца.

Нами было предположено, что введение в состав фторофосфатного стекла ионов кадмия может привести к частичному замещению ионов свинца в процессе кристаллизации перовскита. Возможность получения в стеклах этого состава нанокристаллов $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) было показано в нашей предыдущей работе [27].

С точки зрения кристаллической структуры, когда тяжелый Pb^{2+} частично замещен более легким ионом Cd^{2+} меньшего размера, должен наблюдаться сдвиг всех дифракционных пиков в сторону больших углов по сравнению с положениями, характерными для нанокристаллов $CsPbBr_3$. Следует отметить, что концентрация нанокристаллов в стеклах при сохранении их прозрачности обычно составляет не более одного объемного процента, а с учетом их малых размеров (5–10 нм), регистрация пиков представляет сложную задачу. Для большей точности определения фазы мы провели дополнительную термообработку, при которой нанокристаллы выросли до размеров 20 нм. Стекла с различным соотношением Cd/Pb подвергались дополнительной термообработке при $450^\circ C$ в течение 0.5–1 ч, полученные образцы характеризовались методом рентгеновской дифракции (рис. 2). Были получены дифрактограммы стекол, содержащие только ионы свинца и стекла при соотношении $Cd/Pb = 10/10$. При таком соотношении свинца и кадмия первой выделяется гексагональная фаза состава $CsCdBr_3$ (PDF № 01-089-6033), которая не имеет собственной люминесценции (рис. 2б). Для орторомбической (по последним данным [28] моноклинной) фазы $CsPbBr_3$ характерны основные самые интенсивные пики 15.21° (110); 21.64° (112); 30.7° (312); 37.8° (312); 43.7° (224) согласно карточке из базы данных PDF № 01-072-7929 (рис. 2а). Отметим, что в дифрактограмме кубической фазы $CsPbBr_3$ наблюдается наличие пяти пиков при 15.2° , 21.5° , 30.5° , 37.5° и 43.6° , соответствующих плоскостям (100), (110), (220), (211) и (220) (PDF № 75-0412). Отличием дифрактограмм двух фаз $CsPbBr_3$ является присутствие у моноклинной фазы малоинтенсивных пиков в диапазоне углов $2\theta = 22\text{--}30$ град, которые хорошо видны на рис. 2а. Таким образом, результаты рентгеновской дифракции показывают, что нанокристаллы $CsPbBr_3$ в орторомбической (моноклинной) фазе успешно получены в фторофосфатном стекле

Напомним, что ионный радиус Cd (0.95 Å) близок к ионному радиусу Pb (1.19 Å) поэтому заметного сдвига пиков дифракции при малом замещении ионов свинца ионами кадмия наблюдаться не будет.

Вследствие того, что рентгеновская дифракция не дает однозначный ответ на вопрос об участии ионов кадмия в процессе формирования нанокристаллов перовскита, был проведен детальный анализ спектрально-люминесцентных характеристик при последовательном увеличении концентрации кадмия в составе стекла. Следует отме-

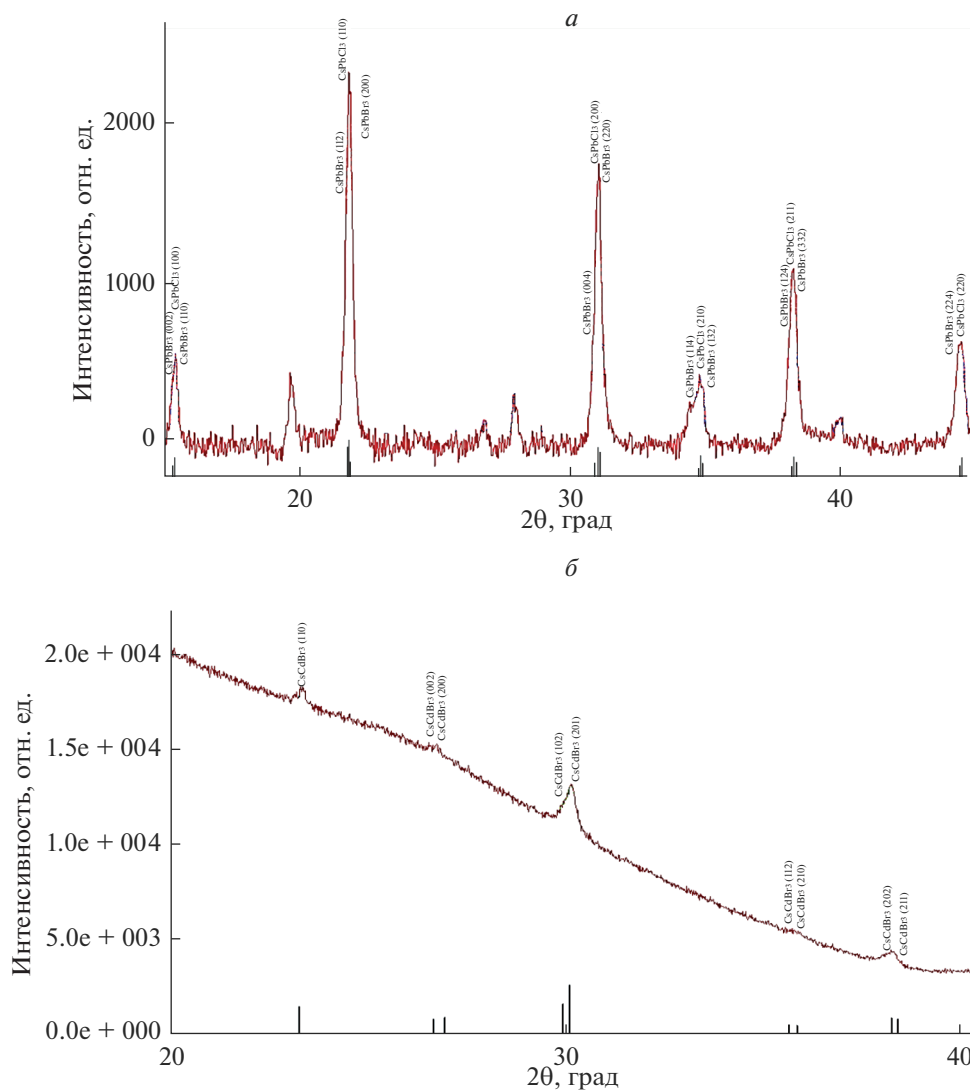


Рис. 2. Дифрактограммы стекол, содержащих ионы Pb²⁺ (а) и при полном замещении Pb²⁺ на Cd²⁺ (б).

тить, что согласно большому числу литературных данных установлено, что интенсивной люминесценцией обладает только одна фаза бромидного перовскита – орторомбическая [28]. При росте нанокристаллов в других модификациях люминесценция практически отсутствует. Были исследованы поглощение и люминесценция стекол с нанокристаллами при последовательном замещении свинца на кадмий. Были взяты следующие соотношения PbF₂/CdF₂: 10/1; 10/2; 10/3; 10/4; 10/5, что соответствует формированию нанокристаллов состава CsPb_{0.92}Cd_{0.08}Br₃–CsPb_{0.63}Cd_{0.37}Br₃ при условии, что весь кадмий и свинец входит в состав кристаллической фазы.

На рис. 3 показаны спектры поглощения и люминесценции стекла с минимальной концентрацией ионов кадмия. Рис. 3а демонстрирует полосы *I* – поглощение исход-

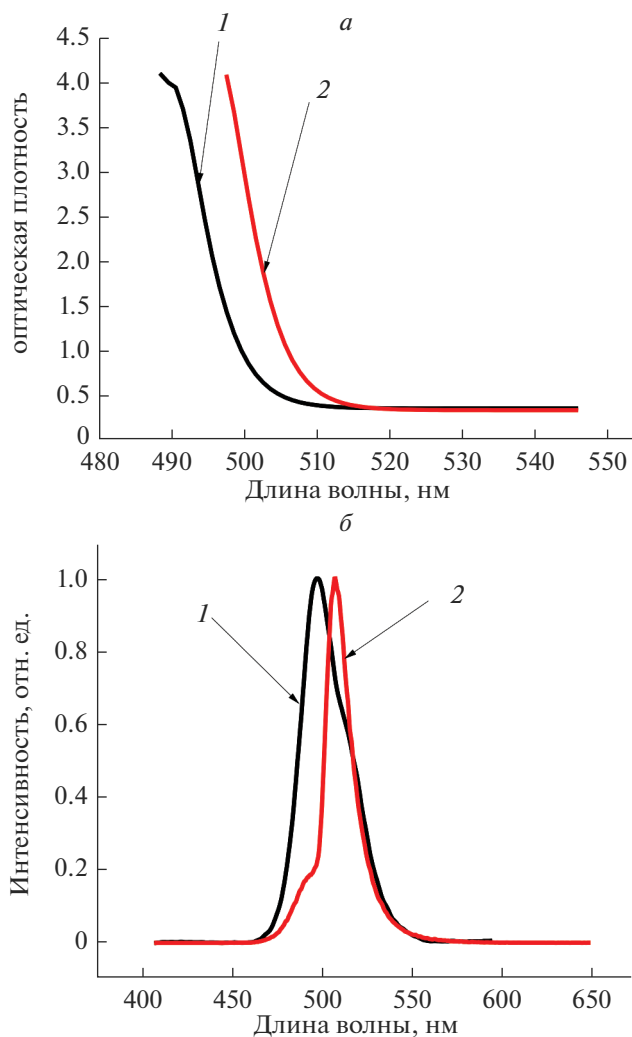


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.91}\text{Cd}_{0.09}\text{Br}_3$. 1 – исходное стекло, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, 2 – стекло после дополнительной термообработки.

ного стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, и кривая 2, сдвинутая в область больших длин волн, соответствует стеклу после дополнительной термообработки при $T = 420^\circ\text{C}$. Такой сдвиг соответствует проявлению квантового размерного эффекта и означает, что стекло сразу после синтеза уже содержит нанокристаллы с размерами меньше радиуса экситона Бора [24]. Для двух стекол с одинаковой концентрацией ионов кадмия, но содержащих кристаллы разных размеров, были получены спектры люминесценции (рис. 3б, кривые 1 и 2). Полоса люминесценции на рис. 3б, кривая 1 соответствует поглощению 1 на рис. 3а и имеет $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм, полоса люминесценции на рис. 3б, кривая 2 соответствует поглощению 2 на рис. 3а и имеет $\lambda_{\text{макс}} = 509$ нм. Дальнейшее увеличение времени термообработки не приводит к сдвигу

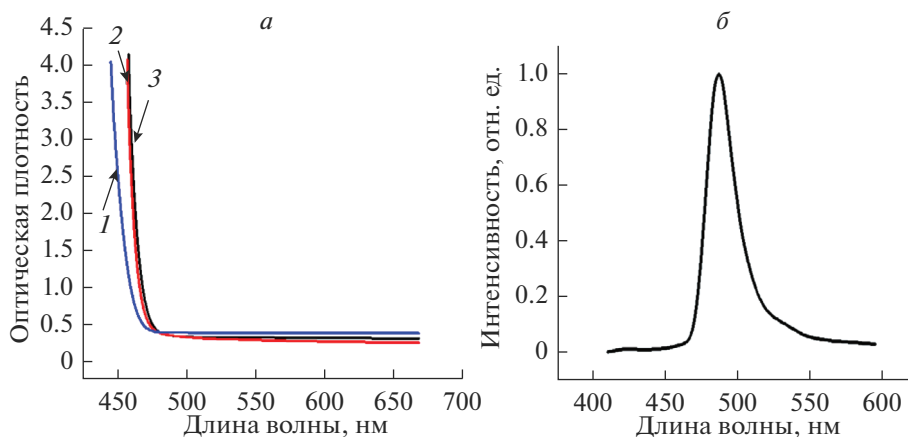


Рис. 4. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – поглощение исходного стекла, в котором уже сформированы НК, 2 и 3 – стекло после дополнительной термической обработки, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.84}\text{Cd}_{0.16}\text{Br}_3$.

полос поглощения и люминесценции. Это означает что эти характеристики определяются только величиной запрещенной зоны, обусловленной в нашем случае только химическим составом нанокристалла, и их можно использовать для оценки внедрения в нанокристалл ионов кадмия. Известно [29], что полоса нанокристалла CsPbBr_3 с размерами 12 нм имеет $\lambda_{\text{макс}} = 525$ нм. Таким образом, сдвиг полосы от 525 до 509 нм может произойти только вследствие внедрения ионов кадмия в кристаллическую решетку.

На рис. 4 показаны спектры поглощения и люминесценции стекла с увеличенной в 2 раза по сравнению со стеклом 1 концентрацией ионов кадмия. Рис. 4а демонстрирует полосы 1 – поглощение исходного стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, и кривые 2 и 3, сдвинутые в область больших длин волн, соответствуют стеклам после дополнительной термообработки при $T = 420^\circ\text{C}$. Увеличение концентрации кадмия приводит к сдвигу полосы люминесценции до $\lambda_{\text{макс}} = 486$ (рис. 4б) и этот сдвиг обусловлен встраиванием ионов кадмия в кристаллическую решетку при замещении ионов свинца. Спектры поглощения и люминесценции стекла, в котором уже сформированы нанокристаллы перовскита, предположительно, состава $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$, представлены на рис. 5. В спектре поглощения можно наблюдать экситонный пик на длине волны 460 нм, что не совпадает с результатами [17] для идентичного химического состава нанокристалла (510 нм). Положение максимума полосы люминесценции равно 474 нм, таким образом, Стоксов сдвиг составляет 110 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными для коллоидных нанокристаллов и, таким образом, является подтверждением достоверности наших результатов.

В [17] при формировании НК в боросиликатной матрице наблюдалось неравномерное вхождение ионов кадмия в состав нанокристалла. Так, при изменении предполагаемого состава от CsPbBr_3 до $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$ сдвиг составил всего 15 нм (525–510). В нашем эксперименте сдвиг составляет 50 нм. Дальнейшее увеличение содержания кадмия в составе стекла приводит к сдвигу полосы поглощения до 464 нм (рис. 6б). Следует отметить, что для боросиликатного стекла не было достигнуто столь значительного сдвига полосы люминесценции. Значение максимума 470 нм согласно [17] было достигнуто для НК состава $\text{CsPb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Br}_3$.

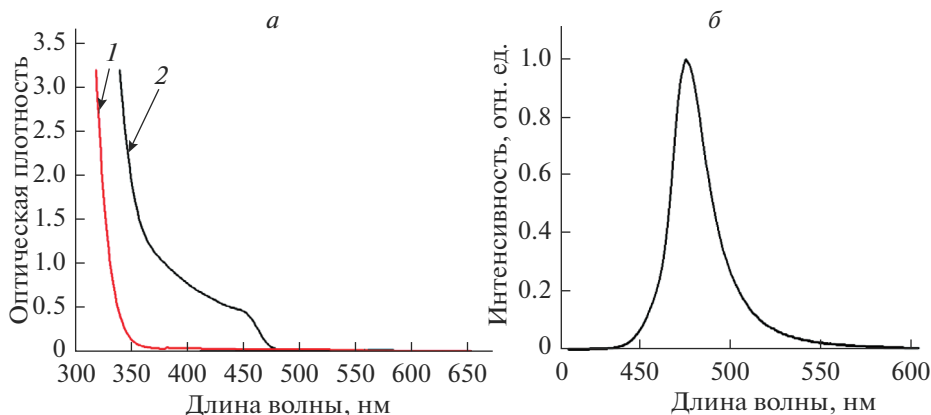


Рис. 5. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – исходное стекло без НК, 2 – стекло изначально имеющего НК состава $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных квантовыми точками $\text{CsPb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Br}_3$.

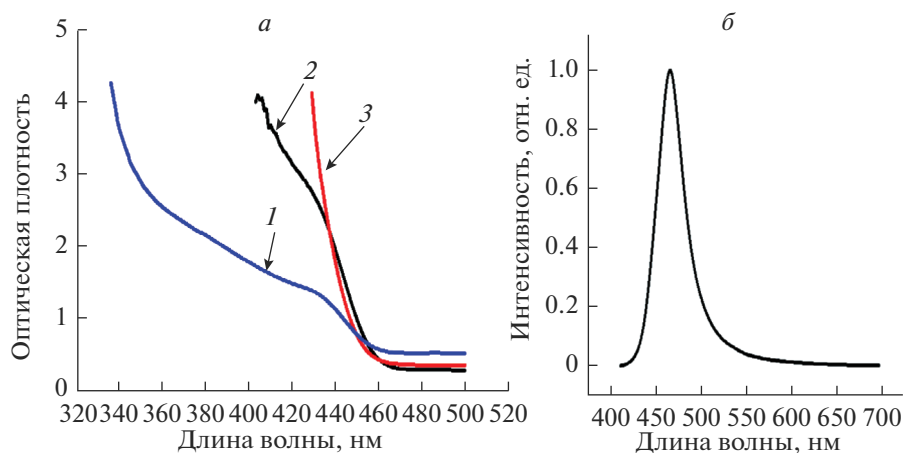


Рис. 6. Спектры поглощения (а), где кривая 1 – стекло после синтеза, 2 – после термообработки в течение 0.5 ч, 3 – после термообработки в течение 1.0 ч, и люминесценции (б) фторофосфатных стекол, активированных нанокристаллами $\text{CsPb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Br}_3$.

Для доказательства того, что столь сильный сдвиг максимума полосы люминесценции и спектра поглощения (рис. б) был связан именно с изменением химического состава нанокристалла перовскита, а не с влиянием квантового размерного эффекта, следует обратиться к спектрам поглощения на рис. 6а.

На рис. 6а показаны спектры поглощения стекла после синтеза (1), после термообработки в течение 0.5 ч (2) и 1.0 ч (3). На кривых 1 и 2 наблюдаются экситонные пики с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм. В процессе термообработки не происходит сдвига в длинноволновую сторону спектра, что наблюдалось бы при изменении размеров НК за счет размерного

квантового эффекта. Это означает, что размер нанокристаллов больше величины радиуса экситона Бора и граница зоны определяется только химическим составом нанокристалла. Таким образом, на основании анализа спектров поглощения и люминесценции нанокристаллов, сформированных во фторофосфатном стекле, можно утверждать о встраивании ионов кадмия в структуру бромидного свинцового перовскита. Это встраивание приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении ионов кадмия в состав стекла происходит последовательное изменение состава нанокристаллов перовскита от исходного CsPbBr_3 до состава $\text{CsPb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Br}_3$. Встраивание ионов кадмия в структуру перовскита приводит к сдвигу полосы люминесценции от 525 до 464 нм, в результате чего цвет излучения меняется с зеленого на синий. Дальнейшее увеличение концентрации кадмия не приводит к сдвигу полосы поглощения и люминесценции, а при термообработке начинают формироваться нанокристаллы CsCdBr_3 в гексагональной фазе, не имеющие люминесценции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проводилась при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 19-13-00343).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo R., Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 3692–3696.
2. *Li X., Cao F., Yu D., Chen J., Sun Z., Shen Y., Zhu Y., Wang L., Wei Y., Wu Y., Zeng H.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications // *Small.* 2015. V. 13. P. 1603996.
3. *Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I.* Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science.* 2017. V. 358. P. 745–750.
4. *Yuan S., Chen D., Li X., Zhong J., Xu X.* In situ crystallization synthesis of CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded glasses with improved stability for solid-state-lighting and random upconverted lasing. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 18918–18926.
5. *Chen D., Yuan S., Chen X., Li J., Mao Q., Li X., Zhong J.* CsPbX_3 (Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded low-melting phosphosilicate glasses: controllable crystallization, thermal stability and tunable emissions // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 6832–6839.
6. *Akerman Q.A., Rain G., Kovalenko M.V., Manna L.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 394–405.
7. *Sun C., Zhang Y., Ruan C., Yin C., Wang X., Wang Y., Yu W.W.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 10088–10094.
8. *Kazim S., Nazeeruddin M.K., GraTzel M., Ahmad S.* Perovskite as light harvester: a game changer in photovoltaics // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 2812–2824.
9. *Shekhirev M., Goza J., Teeter J.D., Lipatov A., Sinitskii A.* Synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots // *J. Chem. Educ.* 2017. V. 94. P. 1150–1156.
10. *Swarnkar A., Kumar Ravi V., Chulliyil R., Irfanullah M., Chowdhury A., Nag A.* Colloidal CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum // *Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 15424–15428.
11. *Yuan X., Ji S., De Siena M.C., Fei L., Zhao Z., Wang Y., Li H., Zhao J., Gamelin D.R.* Photoluminescence temperature dependence, dynamics, and quantum efficiencies in Mn^{2+} -doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals with varied dopant concentration // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 8003–8011.

12. Pan G., Bai X., Yang D., Chen X., Jing P., Qu S., Zhang L., Zhou D., Zhu J., Xu W., Dong B., Song H. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties // *Nano Lett.* 2017. V. 17. P. 8005–8011.
13. Zhou Y., Chen J., Bakr O.M., Sun H. Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 6589–6613.
14. Wang A., Yan X., Zhang M., Sun S., Yang M., Shen W., Pan X., Wang P., Deng Z. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs₂SnI₆ nanocrystals via facile hot-injection process // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 8132–8140.
15. Van der Stam W., Geuchies J.J., Altantzis T., Bos K.H.W., Meeldijk J.D., Aert S.V., Bals S., Vanmaekelbergh D., Donega C.M. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal CsPb_{1-x}MxBr₃ perovskite nanocrystals through cation exchange // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 4087–4097.
16. Ai B., Liu C., Wang J., Xie J., Han J., Zhao X. Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. P. 2875–2877.
17. Zhao Y., Shen C., Ding L., Liu J., Xiang W., Liang X. Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for w-LED // *Optical Materials.* 2020. V. 107. P. 110046.
18. Shapiro A., Heindl M.W., Horani F., Dahan M.H., Tang J., Amouyal Y., Lifshitz E. Significance of Ni doping in CsPbX₃ nanocrystals via post synthesis cation-anion coexchange // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 24979–24987.
19. Zhao Y., Zhang X., Xie C., Shi W., Yang P., Jiang S.P. Controlling Mn Emission in CsPbCl₃ Nanocrystals via Ion Exchange toward Enhanced and Tunable White Photoluminescence // *Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 27032–27039.
20. Akkerman Q.A., Meggiolaro D., Dang Z., De Angelis F., Manna L. Fluorescent Alloy CsPb_yMn_{1-x}I₃ Perovskite Nanocrystals with High Structural and Optical Stability // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. P. 2183–2186.
21. Cai T., Yang H.J., Hills-Kimball K., Song J.P., Zhu H., Hofman E., Zheng W.W., Rubenstein B.M., Chen O. Synthesis of all-inorganic Cd-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with dual-wave-length emission // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 7079–7084.
22. Zou S., Liu Y., Li J., Liu C., Feng R., Jiang F., Li Y., Song J., Zeng H., Hong M., Chen X. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 11443–11450.
23. Kuznetsova M.S., Cherbunin R.V., Litvyak V.M., Kolobkova E.V. Spectroscopy of PbS and PbSe Quantum Dots in Fluorine Phosphate Glasses // *Semiconductors.* 2018. V. 52. P. 558–561
24. Kolobkova E.V., Lipovskii A.A., Petrikov V.D., Melekhin V.G. Fluorophosphate glasses with quantum dots based on lead sulfide // *Glass Physics and Chemistry.* 2002. V. 28. P. 251–255.
25. Vaynberg B., Matusovsky M., Rosenbluh M., Kolobkova E., Lipovskii A. High optical nonlinearity of CdS_xSe_{1-x} microcrystals in fluorine-phosphate glass // *Opt. Commun.* 1996. V. 132. P. 307–310.
26. Lipovskii A.A., Yakovlev I.E., Kolobkova E.V., Petrikov V.D. Formation and growth of semiconductor nanocrystals in phosphate glass matrix // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 865–869.
27. Kolobkova E.V., Kuznetsova M.S., Nikonorov N.V. Perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses // *Non. Cryst. Sol.* 2021. V. 563. P. 120811.
28. Liu S., DeFilippo A.R., Balasubramanian M., Liu Z.X., Wang S.G., Chen Y., Chariton S., Prakapenka V., Luo X.P., Zhao L.Y., San Martin J., Lin Y.X., Yan Y., Ghose S.K., Tyson T.A. High-Resolution In-Situ Synchrotron X-Ray Studies of Inorganic Perovskite CsPbBr₃: New Symmetry Assignments and Structural Phase Transitions // *Advanced Science.* 2021. V. 8. P. 2003046.
29. Luo X., Lai R., Li Y., Han Y., Liang G., Liu X., Ding T., Wang J., Wu K. Triplet energy transfer from CsPbBr₃ nanocrystals enabled by quantum confinement // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 4186–4190.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

**ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

© 2022 г. В. В. Шеховцов¹*, Н. К. Скрипникова¹, В. И. Верещагин²

¹*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия*

²*Национально исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 43а, Томск, 634034 Россия*

**e-mail: shehovcov2010@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований получения нанодispersного диоксида кремния из обогащенного кварцевого песка в среде термической плазмы. Методами РФА, ИКС, ПМЭ и ДТА установлены особенности фазовых переходов и морфологии наноразмерного диоксида кремния SiO₂. Показано, что влияние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO₂, где связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита.

Ключевые слова: диоксид кремния, нанопорошок, плазма, фазовые переходы, морфология

DOI: 10.31857/S0132665121100590

Синтез и исследование наноразмерных тугоплавких оксидных порошков на сегодняшний день является актуальной задачей при прогнозировании характеристик материалов, получаемых на их основе. К настоящему моменту наиболее емким рынком производства наноразмерного порошка является выпуск диоксида кремния SiO₂. Данный наноразмерный порошок нашел свое применение при производстве конструкционных материалов [1] и покрытий [2]. Широкой материальной базой для производства наноразмерного SiO₂ может выступить природное сырье, обогащенное диоксидом кремния свыше 75 мас. %, например кварцевые пески и концентраты на его основе. Для эффективного получения на его основе нанодispersных продуктов, необходимо действие высокоэнергетической среды. Одной из технологий, позволяющих генерировать высокую концентрацию энергии, является применение термической плазмы. Использование конструктивно простого оборудования (плазмотрон) позволяет эффективно синтезировать нанодispersные частицы из тугоплавких неметаллических соединений (температурой испарения >3000 К) и применять их в различных отраслях промышленности.

Изменение фазового состава и формирование морфологии отдельных частиц в нанодисперсных системах является сложной задачей [3]. Одним из ключевых факторов является температура синтеза, влияющая на скорость фазовых превращений и морфологию частиц. В работах [4, 5] показано, что получаемый наноразмерный порошок SiO_2 из природного кварца по схеме “испарение–конденсация” является рентгеноаморфным со слабо интенсивной кристалличностью, представленной β -кварцем и α -квистаболитом. По-видимому, резкий процесс закалки парогазовой фазы способствует формированию аморфного диоксида кремния SiO_2 в форме тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ различной модификации с наличием химической связи Si–OH. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния температурного фактора на фазовые переходы и морфологию наноразмерного диоксида кремния SiO_2 , полученного в среде термической плазмы.

Для получения оксидного нанопорошка SiO_2 применялся кварцевый песок (КП) – Туганское месторождение, Томск, Россия. Содержание диоксида кремния ~97 мас. %. Синтез нанопорошка проводился в плазмохимическом реакторе [6], включающем: электродуговой плазмотрон (катод) с выходным сечением сопла 8 мм; водоохлаждаемую цилиндрическую камеру ($h = 150$ мм, $r = 75$ мм), в основании которой установлен графитовый анод; систему подачи плазмообразующего газа (сжатый воздух) и охлаждающей жидкости к теплонапряженным элементам; источник питания с регулируемой силой тока от 5 до 160 А. Режимные параметры при проведении экспериментов соответствовали: сила тока 150 А, напряжение 110 В, расход плазмообразующего газа 20 л/мин, тепловое КПД 78%. Расчетная среднemasсовая температура генерируемой плазмы достигает 5400 К.

Для сравнения влияния температурного фактора на фазовые переходы и морфологию наноразмерного диоксида кремния SiO_2 проведена его изотермическая выдержка (муфельная печь СНОЛ 12/16) при температуре 1173 К в течение 1 ч, охлаждение образцов производилось со скоростью ~2.5 К/мин. Полученные и исходные образцы исследовались методами РФА, ИКС, ДТА, ПЭМ.

Результаты количественного РФА (дифрактометр XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с программным обеспечением POWDER CELL 2.4 и базой данных PDF 4+) представлены в табл. 1. Результаты качественного РФА представлен на рис. 1. По данным РФА, исходный фазовый состав КП представлен низкотемпературной модификацией β -кварц со степенью кристалличности 98% ($a = 0.491$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P3_121$). При нагревании КП в исходном состоянии до температуры 1173 К осуществляется удаление изоморфных примесей и газожидкостных включений, при этом связи Si–O не разрушаются (см. табл. 1). Также это подтверждается полученной кривой ДСК, из которой следует, что при температуре 847 К присутствует ярко выраженный эндоэффект ($\Delta m \sim 1\%$). Степень кристалличности составляет ~82% ($a = 0.492$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P3_121$). Стоит отметить, что размер ОКР увеличивается, а степень кристалличности снижается. Увеличение ОКР достигается за счет энантиотропного процесса по схеме $\beta\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ и снятием термических напряжений в твердофазном каркасе. Снижение кристалличности обусловлено образованием жидкофазных прослоек на поверхности частиц.

Полученный продукт конденсации (наноразмерный порошок) после воздействия термической плазмы характеризуется высоким содержанием аморфной фазы до 70%. Это связано с высокой скоростью охлаждения парогазовой смеси на водоохлаждаемых стенках реактора. Зарегистрированный слабо интенсивный пик на 26° соответствует высокотемпературной модификации α -кварц ($a = 0.492$, $c = 0.540$ нм, пространственная группа $P6_22$). При осаждении частиц на охлаждающиеся стенки реактора формируются области, где интенсивность закалки снижается за счет увеличения толщины слоя накопленного наноразмерного порошка SiO_2 , что создает условия для

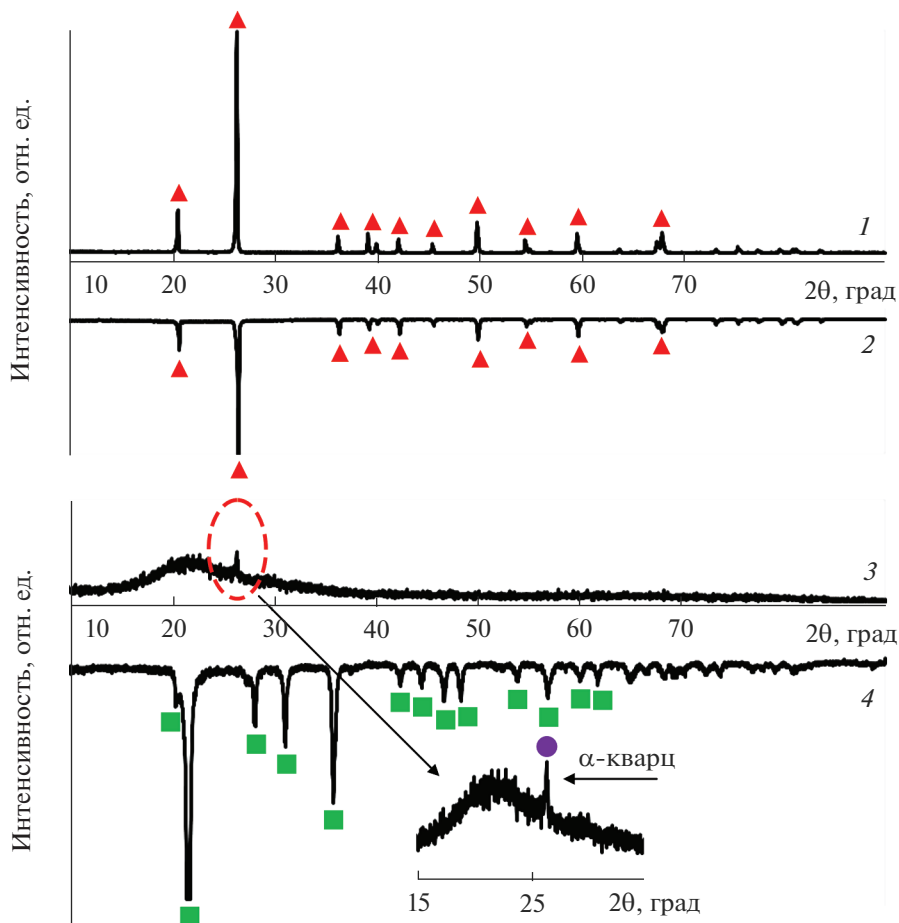
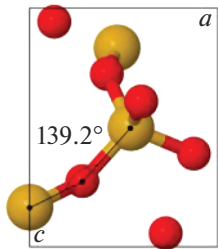
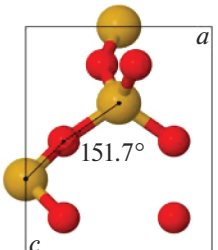
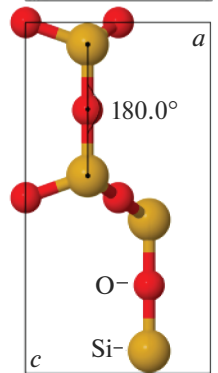


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – КП в исходном состоянии (300 К); 2 – КП после изотермической выдержки (1173 К); 3 – наноразмерный порошок SiO_2 , полученный в среде термической плазмы (5000 К); 4 – наноразмерный порошок SiO_2 после изотермической выдержки (1173 К). \blacktriangle – фаза β -кварц, \bullet – фаза α -кварц, \blacksquare – фаза α -тридимит.

кристаллизации. Анализ исходного сырья и полученного наноразмерного порошка на его основе методом ИК-спектроскопии, позволил установить, что исходный материал характеризуется основными полосами поглощения 1087.2 и 1163.5 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям связи Si-O-Si (модификация α -кварц), а полученный наноразмерный порошок соответствует модификации α -тридимит с полосой 1105.4 см^{-1} . При анализе кривой ДСК установлено, что при температуре 673 К осуществляется потеря массы на $\sim 4\%$. Это объясняется образованием мостиков $\text{Si-OH} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ в процессе строения кремнекислородного каркаса. Стоит отметить, что пик диффузионного гало находится от 21° до 23° , что характерно для фазы α -тридимит. Это подтверждается последующей изотермической выдержкой полученного наноразмерного порошка, где 71% кристаллической фазы представлен ромбическим α -тридимитом ($a = 0.711$, $b = 0.702$, $c = 0.698 \text{ нм}$, пространственная группа Fmm). Таким образом, вли-

Таблица 1. Влияние температурного фактора на фазовые изменения SiO₂

№	Фаза	Степень кристалличности	Температурный фактор, К	Параметры решетки, нм	ОКР, нм	Кристаллическая решетка
Обогащенный кварцевый песок						
1	β-к	~98%	300	$a = 0.491$ $c = 0.540$	50	
2	β-к	~84%	1173	$a = 0.492$ $c = 0.540$	130	
Наноразмерный диоксид кремния, полученный в среде термической плазмы						
3	α-к	~34%	5000	$a = 0.484$ $c = 0.548$	17	
4	α-т	~72%	1173	$a = 0.711$ $b = 0.702$ $c = 0.698$	62	

Примечание: к – кварц, т – тридимит

яние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO₂, где связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита.

По данным ПЭМ (электронный микроскоп Philips CM 30) установлено, что полученный нанопорошок SiO₂ в исходном состоянии преимущественно состоит из сферических частиц полидисперсного состава (рис. 2а). Диаметр частиц находится в диапазоне от 10 до 150 нм, при этом встречаются единичные частицы диаметром 500 нм. Из морфологических особенностей отметим наличие округло-овальных, эллипсоидных и

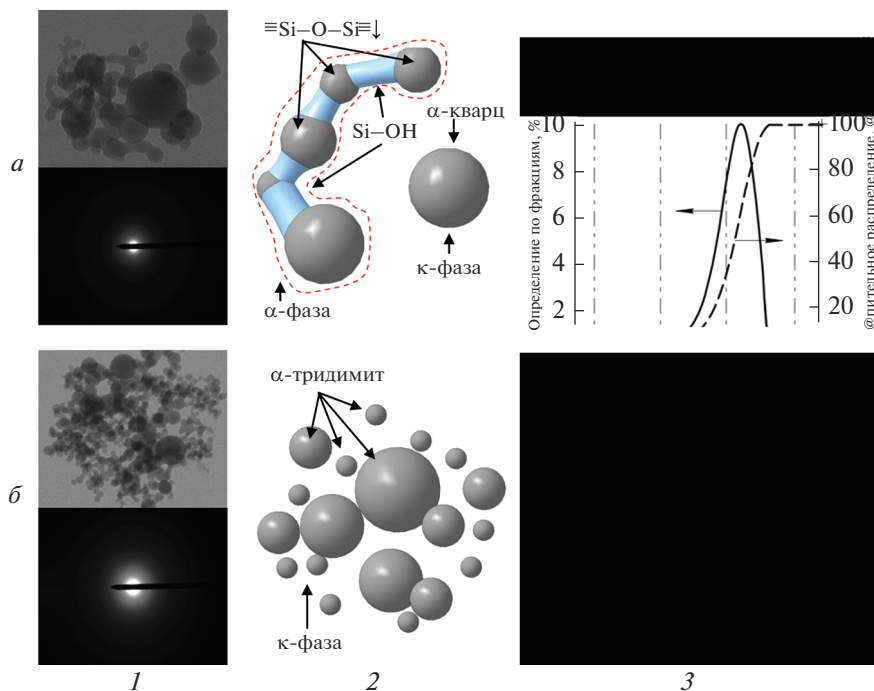


Рис. 2. Морфология и размер частиц: полученный наноразмерный порошок в среде низкотемпературной плазмы (а); наноразмерный порошок после изотермической выдержки 1173 К: 1 – ПЭМ изображения; 2 – физическая модель; 3 – распределение по размерам α-фаза – аморфная фаза, к-фаза – кристаллическая фаза (б).

спаянных частиц, при этом отсутствуют ярко выраженные контактные зоны (см. рис. 2а). Данные особенности характерны для частиц менее 80 нм. Частицы диаметром ~500 нм являются закристаллизованными и соответствуют высокотемпературному α-кварц (см. рис. 1, дифрактограмма 3). Повторная изотермическая выдержка до температуры 1173 К позволяет инициировать процесс кристаллизации, в котором за счет колебательных возбуждений, создаваемых в кремнекислородном каркасе и самих $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах, происходит уплотнение решетки, при этом силы поверхностного натяжения стремятся уплотнить дефектные области и придать частицам сферическую форму (см. рис. 2б).

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы: влияние энергии термической плазмы на природный диоксид кремния β-кварц приводит к формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния SiO_2 , где связи $\text{Si}-\text{O}$ в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α-тридимита. Таким образом, стоит учитывать данный факт при добавлении его в композиционные материалы и покрытия.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0004 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J., She W., Zuo W., Iyu K., Zhang Q. Rational application of nano- SiO_2 in cement paste incorporated with silane: Counterbalancing and synergistic effects // Cement and Concrete Composites. 2021. V. 118. P. 3169–3181.

2. *Ma Q., Izu N., Masuda Y.* High orderly nano-silica assembly and its application in synthesizing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bilayer films // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 345. P. 22–30.
3. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Влияние температуры на синтез наночастиц различной морфологии в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // *Физ. и хим. стекла*. 2016. Т. 42. № 6. С. 815–818.
4. *Абзаев Ю.А., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П.* Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO_2 , синтезированного различными методами // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 9. С. 1850–1854.
5. *Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П., Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П.* Анализ изменения элементного примесного состава при получении нанопорошка диоксида кремния методом испарения электронным пучком // *Сибирский физический журн.* 2018. Т. 13. № 2. С. 53–60.
6. *Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G.* Phase transitions in SiO_2 nanopowder synthesized by electric arc plasma // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021. V. 49. № 9. P. 2618–2623.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

**СТРУКТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА
АЛЮМОКРЕМНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ НЕФЕЛИНА**

© 2022 г. Ю. О. Веляев¹, *, Д. В. Майоров², **, И. Б. Кометиани³, ***

¹Севастопольский государственный университет, Политехнический институт,
ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Кольский научный центр РАН, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

³Курский государственный университет, ул. Радищева, 33, Курск, 305000 Россия

*e-mail: velyaevyo@yandex.ru

**e-mail: d.maiorov@ksc.ru

***e-mail: ilona.kometiani@gmail.com

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Работа посвящена исследованиям по получению материалов на основе оксидов кремния и алюминия из нефелинового концентрата, основным компонентом которого является минерал нефелин. Полученные образцы исследованы методами РФА, РЭМ, порометрии, химического анализа и др. Установлено, что все они являются рентгеноаморфными веществами с размерами частиц от 40 до 300 нм, в составе которых, по данным химического анализа, массовое отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ составляет $\approx 1 : 1.2$. Исследованы структурные и кислотно-основные свойства поверхности синтезированных образцов. По данным порометрии все образцы являются преимущественно мезопористыми веществами с развитой удельной поверхности ($S_{уд} = 380–450 \text{ м}^2/\text{г}$). Выявлена прямопропорциональная зависимость между концентрацией H_2SO_4 , используемой при разложении нефелинового концентрата, и удельной поверхностью синтезированных соединений. Приводятся данные по зависимости удельного поверхностного заряда полученных образцов от pH среды, которые свидетельствуют о том, что точка нулевого заряда для синтезированных веществ смещается в более кислую область с ростом концентрации H_2SO_4 , взятой на разложение нефелина.

Ключевые слова: нефелиновый концентрат, алюмокремниевые соединения, гидролиз, удельная поверхность, точка нулевого заряда

DOI: 10.31857/S0132665121100711

ВВЕДЕНИЕ

Стекло является материалом, который известен человечеству уже более шести тысяч лет и активно используется в различных отраслях промышленности. На сегодняшний день на основе стекла получают различные стеклоизделия, которые использу-

ются как при обустройстве жилых и промышленных помещений [1], так и в других отраслях промышленности [2, 3], вплоть до получения оптических носителей информации [4] и применении в составе ионных двигателей [5]. Способы получения стекол и их составы различаются в зависимости от задач, которые ставятся перед конечным продуктом. Традиционно стеклообразующую массу, одним из компонентов которой является диоксид кремния, подвергают высокотемпературному плавлению для получения стекла, при этом в ее состав добавляются другие сопутствующие компоненты. Такими добавками выступают различные оксиды металлов, в том числе и оксид алюминия [6–8], который вводится в систему с целью снижения коэффициента расширения стекла, повышения химической стойкости, улучшения механической и термической прочности.

Для получения некоторых типов стекол используют золь-гель технологии [9–11], которые позволяют получать контролируемые высокочистые структуры, используемые для получения функциональных стекол, применяемых в наукоемких технологических процессах. Как правило, для создания устойчивых кремниевых или алюмокремниевых гелей, лигированных другими добавками, в том числе и оксидами редкоземельных металлов [12, 13], используют исходные элементоорганические соединения, например, тетраэтоксисилан, которые подвергаются гидролизу в присутствии катализатора с получением соответствующей гель-системы. Катализатором данного процесса обычно служат катионы водорода, которые также, в некоторых случаях, стабилизируют образующуюся систему. Полученный гель подвергают специальной замедленной сушке в атмосфере кислорода, азота или инертных газов, в частности гелия, при относительно невысоких температурах для получения конечного продукта. Иногда продукты гидролиза кремнийорганических растворов, лигированные специальными примесями, используются в качестве пленкообразователя на поверхности обычных стекол [14, 15], полученных традиционными способами. Это позволяет значительно повысить их прочностные свойства, а также придать им новые функциональные возможности.

Одним из видов нетрадиционного сырья при получении исходных реагентов (в том числе и многокомпонентных, а также устойчивых кремнеземных гелей, в том числе и лигированных алюминийсодержащими молекулами) для производства стекломатериалов может быть минерал нефелин $((\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, добываемый в составе апатитонефелиновой руды АО “Апатит” (г. Кировск, Мурманская обл.). Значительная часть его в настоящее время не используется и направляется в отвал в составе отходов (“хвостов”) обогащения апатитонефелиновой руды. Содержание нефелина в отвальных “хвостах” превышает 80%, а сам он обладает рядом уникальных свойств, таких как постоянство состава и возможность его разложения при обычных условиях разбавленными минеральными, и даже некоторыми органическими, кислотами. При кислотном разложении нефелина в раствор переходят как алюминий, натрий и калий в виде их соответствующих солей, так и диоксид кремния (SiO_2) в форме мономера ортокремниевой кислоты, которая с течением времени полимеризуется с образованием геля [16–19]. На основе нефелина возможно и получение достаточно стабильного геля SiO_2 , используемого для дальнейшего получения аэрогелей [20], состоящих из более высокополимерных форм ортокремниевой кислоты. Соли алюминия при значениях pH среды, близких к нейтральной, гидролизуются с образованием хлопьев, которые захватывают в свой объем флоккулы SiO_2 , при этом утяжеляясь и оседая с образованием плотного алюмокремнивого осадка. Образование таких соединений можно объяснить не только механическим захватом [21] и электростатическим взаимодействием молекул ортокремниевой кислоты и гидроксида алюминия [22, 23], но и их совместной поликонденсацией по поверхностным гидроксильным группам более крупных образовавшихся к тому времени агломератов [24, 25].

Следует отметить, что процесс полимеризации кремниевой кислоты является контролируемым и лимитируется как температурой реакционной массы, зависящей от концентрации серной кислоты, взятой на разложение, так и временем кислотной обработки нефелина [26]. В свою очередь, от степени полимеризации кремниевой кислоты зависят структурно-поверхностные свойства образующихся алюмокремнивых соединений, которые, безусловно, должны коррелироваться с кислотно-основными свойствами поверхности этих материалов. Данная зависимость должна быть следствием того, что образующиеся алюмокремниевые соединения, как и молекулы коллоидного кремнезема, содержат поверхностные гидроксильные группы. В свою очередь эти —ОН являются реакционными центрами как в процессах хемосорбции некоторых веществ, так и при электростатическом межмолекулярном взаимодействии с молекулами окружающей фазы. Понимание кислотно-основных свойств поверхности может быть предпосылками для получения на основе нефелина стабильных алюмокремнивых гелей, которые могут быть использованы для получения специальных стекол.

Целями данной работы являлись синтез и изучение структурно-поверхностных и кислотно-основных свойств образующихся при сернокислотном разложении нефелина алюмокремниевых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов использовали стандартный нефелиновый концентрат (НК) содержащий, мас. %: $28.48\text{Al}_2\text{O}_3$ ($25.72\text{Al}_2\text{O}_3$ кислоторастворимый), $14.25\text{Na}_2\text{O}$, $7.24\text{K}_2\text{O}$, $3.74\text{Fe}_2\text{O}_3$, 43.3SiO_2 , навеску загружали в химический реактор, куда предварительно была залита дистиллированная вода в количестве, необходимом для разбавления H_2SO_4 (1.830 г/см^3) до концентрации 12, 14, 16, 18 и 20% (шифр образцов: АК12, АК14, АК16, АК18 и АК20 соответственно. Расход серной кислоты составлял 90% от стехиометрического количества на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$. Разложение проводили в течение 15 мин при постоянном перемешивании. По окончании разложения кислотонерастворимая часть пульпы отделялась фильтрацией на лабораторном нутч-филт্রে, к фильтрату приливали 1 М водный раствор аммиака до достижения pH 8.50. Полученные в результате гидролиза солей алюминия осадки отделяли фильтрацией, промывали на фильтре дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на SO_4^{2-} по катиону бария и сушили до постоянной массы при 105°C .

Химический состав полученных образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400 фирмы Perkin-Elmer. Погрешность определения концентраций составляла $\pm 1\%$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD-600 в диапазоне углов 2θ от 6° до 70° с шагом 0.02° .

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta FEG 650 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Структурно-поверхностные свойства полученных образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности и пористости TriStar II 3020. Перед измерениями проводили высокотемпературную дегазацию образцов в токе сухой гелий-азотной смеси. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов и другие структурно-поверхностные характеристики с использованием методов BET и ВЖН.

Изучение кислотно-основных свойств поверхности проводили согласно методике Паркса [27], согласно которой в идентичных условиях проводилось потенциметрическое титрование одинаковой навески (0.5 г) каждого из полученных образцов, результаты которого сравнивали с идентичными данными для образца сравнения, кото-

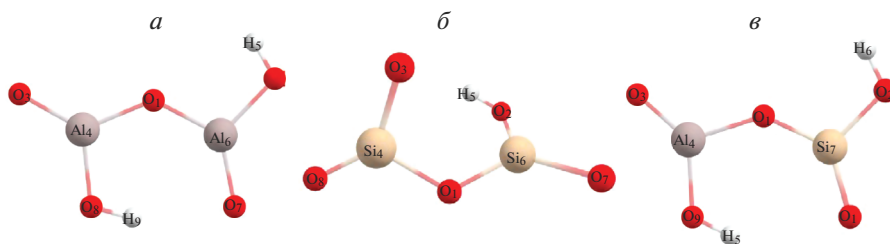


Рис. 1. Возможные структуры димеров молекул: производное гидроксида алюминия (а), производное мономерной кремниевой кислоты (б), смешанное алюмокремниевое производное (в), образующихся в процессе разложения нефелинового концентрата. Изображения получены в программной среде “Chemcraft”.

рым выступал раствор электролита, а именно 0.1 Н NaCl. Перед началом титрования к титруемому раствору добавляли 5 мл 0.1 Н NaOH. Титрование проводили 0.1 Н HCl. Скорость добавления титранта составляла 0.2 мл в мин. На основании полученных после титрования данных получали зависимость удельного поверхностного заряда от рН среды. Такие зависимости были получены для всех образцов. Измерение активности ионов водорода проводили на ионметре И-160МИ со стеклянным электродом ЭС-10603 и электродом сравнения, погруженными в титруемый раствор. Погрешность измерения при измерении составляла ± 0.05 рН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе разложения нефелинового концентрата серной кислотой в раствор переходят соли алюминия и активная кремнекислота. При повышении рН среды происходит гидролиз солей алюминия с образованием хлопьев гидроксида алюминия. Данное хлопьеобразование может быть обусловлено полимеризацией гидроксида алюминия по реакции поликонденсации с образованием димеров (рис. 1а) и более полимеризованных его форм [28]. Аналогичный процесс характерен и для мономерной кремниевой кислоты, которая образуется на начальном этапе разложения нефелина (рис. 1б), что было показано в [26]. При этом существует вероятность их взаимной полимеризации с образованием схожих структур (рис. 1в). Возможно, именно этим объясняются данные химического анализа, которые показали практически одинаковое массовое отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \approx 1 : 1.2$. в полученных алюмокремниевых соединениях, о чем свидетельствуют данные табл. 1.

Дифрактограммы всех полученных образцов имеют вид, типичный для рентгеноаморфных структур и поэтому не приводятся.

Таблица 1. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в полученных образцах

Образец	Содержание, мас. %		$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$
	Al_2O_3	SiO_2	
AK12	29.4	37.8	1 : 1.29
AK14	31.8	40.7	1 : 1.28
AK16	31.6	39.3	1 : 1.24
AK18	31.9	38.8	1 : 1.22
AK20	32.5	39.9	1 : 1.23

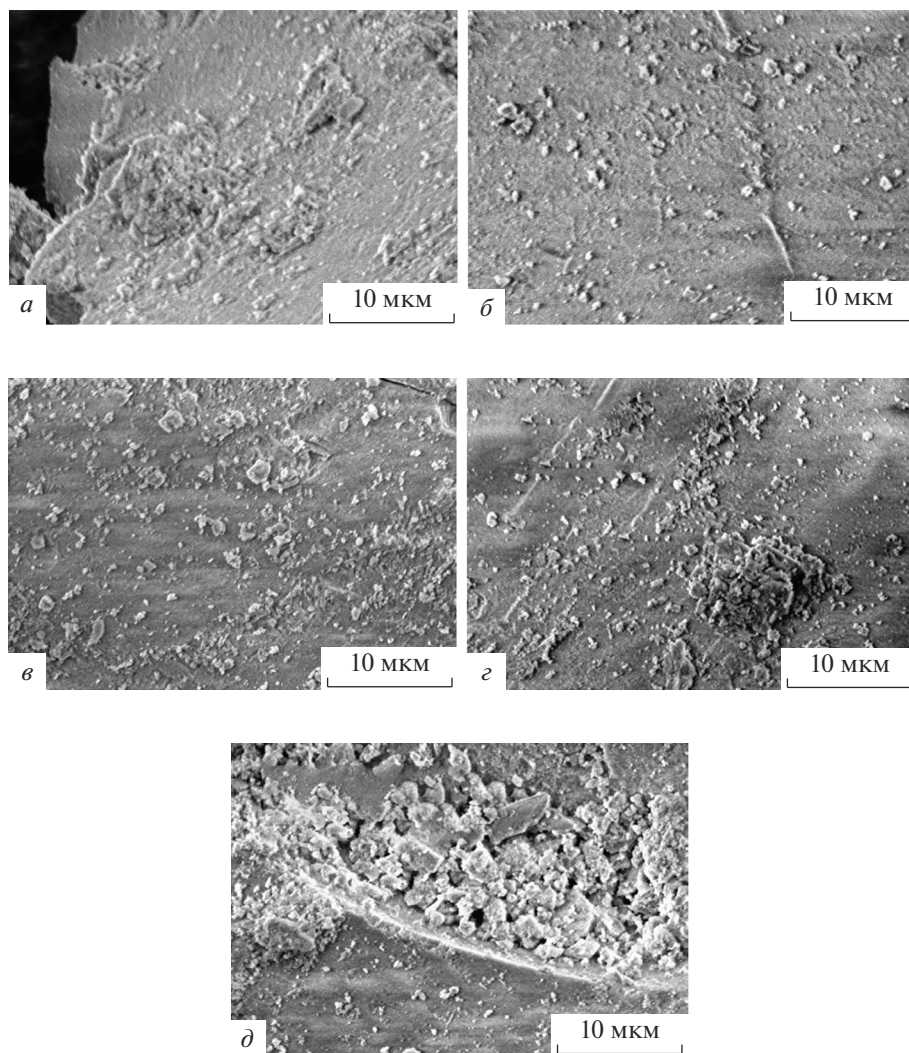


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности алюмокремниевых образцов: АК12 (а), АК14 (б), АК16 (в), АК18 (г), АК20 (д).

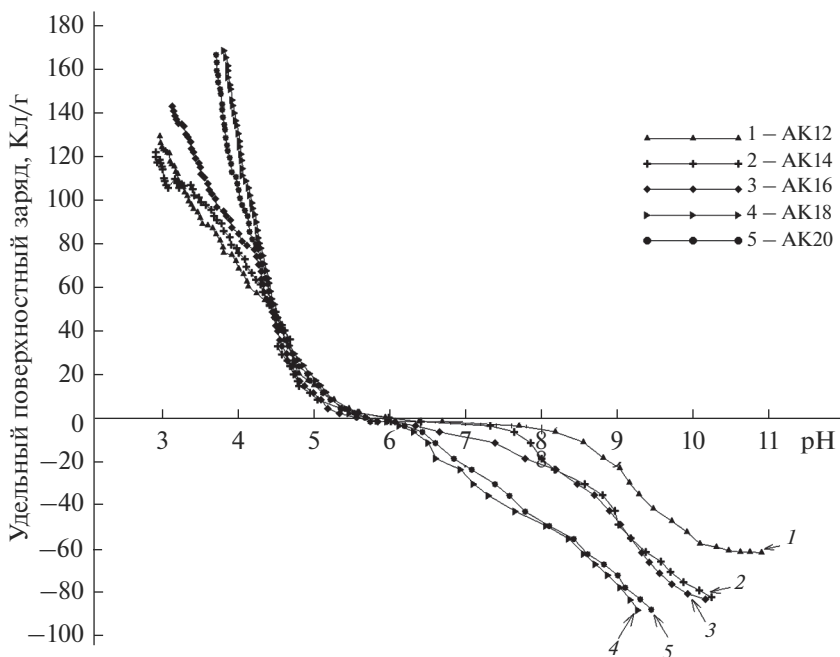
Исследования морфологии поверхности полученных образцов показали, что они представляют собой бесформенные агломераты, образованные из частиц размером от 40 до 300 нм (рис. 2). Концентрация серной кислоты, взятой для разложения нефелина, не приводит к явному морфологическому изменению синтезированных образцов.

С другой стороны, концентрация серной кислоты, взятой для разложения нефелина, и, как следствие, температура реакционной массы оказывает явно влияние на процесс разложения минерала. Это обусловлено тем, что процесс смешения H_2SO_4 с водой сам по себе экзотермический, а количество выделяемой теплоты зависит от конечной концентрации получаемой кислоты. Сюда же добавляется теплота, которая выделяется при разложении нефелина, поскольку этот процесс также является экзотермическим. Общее количество теплоты влияет на температуру реакционной массы,

Таблица 2. Структурно-поверхностные и кислотно-основные свойства алюмокремниевых соединений, синтезированных из нефелина

Показатель	Образец				
	AK12	AK14	AK16	AK18	AK20
Концентрация H_2SO_4 , мас. %	12	14	16	18	20
pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$)	6.67	6.27	6.07	5.89	5.80
Удельная внешняя поверхность ($S_{уд.}$), m^2/g	385.51	421.61	436.81	443.65	447.54
Удельный объем пор ($V_{пор.}$) ($1.7 \text{ нм} \leq d_{пор} \leq 300 \text{ нм}$), ВЛН (десорбционная ветвь), cm^3/g	0.72	0.79	0.63	0.59	0.68
Ширина пор по методу БЭТ, нм	7.21	7.68	6.25	5.79	6.26
Диаметр пор, ВЛН (десорбционная ветвь), нм	6.73	6.74	5.28	5.18	5.49

от которой напрямую зависит скорость полимеризационных процессов, протекающих с SiO_2 , перешедшим в раствор в ходе разложения (рис. 1). Скорость процессов полимеризации и их результат не отражаются заметно на морфологии и химическом составе полученных алюмокремниевых соединений, но структурно-поверхностные и кислотно-основные свойства поверхности полученных образцов, представленные в табл. 2, показывают, что определенное влияние имеет место. С увеличением концентрации серной кислоты, взятой для разложения нефелинового концентрата, снижается pH точки нулевого заряда полученных образцов (рис. 3), что говорит о росте числа поверхностных гидроксильных групп у полученных соединений, а значит и о большей степени их полимеризации, так как только более полимеризованная молекула может

**Рис. 3.** Распределение удельного поверхностного заряда для синтезированных образцов.

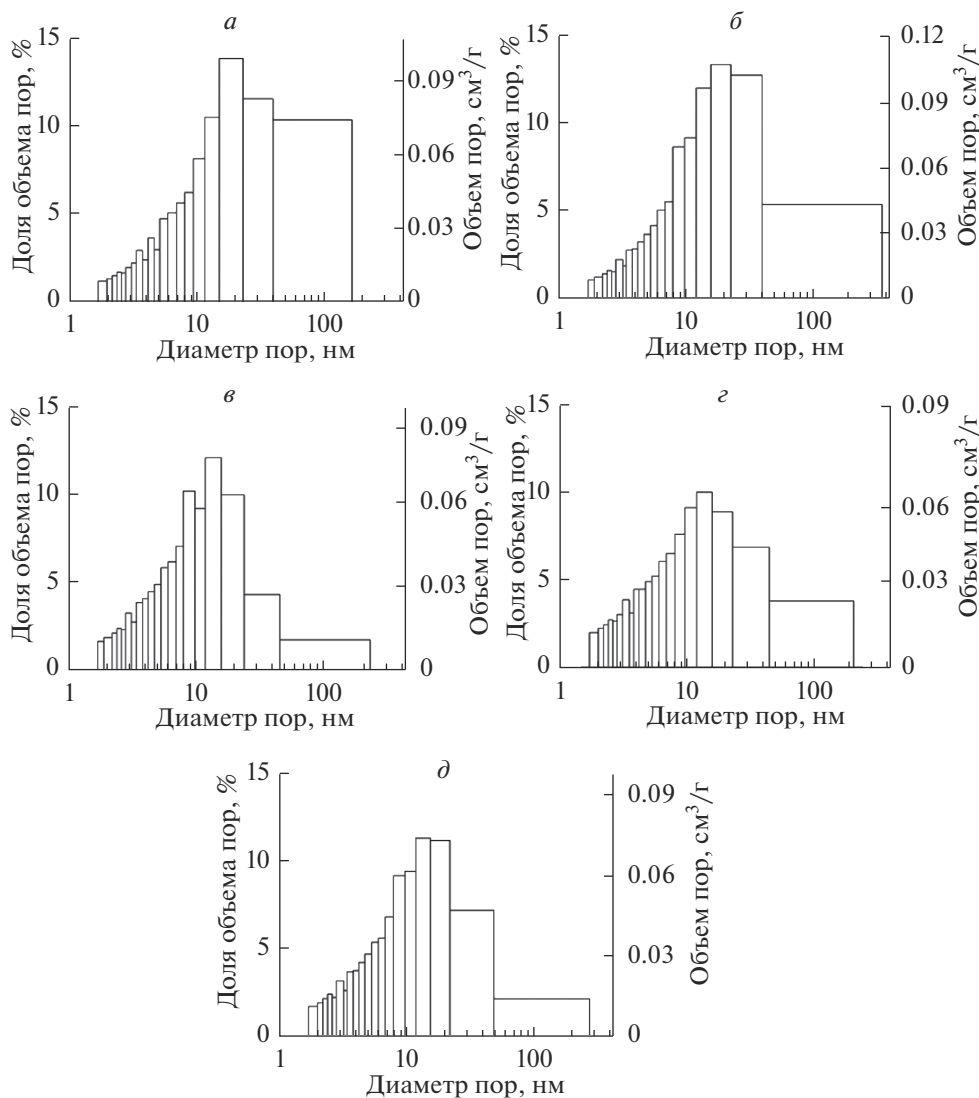


Рис. 4. Распределение объема пор по их диаметру для образцов: АК12 (*a*), АК14 (*б*), АК16 (*в*), АК18 (*з*), АК20 (*д*).

быть носителем большего количества гидроксильных групп. Выявленная взаимосвязь между удельной поверхностью и распределением удельного поверхностного заряда для полученных образцов вызывает отдельный интерес, поскольку, как следствие, по менее ресурсоемкой методике определения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ можно судить о структурно-поверхностных параметрах подобных агломератов.

С ростом концентрации серной кислоты увеличивается и удельная поверхность полученных образцов. Также наблюдается явное смещение общей пористости получаемых агломератов в сторону более мезопористых структур, что отражено на рис. 4. Остальные структурно-поверхностные характеристики не обладают широкой изменчивостью и соответствуют друг другу у полученных образцов.

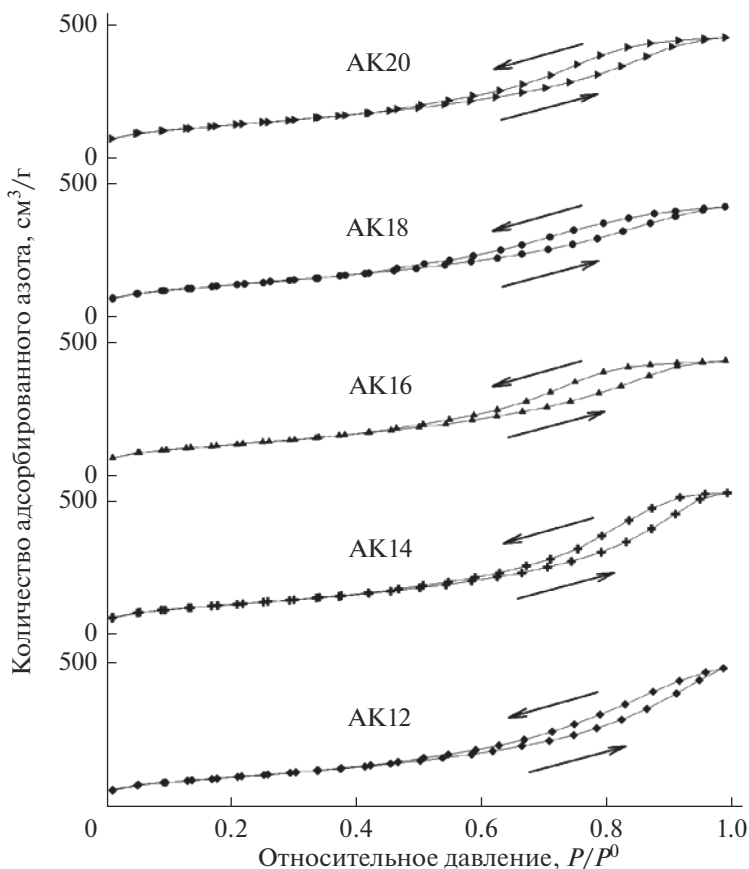


Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции азота полученными образцами.

Анализ петель гистерезиса изотерм сорбции–десорбции образцов (рис. 5) показал, что с повышением концентрации серной кислоты, взятой на разложение нефелина, перегиб в интервале значений $P/P^0 = 0.85–1$ становится более явным и отчетливым, что говорит об смещении пористости в сторону мезопор и хорошо согласуется с данными рис. 4. Таким образом, полученные образцы могут быть отнесены к типу веществ, для которых характерна капиллярная конденсация в мезопорах. Чем выше концентрация H_2SO_4 на этапе синтеза, и, соответственно, чем выше степень полимеризованности получаемых объектов, тем более выраженной мезопористой структурой они обладают. Смыкание петель гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3, говорит об отсутствии в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждается данными по распределению объема пор от их диаметра (рис. 4). Кроме того, форма петель гистерезиса говорит о том, что полученные образцы представляют собой вещества с щелевидными порами и состоящие из плоскопараллельных частиц, для которых характерна свободная моно-полислоиная адсорбция, что соответствует типу В, согласно классификации Де Бура (тип НЗ), согласно рекомендациям ИЮПАК [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что из нефелинового концентрата могут быть получены алюмокремниевые соединения с заданными структурно-поверхностными свойствами. Установлено, что полученные вещества обладают смешанной, преимущественно мезопористой структурой с развитой удельной поверхностью ($S_{уд} = 380\text{--}450 \text{ м}^2/\text{г}$), при этом они примерно в равных соотношениях содержат кремний и алюминий в пересчете на их оксиды и в целом являются аморфными структурами. Установлена взаимосвязь между концентрацией серной кислотой, взятой для разложения нефелинового концентрата, и структурно-поверхностными свойствами получаемых веществ. Так, с ростом концентрации H_2SO_4 увеличивается степень полимеризованности кремнезема, входящего в состав образующихся соединений, и, как следствие, растет удельная поверхность, а доля объема макропор снижается в сторону мезопор.

Методика синтеза алюмокремниевых соединений из нефелинового концентрата отличается простотой технологического оформления и относительно низкой трудозатратностью, что положительно влияет на экономическую эффективность технологии и получаемых веществ, которые, в свою очередь, могут найти широкое применение при получении функциональных стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Güneysi E., Atewi Y.R., Hasan M.F. Fresh and rheological properties of glass fiber reinforced self-compacting concrete with nanosilica and fly ash blended // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 211. P. 349–362.
2. Benítez T., Gómez S.Y., de Oliveira A.P.N., Travitzky N., Hotza D. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications // *Ceramics International*. 2017. V. 43(16). P. 13031–13046.
3. Oliver J.N., Su Y., Lu X., Kuo P.-H., Du J., Zhu D. Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications // *Bioactive Materials*. 2019. V. 4. P. 261–270.
4. Weber R., Nordine P., Key T., Tangeman J. Device materials based on Er^- , Ho^- , Tm^- , and Yb-doped rare earth aluminum oxide (REAL™) glass // *Proceedings of SPIE*. 2003. V4990. P. 70–76.
5. Антипов Е.А., Балашов В.В., Вебер А.В., Куфтырев Р.Ю., Могулкин А.И., Нигматзянов В.В., Панков А.И., Попов Г.А., Ситников С.А., Хартов С.А. Выбор конструкционных материалов для высокочастотных ионных двигателей // *Электронный журн. "Труды МАИ"*. № 65. С. 1–15.
6. Rosales-Sosa G.A., Masuno A., Higo Y., Inoue H., Yanaba Y., Mizoguchi T., Umada T., Okamura K., Kato K., Watanabe Y. High elastic moduli of a $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ glass fabricated via containerless processing // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. № 15. P. 15233.
7. Svensson B., Edén M. Structural rationalization of the microhardness trends of rare-earth aluminosilicate glasses: Interplay between the Re^{3+} field-strength and the aluminum coordinations // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. 378. P. 163–167.
8. Rosenflanz A., Frey M., Endres B., Anderson T., Richards E., Schardt C. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides // *Nature*. 2004. V. 430. P. 761–764.
9. Kajihara K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses // *J. Asian Ceramic Societies*. 2013. V. 1. P. 121–133.
10. Kawaguchi T., Hishikura H., Iura J., Kokubu Y. Monolithic dried gels and silica glass prepared by the sol-gel process // *J. Non-Crystalline Solids*. 1984. V. 63. P. 61–69.
11. Es'kin S.V., Kosobudskii I.D., Zhimalov A.B., Ushakov N.M., Kochubei V.I., Zakharevich A.M., Gorbachev I.A., Gorin D.A., Kul'batskii D.M. Antireflective coatings based on amorphous submicron silica particles for silicate glass: preparation, morphology of surface, optical properties // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. V. 8(11–12). P. 756–764.
12. Yoshimoto K., Masuno A., Inoue H., Watanabe Y. Transparent and high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{WO}_3$ glass prepared using containerless processing // *J. American Ceramic Society*. 2012. V. 95(11). P. 1–4.
13. Du J. Molecular dynamics simulations of the structure and properties of low silica yttrium aluminosilicate glasses // *J. American Ceramic Society*. 2009. V. 92(1). P. 87–95.
14. Еськин С.В., Кособудский И.Д., Жималов А.Б., Ушаков Н.М., Кульбацкий Д.М., Герман С.В., Музалев П.А. Антиотражающие покрытия для стекол на основе монослоев из наночастиц аморфного диоксида кремния // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 4. С. 592–598.

15. *Kosobudskii I.D., Ushakov N.M., Nikitina L.V., Zhimalov A.B., Akhmedova A.S.* Particulars of the sol-gel synthesis of titanium oxide micro- and nanoparticles for creating a composite hybrid antireflection coating on float-glass // *Glass and Ceramics*. 2018. V. 75(5–6). P. 217–221.
16. *Веляев Ю.О., Захаров В.И., Майоров Д.В.* Совершенствование технологии получения алюмокремниевое коагулянта-флокулянта на основе нефелина // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 5. С. 763–769.
17. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
18. *Лайнер Ю.А.* Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 208 с.
19. *Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А. Майоров Д.В.* Химиков технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. 4.1. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. 181 с.
20. *Velyaev Y., Maiorov D., Kometiani I.* Research on obtaining silica xerogels from nepheline and study of some of their physical and chemical properties // *Materials Science Forum*. 2020. V. 989. P. 121–126.
21. *Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Kruchinina N.E., Gutul T.D., Sidorenko A.S.* Use of ultrasound for stabilisation of nanodispersed structure of alumosilicic reagents for wastewater treatment // *J. Environmental Protection and Ecology*. 2018. V. 19(2). P. 638–645.
22. *Gupta V., Miller J.D.* Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles // *J. Colloid and Interface Science*. 2010. V. 344. P. 362–371.
23. *Kosmulski M.* Electroacoustic study of dispersions containing two types of colloidal particles // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. V. 403. P. 43–48.
24. *Vanitha N., Revathi T., Sivasakthi M., Jeyalakshmi R.* Microstructure properties of poly(phospho-siloxo) geopolymeric network with metakaolin as sole binder reinforced with n-SiO₂ and n-Al₂O₃ // *J. Solid State Chemistry*. 2022. V. 312. P. 123188.
25. *Solanki A., Singh L.P., Karade S.R., Sharma U.* Mineralogy of tricalcium aluminate hydration with silica nanoparticles // *Construction and Building Materials*. 2022. V. 340. P. 127707.
26. *Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Матвеев В.А.* Изучение кинетики полимеризации кремниевой кислоты при сернокислотной переработке нефелина // *Auditorium*. 2014. Т. 1(1). С. 33–38.
27. *Parks G.A., de Bruyn P.L.* The zero point of charge of oxides // *J. Phys. Chem*. 1962. V. 66. P. 967–973.
28. *Parthasarathy N., Buffle J.* Study of polymeric aluminium(III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation // *Water Research*. 1985. V. 19(1). P. 25–36.
29. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity, second ed., Surface chemistry, Academic press, 1982.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМОРФНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ШИХТАХ ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. О. А. Добринская¹, *, Н. И. Минько¹

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия
*e-mail: olgadobr_aya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Статья посвящена исследованию реакционной способности различных аморфных горных пород (диатомит, перлит, трепел) и выявлению отличительных технологических особенностей синтеза стеклокристаллических материалов на их основе. Проведена сравнительная оценка горных пород по химическому и минералогическому составу и реакционной способности шихт на их основе. Представлены результаты разработки шихт и синтеза стеклокристаллического материала.

Ключевые слова: аморфная горная порода, диатомит, перлит, трепел, реакционная способность, шихта, стеклокристаллический материал, петроситалл

DOI: 10.31857/S0132665121100747

ВВЕДЕНИЕ

Внимание аморфным горным породам, как сырью для производства стеклокристаллических материалов, уделяется довольно давно. Возможность получения стеклокристаллических материалов (петроситаллов) в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})\text{--CaO--MgO--R}_2\text{O}$, к которой относится большинство горных пород – изверженных (базальт, диабаз, гранит и др.), осадочных (глины, каолины, пески, диатомиты, трепелы и др.) и метаморфических (сланцы, мраморы и др.) – изучена и подтверждена в ряде исследований [1–3]. Анализ этих исследований показал, что в области получения стеклокристаллических материалов, в частности петроситаллов, методом направленной кристаллизации накоплен достаточно большой опыт: проведены исследования по кристаллизации стекол на основе горных пород и получены материалы, обладающие мелкозернистой структурой и высокими физико-химическими и механическими свойствами.

Однако промышленная технология ситаллов на основе горных пород крайне ограничена вследствие неоднородности исходного сырья и необходимости его усреднения.

Большое разнообразие петругического сырья, его широкая распространенность в природе, благоприятные условия залегания, дешевизна могут стать решением экологических проблем и подтвердить целесообразность использования горных пород для

Таблица 1. Химические составы усредненных проб аморфных горных пород

Порода	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	RuO ₄
Диатомит	87.22	6.79	2.22	1.08	1.25	0.431	0.245	0.265	0.216
Перлит	72.0	16.45	1.06	4.30	0.422	0.863	4.21	0.145	0.186
Трепел	79.93	10.99	3.17	1.99	1.81	0.838	0.273	0.687	0.19

промышленного производства ситаллов. Но для этого необходимо решить ряд задач, к которым можно отнести, например, оценку пород с наибольшей реакционной способностью, а также создание технологии ситаллов, при которой стадия подготовки сырья и его усреднения будет требовать меньших затрат.

В этом плане настоящая работа направлена на исследование реакционной способности таких аморфных горных пород, как диатомит, перлит и трепел, установлены отличительные технологические особенности синтеза, кристаллизации, других физико-химических процессов и свойств материалов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования была разработана структурно-логическая схема (рис. 1), а в качестве объектов исследования выбраны аморфные горные породы (диатомит Инзенского месторождения, Ульяновская обл.; перлит Мухор-Талинского месторождения, Республика Бурятия; трепел месторождение в Белгородской обл., Шебекинский р-он).

В ходе исследований отобранных и усредненных партий аморфных горных пород были изучены химические (табл. 1) и минералогические составы, а также разработаны рецепты сырьевых смесей (шихт) для синтеза стеклокристаллических материалов. Проведена оценка реакционной способности разработанных шихт, а также синтезированы стеклокристаллические материалы и исследованы их физико-химические свойства (плотность, пористость, прочность при сжатии, микротвердость, водопоглощение, кислотостойкость).

Основным компонентом горных пород является диоксид кремния – SiO₂, количество которого в исследованных породах различно и составляет: для диатомита порядка 87 мас. %, трепела – 80 мас. %, перлита – 72 мас. %. Также присутствуют оксиды алюминия и железа(III), щелочные и щелочноземельные оксиды. По количеству щелочных оксидов перлит превосходит диатомит и трепел, в частности содержание оксида натрия в перлите более 4%, а в диатомите и трепеле 0.25 и 0.02% соответственно.

Чем меньше в составах горных пород оксида натрия, тем потребуется большее количество соды, которая повышает реакционную способность шихт.

В исследованных материалах наблюдалось повышенное содержание Fe₂O₃ (для диатомита – 2.22 мас. %, перлита – 1.06 мас. %, трепела – 3.17 мас. %) в сравнении с кварцевыми песками, применяемыми в традиционной технологии, что играет положительную роль, так как наличие Fe₂O₃ в составе способствует кристаллизации стекла и дает возможность использования исследуемых материалов в производстве стеклокристаллических материалов.

Определение фазового состава изучаемых материалов производили путем сравнения экспериментального набора значений 2θ , d_{hkl} и I/I_0 , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями d_{hkl} и I/I_0 , которые представлены в порошковой рентгенометрической картотеке, издаваемой Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Анализ рентгенограмм показал, что главным пороодообразу-

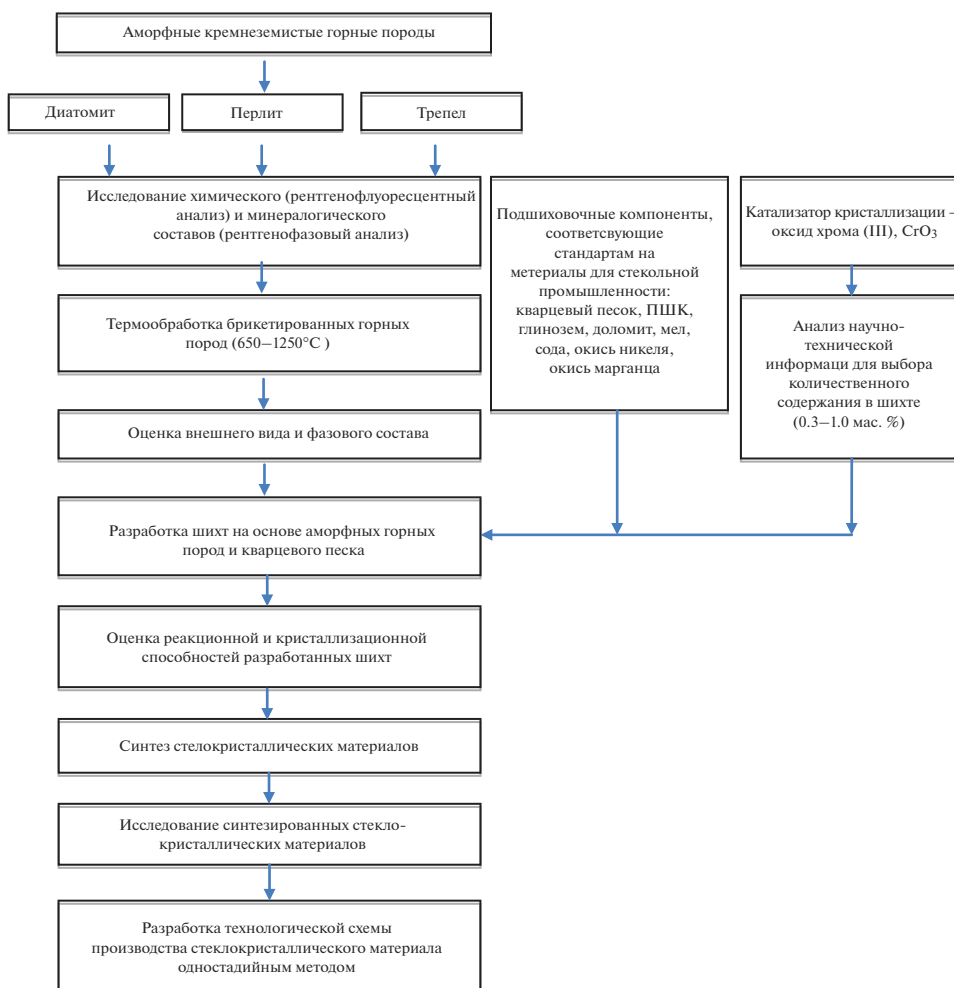


Рис. 1. Структурно-логическая схема исследований.

ющим минералом диатомита является рентгеноаморфный опал, в виде примесей содержатся кристаллический α -кварц (d , Å: 4.270, 3.357, 1.822 по ASTM № 5-0490) и монтмориллонит (рис. 2). Идентифицировать кристаллические минеральные фазы перлита не представляется возможным из-за отсутствия на его рентгенограмме значимых по интенсивности отражений. Трепел сложен, в основном, α -кварцем (d , Å: 4.270, 3.357, 2.284, 1.822 по ASTM № 5-0490) и примесями монтмориллонита.

Основным критерием при комплексной химической оценке исходных материалов, а также пригодности их использования в технологии стекла и ситаллов, рекомендуется [1] использовать силикатный коэффициент основности ($K_{\text{осн}}$), по величине которого выделяется 5 групп материалов: ультраосновные ($K_{\text{осн}} > 1.6$), основные ($1.2 < K_{\text{осн}} < 1.6$), нейтральные ($0.8 < K_{\text{осн}} < 1.2$), кислые ($0 < K_{\text{осн}} < 0.8$), ультракислые ($K_{\text{осн}} < 0$).

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0.93\text{MgO} + 0.6\text{R}_2\text{O}) - (0.55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.7\text{SO}_3)}{0.93\text{SiO}_2}$$

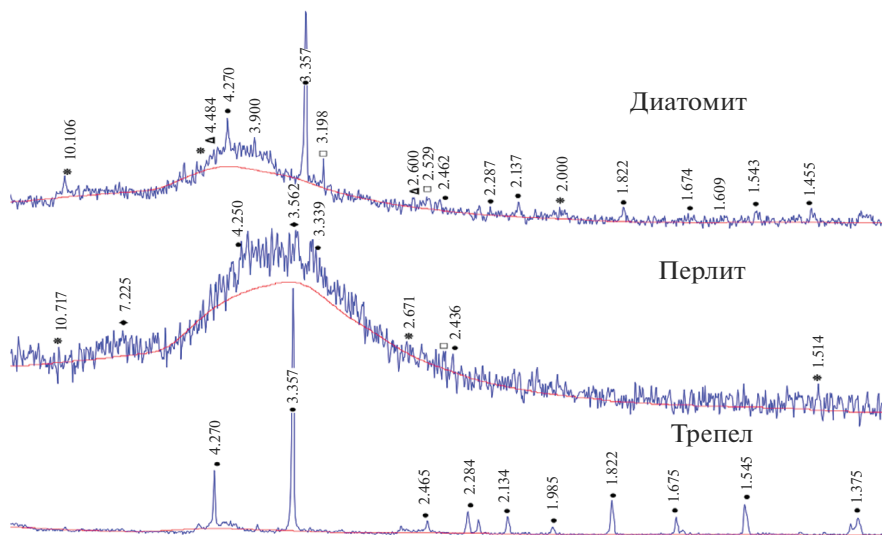


Рис. 2. Рентгенограммы горных пород: ● – α -кварц; □ – плагиоклазы; Δ – монтмориллонит; ◻ – гидроклады; ◆ – каолинит.

В технологии стекла и стеклокристаллических материалов рекомендуется использовать ультракислые материалы, к которым, согласно полученным значениям, относятся исследованные горные породы ($K_{\text{осн}}$ диатомита = -0.027 , $K_{\text{осн}}$ перлита = -0.046 , $K_{\text{осн}}$ трепела = -0.044).

Также известно, что для получения стеклокристаллических материалов с мелкозернистой структурой, необходимо обеспечить переход присутствующего в составе железа в более высокую степень окисления (Fe^{3+}). Силикатный коэффициент основности ($K_{\text{осн}}$) позволяет оценить породы с этой точки зрения, и предположить, что материалы на основе диатомита будут обладать наиболее мелкозернистой структурой.

Немаловажным критерием оценки горных пород является их поведение при воздействии высоких температур (брикетированные аморфные горные породы подвергались термической обработке в интервале температур $650\text{--}1250^\circ\text{C}$ с шагом 50°C и выдержкой при каждой температуре в течение 60 мин). Изменение окраски пород в процессе термической обработки свидетельствует об образовании различных форм железа. От степени окисления железа зависит процесс кристаллизации и структура конечного материала. Наиболее интенсивное усиление окраски наблюдалось у диатомита (во всем объеме образца) при температурах $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ – от желтого до красно-коричневого, что говорит об увеличении количества Fe^{3+} . Следовательно, состав на основе диатомита будет обладать повышенной кристаллизационной способностью.

Проведенная оценка продуктов обжига горных пород (рис. 3) показала следующее: для диатомита и продуктов его обжига наблюдается присутствие α -кварца, которое остается неизменным до температуры 900°C , при увеличении температуры до 1100°C количество α -кварца снижается, а кристобалита интенсивно растет; снижается количество аморфной фазы за счет ее кристаллизации, анализ рентгенограмм перлита показал преобладание аморфной фазы, количество которой увеличивается с повышением температуры термообработки до 1100°C , на рентгенограммах трепела заметно практически полное отсутствие аморфной фазы, что в сочетании с высоким содержанием

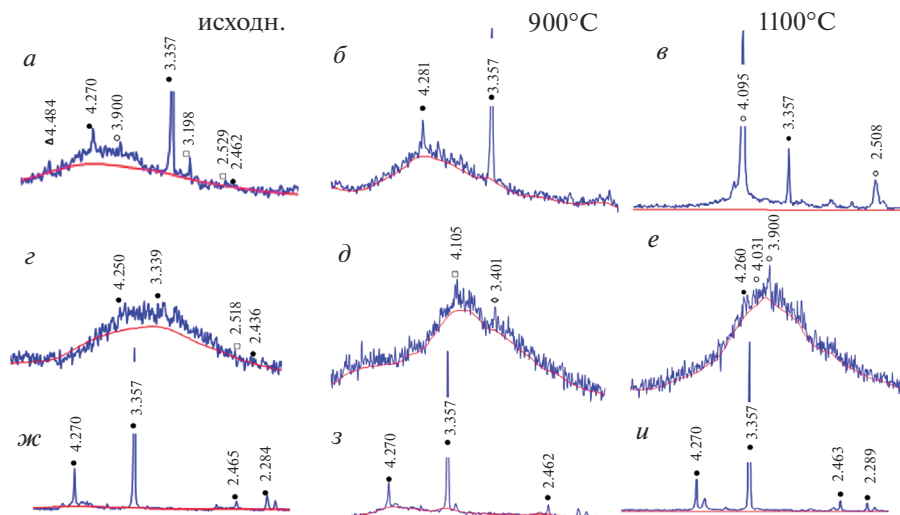


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм аморфных разновидностей кремнезема исходных и термообработанных при $T = 900, 1100^\circ\text{C}$; ● – α -кварц; ○ – β -квистобалит; □ – плагиоклазы; Δ – монтмориллонит; ◇ – β -кварц: диатомит (а–в), перлит (е–е), трепел (ж–и).

оксида алюминия тормозит превращение α -кварца в кривобалит, с повышением температуры до 1100°C заметно снижение α -кварца, но оно незначительно.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о целесообразности применения исследуемых горных пород для разработки шихт и дальнейшего синтеза стеклокристаллических материалов.

В данной работе, после анализа научно-технической информации, для получения стекла за основу был принят следующий химический состав, содержащий, мас. %: $52\text{--}57\text{SiO}_2$, $8\text{--}16\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.5\text{--}3\text{Fe}_2\text{O}_3$, $7\text{--}9\text{MgO}$, $12\text{--}15\text{CaO}$, $2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, $2\text{--}4\text{K}_2\text{O}$, $0.3\text{--}0.5\text{MnO}$ и до 0.3NiO сверх 100% [4].

В работе исследовали 2 серии шихт на основе горных пород (табл. 2): 1 серия (Ш1): шихты, в которых основной компонент – горная порода, а недостающее количество оксида алюминия вводится в состав шихты глиноземом, 2 серия (Ш2): горная порода, а в качестве материала для подшихтовки оксида алюминия используется ПШК.

Для сравнения готовили шихту на основе кварцевого песка.

В разработанные шихты для синтеза стеклокристаллических материалов аморфные кремнеземистые породы вводились в количестве от 65 до 80 мас. %, а для подшихтовки недостающих компонентов применялись глинозем, доломит, мел, сода, поташ, а также оксиды железа, марганца, никеля.

Присутствие в составе стекла оксида железа Fe_2O_3 способствует кристаллизации, в случаях, когда содержание оксидов железа составляет $8\text{--}35$ мас. % использование дополнительных катализаторов кристаллизации не требуется [4].

В исследуемом составе стекла количество Fe_2O_3 составляло $0.5\text{--}3$ мас. %, что потребовало введения в состав катализатора кристаллизации, в качестве которого использовали оксид хрома(III) в количестве 1 мас. % (согласно имеющимся исследованиям [4], количество Cr_2O_3 для высокожелезистых стекол находится в пределах $0.3\text{--}1.0$ мас. %).

Таблица 2. Составы шихт для производства ситалла

Сырьевой материал	Содержание материала в шихте, мас. ч						
	КПШ	1 серия			2 серия		
		ДШ1	ПШ1	ТШ1	ДШ2	ПШ2	ТШ2
Кв. песок	57.785	–	–	–	–	–	–
Горная порода	–	65.992	78.984	72.018	26.952	77.838	40.102
ПШК	–	–	–	–	47.827	–	37.854
Глинозем	12.55	8.159	–	4.718	–	–	–
Доломит	34.584	30.816	32.649	28.633	39.319	38.477	39.491
Мел технический	5.833	7.463	5.355	8.086	–	–	–
Сода	5.519	5.219	–	5.161	–	–	–
Поташ	5.083	3.865	–	2.679	–	–	–
Окись железа	2.535	1.0704	1.679	0.244	1.889	1.661	1.281
Σ	123.889	122.854	118.667	121.539	115.987	117.976	118.728
Сверх 100%							
MnO (0.5%)	0.619	0.613	0.593	0.608	0.58	0.59	0.594
NiO (0.3%)	0.372	0.368	0.356	0.365	0.348	0.354	0.356
Cr ₂ O ₃ (1.0%)	1.239	1.226	1.187	1.215	1.16	1.18	1.187

Максимальное количество катализатора выбрано с целью изучения возможности получения стеклокристаллического материала по одностадийной технологии не предусматривающей дополнительной термообработки.

В стекольных шихтах часто одновременно протекает сразу несколько реакций, которые по большей части гетерогенные, топохимические и идут в диффузионно-кинетическом режиме. Оценка реакционной способности разработанных шихт, произведенная по кажущейся энергии активации [5], формально для реакции 1-го порядка, показала, что наиболее реакционно способной является шихта на основе перлита, так как ее энергия активации имеет самое низкое значение (51.9 кДж/моль) в сравнении с шихтами на основе диатомита (59.0 кДж/моль) и трепела (82.8 кДж/моль).

Основой для расчета энергий активации послужили результаты спекания разработанных шихт в интервале температур 600–800°C. Расчет энергии активации произведен по формуле [5]:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\ln \left(\frac{m_1}{m_{01}} \right)}{\ln \left(\frac{m_2}{m_{02}} \right)},$$

где m_1 и m_2 – исходная и конечная масса шихты, T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры обработки шихт, R – универсальная газовая постоянная.

Процесс синтеза стеклокристаллического материала проходил по комбинированной стекольной и керамической технологии, включающей стадии подготовки шихты, варки стекла, формования и отжига. Рабочие температуры процесса составляли 1000–1500°C с шагом 100°C. Внимания заслуживают материалы, полученные при температурах 1300, 1400 и 1500°C (рис. 4).

Образование плотной структуры в этих образцах обуславливается наличием небольшого количества аморфной фазы, связывающей закристаллизованные частицы.

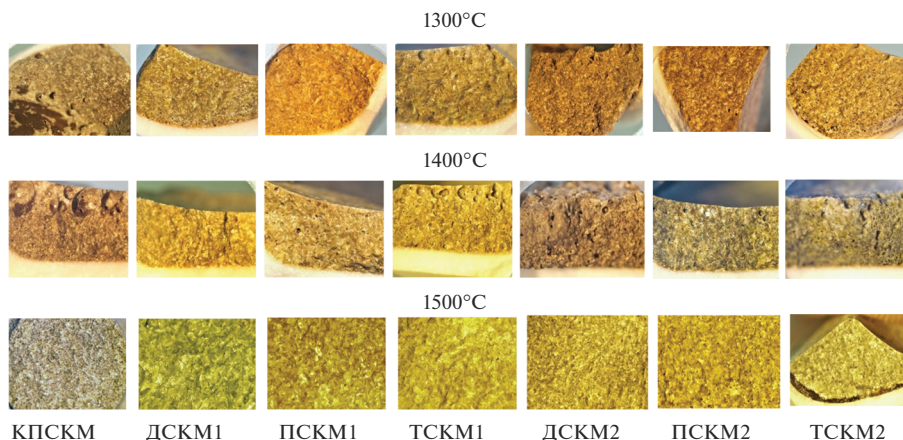


Рис. 4. Снимки синтезированных стеклокристаллических материалов из шихт на основе: КПСКМ – кв. песка; ДСКМ1, ДСКМ2 – диатомита; ПСКМ1, ПСКМ2 – перлита; ТСКМ1, ТСКМ2 – трепела.

При нагревании до 1300°C наблюдалось выделение газов, растворенных внутри материала, но идущая кристаллизация не позволила в полной мере от них избавиться. При повышении температуры до 1400°C в шихтах наблюдалось замедление процесса освобождения от газовых включений, поэтому в материалах наблюдалось увеличение количества и размера пор.

Наиболее плотной структурой и практически нулевой пористостью обладали материалы, полученные при температуре 1500°C.

Анализ рентгенограмм стеклокристаллических материалов, синтезированных при температуре 1500°C показал, что наиболее выражены пики пироксенов, в частности диопсида (d , Å: 3.003, 2.515, 2.560 по ASTM № 11-654), а также анортита (d , Å: 3.226, 2.950 по ASTM № 12-301) и альбита (d , Å: 3.770, 2.912 по ASTM № 20-554), наблюдаются следы таких минералов, как ортоклаз, энстатит, волластонит, окерманит.

На рис. 5 представлена рентгенограмма стеклокристаллического материала на основе кварцевого песка. Следует отметить, что минералогический состав для всех ситаллов на основе горных пород и кварцевого песка одинаков, и отличается только количеством стекловидной фазы. Во всех СКМ на основе аморфных горных пород стекловидной фазы меньше, чем в СКМ на кварцевом песке, это объясняется тем, что в шихте с кварцевым песком реагировала чистая сода, реакции протекали легче и образовывалось наибольшее количество аморфной (стекловидной) фазы. Наименьшее количество стекловидной фазы наблюдалось на рентгенограммах СКМ, полученных из шихт на основе перлита (1 серия), так как температура 1500°C для варки этих шихт высока и это послужило кристаллизации стекловидной фазы, выделившейся при более низких температурах.

Синтезированные стеклокристаллические материалы имели мелкозернистую плотную структуру, обладали минимальной пористостью, а свойства материала сопоставимы, в некоторых случаях, со свойствами шлакоситаллов и известных пироксеновых ситаллов, а по значениям плотности, синтезированные на основе диатомита и трепела ситаллы, их даже превосходили (табл. 3).

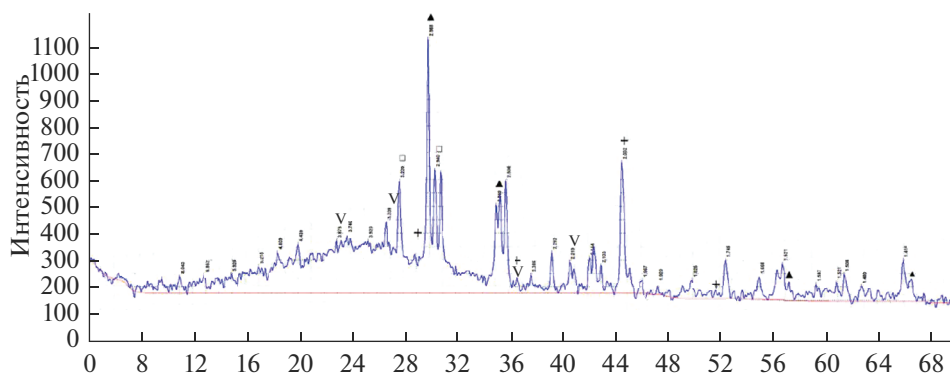


Рис. 5. Рентгенограмма КПСКМ, синтезированного при 1500°C: ▲ – пироксены; □ – альбит, анортит; + – оккерманит; ● – кристобалит; ◆ – энстатит; ◇ – гематит; ■ – ортоклаз; ▼ – волластонит.

Таблица 3. Сравнительная таблица свойств полученных СКМ со свойствами подобных материалов

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Пористость П, %	Водопогло- щение В, %	Микротвер- дость, МПа	Прочность при сжатии Р, МПа	Кислото- стойкость, %
Синтезированные материалы:						
КПСКМ	3.677	1.028	0.35	11342.3	10.78	98.32
ДСКМ1	3.838	0.083	0.029	6742.61	58.5	99.18
ДСКМ2	3.846	0.687	0.242	7443.86	39.2	98.6
ПСКМ1	3.455	9.855	3.839	5954.65	9.8	92.0
ПСКМ2	3.801	0.711	0.25	6593.06	11.8	98.0
ТСКМ1	3.910	0.723	0.187	7600.01	54.3	99.1
ТСКМ2	4.203	0.477	0.165	8181.44	35.5	99.24
Шлакоситалл [6]	2.6–2.8	–	0	8100–8400	70–90	99.1–99.8
Пироксеновый Fe-содержащий шлакоситалл	3.2	–	0	8500	–	98.0–99.0
Ситаллпироксе- нового состава 67 _c [4]	2.93	–	0	9700	95	99.1–99.3
Базальтовое ка- менное литье [7]	2.9–3.0	–	0.05–0.22	–	25–50	97.0–99.0
Гранит	2.6–2.8	3–10	0.2–0.5	–	21	–
Керамзит	0.28–0.37	до 70	–	–	1–1.8	–

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования удалось установить: из исследуемой группы материалов для разработки стеклокристаллических материалов целесообразно использование диатомита и трепела, как пород с высоким содержанием кристаллической фазы и высокой кристаллизационной способностью, в качестве катализатора кристаллизации в данных сырьевых композициях эффективно использование окси-

дов железа в сочетании с оксидом хрома в высших степенях окисления, для планирования шихт с участием аморфных горных пород при разработке стекловидного материала целесообразно использовать перлит, как материал, обладающий не только наибольшим количеством аморфной фазы, но и наивысшей реакционной способностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Некоторые особенности кристаллизации стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1987. № 4. С. 496–501.
2. Минько Н.И., Ковальченко Н.А. Электрические и магнитные характеристики железосодержащего стекла в процессе его кристаллизации // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 5–8.
3. Махмудов Ш.А.У., Баркинов Д.Д.У., Андреев В.В. Стеклокристаллические материалы на основе горных пород // Евразийское научное объединение. 2020. № 6-2. С. 136–138.
4. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск: Изд-во БГУ, 1974. 224 с.
5. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 102 с.
6. Поляк В.В., Саркисов П.Д., Солинов В.Ф., Царицын М.А. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов. М.: Изд. "Стройиздат". 1983. 432с.
7. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных кристаллических материалов. М.: Изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1997. 218с.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СИНТЕЗА ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РФ

© 2022 г. Е. А. Яценко¹, *, Б. М. Гольцман¹, Ю. В. Новиков¹,
В. М. Курдашов¹, Л. В. Климова¹

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

*e-mail: e_yatsenko@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Рассмотрена возможность синтеза стеклокристаллических геополлимерных материалов на основе золошлаковых отходов, образованных при сгорании угольного топлива на электростанциях. Разработаны составы шихт, проведен синтез геополлимерных материалов. Проанализирована плотность и равномерность пористой структуры полученных образцов, выбраны вещества-порообразователи, оказывающие наибольшую вспенивающую активность, подобрано оптимальное количество щелочного активатора для синтеза геополлимера. Исследован фазовый состав полученных образцов.

Ключевые слова: золошлаковый отход, Арктическая зона, геополлимер, порообразователь, вспенивание, щелочной активатор, формирование структуры

DOI: 10.31857/S0132665121100620

ВВЕДЕНИЕ

На угольных электростанциях при сжигании угольного топлива образуется большое количество золошлаковых отходов (ЗШО), которые являются минеральной негорючей частью угля, представляющей собой смесь золы-уноса и шлаковых отходов. Ежегодно в Российской Федерации образуется около 22 млн т ЗШО, а суммарное количество угольных отходов по разным оценкам составляет от 1.4 до 1.8 млрд т, располагающихся на территориях площадью более 20 тыс. кв. км [1, 2]. В настоящее время в РФ утилизируется (перерабатывается для дальнейшего использования в хозяйственной деятельности) не более 10–12% таких отходов [3]. Основным потребителем ЗШО является цементная промышленность, однако химический и фазовый состав позволяет использовать их в различных отраслях производства.

Геополлимеры – это новый класс материалов, представляющих собой трехмерные стеклокристаллические алюмосиликатные материалы, состоящие из последовательностей тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄], соединенных мостиковыми кислородами, где положительными ионами (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺ и др.) уравновешивают отрицательный заряд алюминий-кислородного тетраэдра [AlO₄], обусловленный нескомпенсированно-

стью зарядов кислорода O^{2-} и алюминия Al^{3+} в четверной координации. При взаимодействии алюмосиликатных материалов с сильнощелочной средой протекают процессы гидролиза, олигомеризации, полимеризации и конденсации. Новообразованный полимерный гель связывает между собой непрореагировавшие или частично прореагировавшие частицы алюмосиликатов.

Геополимерные материалы обладают долговечностью, экологичностью, устойчивостью к воздействию тяжелых металлов, которые становятся частью геополимерной матрицы без ее деструкции [4]. Геополимеры нашли применение в строительстве, в качестве исходного материала для плит перекрытия, реставрации архитектурных сооружений [5]. Также имеются исследования [6, 7] которые свидетельствуют о высокой морозостойкости (150 циклов заморозки–оттаивания) геополимеров.

Осуществить производство геополимерных материалов можно как с применением природного сырья (магматические горные породы, метакаолинит, песок) так и сырья техногенного (стеклоотходы, в том числе свинец-содержащие, отходы переработки алюминиевого и сталеплавильного производства, отходы бокситов и т.д.) происхождения [8–11]. Для этих целей также весьма целесообразно применение ЗШО, так как последние содержат в своем составе значительные количества стекловидных алюмосиликатных фаз и обладают высокой дисперсностью [12]. Также этот процесс позволит превратить значительный объем отходов в полезный продукт.

Наиболее перспективными являются пористые геополимерные материалы, получаемые путем вспенивания геополимерной смеси добавками-порообразователями (вспенивающими агентами). Благодаря своей дешевизне, простоте технологического оформления процесса производства, высокой термической и химической стабильности, вспененные геополимеры являются одними из самых многообещающих неорганических композитных материалов [13–16]. Кроме того, они обладают низкой плотностью – менее 1000 кг/м^3 и, как следствие, низкой теплопроводностью, что позволяет в перспективе использовать их в качестве недорогих теплоизоляционных материалов.

Наиболее технологичным методом вспенивания является химическое вспенивание с применением различных вспенивающих добавок (пероксид водорода, алюминиевый порошок), применение которых ведет к активному пенообразованию. С экономической точки зрения целесообразным является синтез геополимеров по низкотемпературной технологии, при температуре менее 100°C . Таким образом, целью данной работы является рассмотрение возможности получения геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов от сжигания угля по низкотемпературной технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования было разработано две серии составов. В серии 1 основным сырьем был золошлак Апатитской ТЭЦ, в серии 2 – золошлак Северодвинской ТЭЦ-1. Истинную плотность золошлаков определяли пикнометрическим методом, для ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1 она составляет 2034 кг/м^3 , для ЗШО Апатитской ТЭЦ – 1832 кг/м^3 . Химический состав применяемых сырьевых материалов, полученный с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, приведен в табл. 1.

Основное сырье подвергалось помолу до размера частиц менее 250 мкм [17, 18]. Смешение компонентов осуществлялось согласно табл. 2 в следующей последовательности: в отдельной емкости смешивали твердый гидроксид натрия и воду до получения 12 М раствора, к которому далее доливали раствор силиката натрия (жидкое стекло), химический состав которого представлен в табл. 1, и перемешивали в течение 10 мин. Полученную смесь порциями вливали в подготовленный порошок измельченного сырья и перемешивали в течение 30 мин. К смеси добавляли порообразователь (порошок алюминия или 30% раствор пероксида водорода) и снова тщательно перемешивали. Полученную смесь заливали в цилиндрические формы диаметром 40 и вы-

Таблица 1. Химический состав применяемых сырьевых материалов

Источник ЗШО	Химический состав*, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
Апатитская ТЭЦ	52.39	22.15	7.73	3.59	2.63	0.37	1.05	1.94	0.78	0.36	6.05
Северодвинская ТЭЦ-1	60.75	17.67	5.93	2.07	2.71	0.32	0.82	2.29	3.54	0.21	2.29
Жидкое стекло	29.2	0.61	0.1	0.2	—	0.11	—	—	14.26	—	55.52

* Представлены оксиды, содержание которых выше 0.1 мас. %.

Таблица 2. Пилотные составы геополимеров на основе ЗШО ТЭЦ Арктической зоны

№	Содержание компонента, мас. %					Плотность кг/м ³
	ЗШО	NaOH (сухой)	жидкое стекло	пероксид водоро- да (сверх 100)	порошок Al (сверх 100)	
Северодвинская ТЭЦ-1						
П1	73	2	25	—	—	1760
П2	73	2	25	0.4	—	1500
П3	73	2	25	—	0.1	1180
Апатитская ТЭЦ						
П1	73	2	25	—	—	1220
П2	73	2	25	0.4	—	1190
П3	73	2	25	—	0.1	1190

сотой 40 мм. После выдержки в течение 24 ч образцы извлекали из форм и оставляли при комнатной температуре на 14 сут. После выдержки была исследована плотность образцов.

Линейные размеры цилиндрических образцов после отверждения определяли штангенциркулем с точностью ± 0.1 мм. Массу образцов измеряли с точностью ± 0.01 г. Плотность образцов d , кг/м³, определяли по формуле (1):

$$\rho = m / (\pi r^2 h), \quad (1)$$

где m – масса образца, г, r – радиус основания цилиндрического образца, см, h – высота цилиндрического образца, см.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью порошкового рентгенофазового анализа (XRD). Образцы были измельчены и исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, США). Использовано характерное излучение медного анода (длины волн $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1.5406 Å, $\text{CuK}_{\alpha 2}$ 1.5444 Å). Условия съемки: 35 кВ–30 мА. Интерпретация данных осуществлялась с использованием программного комплекса Crystallographica Search-Match Version 3 базы данных ICDD PDF 2 (Международный центр дифракционных данных).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были рассмотрены процессы структурообразования пористых геополимерных материалов с введением порообразующих добавок. Составы и результаты исследований представлены в табл. 2, а их структура на рис. 1.

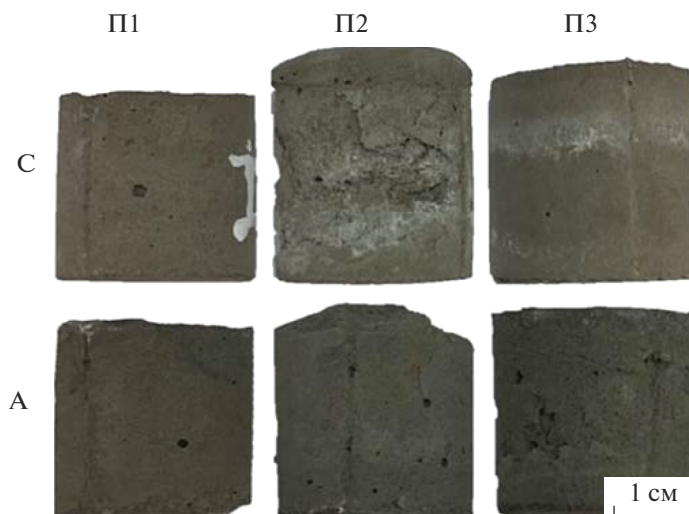


Рис. 1. Структура образцов геополимеров. С – золошлак Северодвинской ТЭЦ-1, А – золошлак Апатитской ТЭЦ.

Исходя из результатов видно, что полученные образцы геополимеров обладают меньшей плотностью в сравнении с исходными сырьевыми материалами. Динамика вспенивания показала, что для образцов геополимеров на основе ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1, лучшую порообразующую активность проявил порошок алюминия, пероксид водорода показал худший результат. Для образцов геополимеров на основе ЗШО Апатитской ТЭЦ порообразующая активность порошка алюминия и пероксида водорода показала одинаковый результат, так как плотность полученных образцов идентична.

Составы П1, П2, П3 на основе ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1 не обладают развитой пористой структурой. Композиция П1 обладает наибольшей плотностью, так как в ее состав не вводился порообразователь, плотность композиции П3 наименьшая из исследуемых, что свидетельствует о наибольшей порообразующей активности алюминиевой пудры в данном случае.

Составы П1, П2, П3 на основе ЗШО Апатитской ТЭЦ также не обладают развитой пористой структурой. Все три образца имеют относительно близкую плотность и структуру, что свидетельствует в данном случае о низкой порообразующей активности как алюминиевой пудры, так и раствора пероксида водорода.

Механизм вспенивания исследованных смесей можно описать следующим образом. При смешивании силикатного сырья с раствором гидроксида натрия протекает реакция, описываемая схемой (2), в результате которой образуются щелочные гидроксилы. При дальнейшем нагреве из гидроксилатов и жидкого стекла выделяется химически связанная вода, пары которой обеспечивают образование пористой структуры. Дополнительное введение раствора пероксида водорода ведут к его разложению по реакции (3). Введение порошка алюминия в щелочную среду ведет к образованию комплексных алюминатов и выделению газообразного водорода по реакции (4).

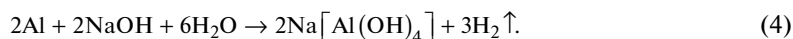
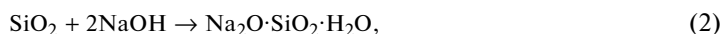


Таблица 3. Модифицированные шихтовые составы геополимеров

Номер состава	Содержание, мас. %		
	ЗШО	Щелочной активатор (“Жидкое стекло : NaOH : вода” = 25 : 2 : 4)	Порообразователь (Al или H ₂ O ₂)
1	100	35	3
2	100	60	3
3	100	85	3

Интенсивность вспенивания синтезированных образцов была недостаточной, в связи с чем было принято решение об увеличении количества порообразователя щелочного активатора, а также введении поверхностно-активного вещества – стеарата натрия, выполняющего функцию стабилизатора пены.

Кроме того, из полученных результатов видно, что образцы геополимеров на основе ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1 проявили лучшую стабильность. Образцы на основе ЗШО Апатитской ТЭЦ обладали худшими эксплуатационными свойствами, особенно, механической прочностью. Данный фактор, вероятно, связан с недостаточным содержанием SiO₂ в составе золошлака (на 8.36% меньше) и смещением соотношения Si/Na и Si/Al [19].

Дальнейшие исследования по подбору количества щелочного активатора были проведены с использованием ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1. Модифицированные шихтовые составы пористых геополимеров приведены в табл. 3. Структура синтезированных образцов геополимеров приведена на рис. 2. Изменение плотности образцов геополимеров в зависимости от состава приведено на рис. 3.

Исследования модифицированных шихтовых составов показали, что оптимальное количество щелочного активатора составляет 35%, т.е. составы серии 1. При введении 60 и 85% щелочного активатора геополимерная суспензия получается жидкой, что отрицательно сказывается на образовании пористой структуры образцов, т. к. происходит оседание образовавшейся пены. Наибольшее влияние на вспенивание оказал раствор пероксида водорода, порошок алюминия проявил меньшую вспенивающую активность. Добавка стабилизатора пены – стеарата натрия оказала положительное влияние на порообразование геополимеров, которое заключается в возрастании стабильности структуры пены, в которой истечение междупеночной жидкости в определенный момент прекращается, в связи с чем пенный каркас образца может сохраняться более длительное время [20]. Размер пор в образце состава А составляет 0.7–1.2 мм. Размер пор в образце состава As составляет 1–1.5 мм. Размер пор в образце состава Н составляет 1–2.5 мм. Размер пор в образце состава Hs составляет 2–4 мм, они неправильной формы. Во всех составах поры распределены по всему объему образца геополимера. Оптимальным является состав Н, так как он обладает наименьшей плотностью и не требует добавки стабилизатора пены стеарата натрия, что удешевляет получение геополимера. Данный состав обладает прочностью при сжатии 0.65 МПа, что соответствует требованиям СП 313.1325800.2017 “Дороги автомобильные в районах вечной мерзлоты. Правила проектирования и строительства” в части требований к прочности на сжатие материалов для теплоизоляционного слоя – не менее 0.4 МПа.

Далее для состава Н был выполнен рентгенофазовый анализ. На рис. 4 приведена рентгенограмма ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1 и полученного на его основе геополимера. Из рисунка видно, что интенсивность кристаллических пиков в синтезирован-

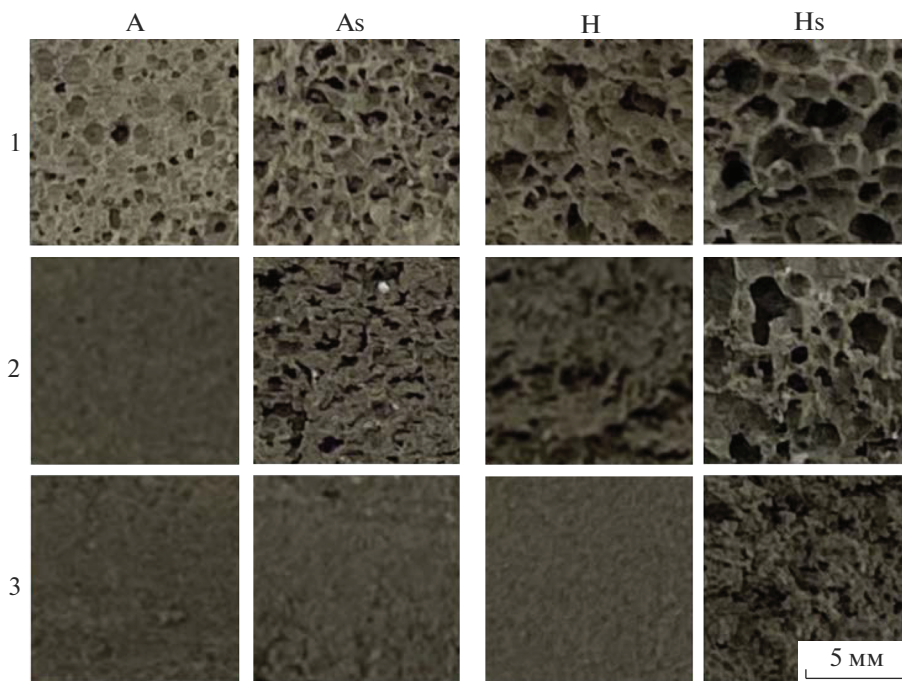


Рис. 2. Внутренняя структура синтезированных образцов на основе ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1. А – порообразователь Al, Н – порообразователь H_2O_2 , s – добавка 1 мас. % стеарата натрия.

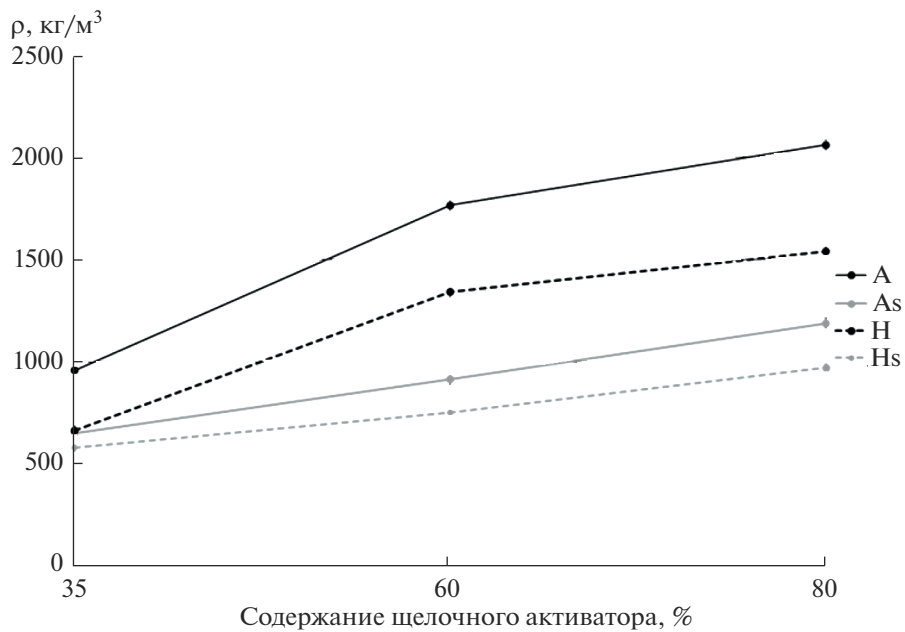


Рис. 3. Изменение плотности образцов геополимеров.

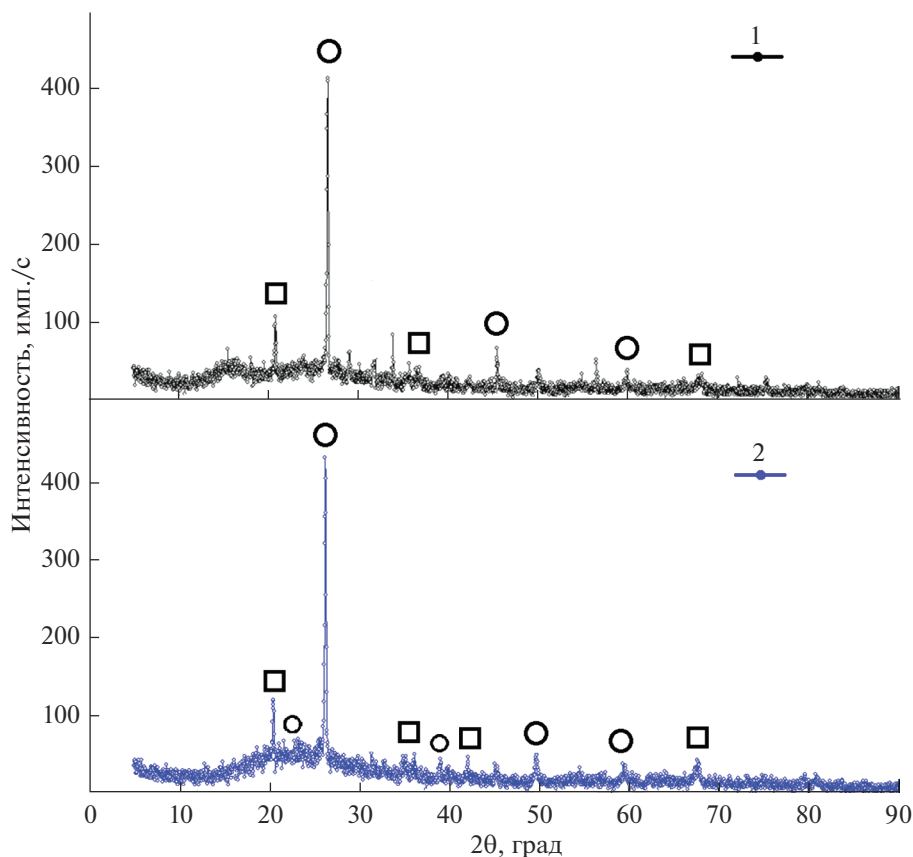


Рис. 4. Рентгенограмма ЗШО и геополимера на его основе расшифровка кристаллов: 1 – геополимер; 2 – ЗШО; ○ – кварц/тридимит (SiO_2); □ – анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

ном геополимере ниже, чем в ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1 в 1.5 раза. Это указывает на образование аморфной фазы в образце. Основной кристаллической фазой является SiO_2 в форме кварца и тридимита. Гало в интервале 20° – 30° подтверждает наличие существенного объема аморфной фазы. Таким образом, и исходный золошлак, и полученный геополимер представляют собой стеклокристаллический материал с преобладанием аморфной фазы и растворенными в ней кристаллами SiO_2 (ICCD PDF# 82-0512) и анортита (ICCD PDF# 41–1486).

Синтезированные пористые геополимерные материалы на основе золошлаковых отходов угольной генерации могут найти применение при производстве широкого спектра изделий от гранул до сложных фасонных изделий. Данный вид материалов может быть использован в строительной отрасли для изготовления легкой огнестойкой изоляции внутренних перекрытий и ограждающих конструкций, а также при строительстве дорожного полотна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была установлена возможность синтеза стеклокристаллических геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов угольных электростан-

ций Арктической зоны РФ. Установлено, что наибольшую стабильность проявили образцы геополимеров на основе ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1. Образцы на основе ЗШО Апатитской ТЭЦ обладали худшими эксплуатационными свойствами, что, вероятно, связано с недостаточным содержанием SiO_2 в составе золошлака (на 8.36% меньше) и смещением соотношения Si/Na и Si/Al .

Установлено оптимальное содержание щелочного активатора – 35%, подобран пенообразователь – пероксид водорода, проявивший лучшую вспенивающую активность, установлено стабилизирующее влияние добавки ПАВ. Проведен синтез геополимеров и исследование их пористой структуры, в ходе которой подобран оптимальный шихтовый состав. С помощью рентгенофазового анализа установлено существенное наличие аморфной фазы в образце геополимера, с растворенными в нем кристаллами SiO_2 и анортита. Показано соответствие полученного материала требованиям к прочности на сжатие материалов для теплоизоляционного слоя дорожного полотна в районах вечной мерзлоты.

Работа выполнена в ЮРГПУ (НПИ) при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 21-19-00203 “Эффективные температуроотверждаемые экогеополимеры для дорожного строительства в условиях Арктической зоны Российской Федерации на основе отходов сжигания твердых топлив на местных ТЭЦ” (руководитель – Е.А. Яценко).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ им. М.В. Ломоносова, 2021. 1000 с.
2. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в российской федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. 2019. № 4. С. 77–87.
3. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Parshukov V.I. Analysis of suitability of TPP ash-slag waste as materials for hydrogen fuel storage // International J. Hydrogen Energy. 2021.
4. Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications. 3rd edition. France, Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2011. 614 p.
5. Дудников А.Г., Реджани А. Геополимерный бетон и его применение // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. 2018. № 1–2. С. 38–45.
6. Steinerova M. Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure // Ceramics – Silikáty. 2011. V. 55(4). P. 362–372.
7. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, 2009. 464 p.
8. Bai C., Colombo P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 16103–16118.
9. Krishna R.S., Shaikh F., Mishra J., Lazorenko G., Kasprzhitskii A. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects // Ceramics International. 2021. V. 47(13). P. 17826–17843.
10. Giro-Paloma J., Maldonado-Alameda A., Formosa J., Barbieri L., Chimenos J.M., Lancellotti I. Geopolymers based on the valorization of Municipal Solid Waste Incineration residues // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 251(1). 012125. P. 1–11.
11. Bosnik V.B., Vaisman Ya.I., Ketov A.A., Krasnovskikh M.P., Rudakova L.V. Promising areas for producing bitumen-like materials based on synthetic polymers waste // Ecology and Industry of Russia. 2020. V. 24(5). P. 34–39.
12. Ahmed M.F., Nuruddin M.F., Shafiq N. Compressive Strength and Workability Characteristics of Low-Calcium Fly ash-based Self-Compacting Geopolymer Concrete // Intern. J. Civil and Environmental Engineering. 2011. № 3:2. P. 72–78.
13. Novais R.M., Pullar R.C., Labrincha J.A. Geopolymer foams: An overview of recent advancements // Progress in Materials Science. 2020. V. 109. P. 100621.
14. Zach M. Geopolymer Foams – Will They Ever Become a Viable Alternative to Popular Insulation Materials – A Critical Opinion // Materials. 2021. V. 14(13). P. 3568.
15. Zhang X. et al. Porous geopolymer composites: A review. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021. V. 150. P. 106629.

16. *Pasupathy K., Ramakrishnan S., Sanjayan J.* Enhancing the chemical foaming process using superplasticizer in aerated geopolymer concrete // *Construction and Building Materials*. 2022. V. 324. P. 126535.
17. *Yatsenko E.A., Goltzman B.M., Smolii V.A., Kosarev A.S.* Foamed slag glass – Eco-friendly insulating material based on slag waste // 2015 IEEE 15th International Conference on Environment and Electrical Engineering, EEEIC 2015 – Conference Proceedings. 2015. P. 819–823.
18. *Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Smolii V.A., Gol'tsman N.S., Yatsenko L.A.* Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass // *Glass Physics and Chemistry*. 2019. V. 45(2). P. 138–142.
19. *Zhao J., Tong L., Li D. et al.* Eco-friendly geopolymer materials: A review of performance improvement, potential application and sustainability assessment // *J. Cleaner Production*. 2021. V. 307. P. 127085.
20. *Самошина Е.Н., Самошин А.П., Шитова И.Ю., Махамбетова К.Н.* Исследование влияния стабилизирующих добавок на свойства пены при изготовлении пенокерамобетонов // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 1. С. 145.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРЕН ДВУХКОМПОНЕНТНОГО (Na_2O , SiO_2) СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2022 г. Р. В. Лавров¹, *, А. П. Кузьменко¹, Н. И. Минько²,
Е. Г. Кликин¹, В. В. Родионов¹

¹Юго-западный государственный университет, ул. 50 лет Октября, 94, Курск, 305040 Россия

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: kvarcinat@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Проведено исследование морфологической структуры частиц синтетического сырьевого материала для стекольной промышленности, полученного в результате физико-химического взаимодействия кварц-содержащего кристаллического сырьевого источника и гидроксида натрия. Установлено образование развитой приповерхностной оболочки на поверхности и полостях кварцевых зерен, содержащей элементы соединений, имеющих в своем составе O, Na, что способствует увеличению кинетики твердофазовых реакций между Si- и Na-содержащими компонентами стекольной шихты.

Ключевые слова: гидроксид натрия, синтетический сырьевой материал, активация кварц-содержащего источника, морфологическая структура

DOI: 10.31857/S0132665121100814

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей интенсификации процессов стекловарения является предварительная активация тугоплавких компонентов стекольной шихты с использованием гидроксидов щелочных металлов.

Результатом физико-химического взаимодействия кварц-содержащего кристаллического сырьевого источника и гидроксида натрия является хорошо классифицируемый синтетический сырьевой материал (ССМ) [1–12].

Общим для технологических схем получения ССМ в представленных изобретениях является полная замена натрий-содержащего компонента стекольной шихты (традиционно – кальцинированной соды) на гидроксид натрия, термообработка реакционной смеси каустика (в виде раствора или твердом виде) и кварц-содержащего сырья в интервале 325–700°C в течение 1–5 мин.

Таблица 1. Химический состав используемых сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	остальное H ₂ O	п.п.п	Σ
Гидроксид натрия NaOH ТР, “ч. д. а.”, ГОСТ 4328-77	0.020		0.005	76.320			23.655		100
Кварцевый песок ВС-030-В, Новоселовский ГОК	99.600	0.160				0.040		0.120	100

Применение ССМ снижает температуру варки щелочесиликатного стекла в зависимости от химического состава на 50–100°C, выбросы щелочных, пылевидных компонентов и углекислого газа.

Получаемый рассыпчатый порошкообразный продукт по химическому составу состоит из оксидов Na₂O и SiO₂ в массовых долях, соответствующих выбранному составу щелочно-силикатного стекла.

Качественный состав частиц ССМ, а также их структура были исследованы с использованием методов рентгенофлуоресцентного анализа, пламенной фотометрии, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии, иммерсионного, экстракции водорастворимой части ССМ с исследованием экстракта методом кондуктометрии [13, 14].

Уменьшение времени и продолжительности варки щелочесиликатного стекла на основе двухкомпонентного (Na₂O, SiO₂) ССМ свидетельствовало об активации наиболее тугоплавкого компонента стекольной шихты – кристаллического кварцсодержащего материала [15–18]. С целью выяснения особенностей активации было выполнено исследование топографии поверхности частиц ССМ и локальных свойств адгезионной водорастворимой оболочки, образующейся на кварцевых зернах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводились с использованием сырьевых материалов, химический состав которых приведен в табл. 1.

Исследование морфологической структуры частиц ССМ проводилось методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с использованием зондового микроскопа OmegaScore™ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром, диапазон сканирования: 100 × 100 × 15 мкм (+/–10%), угловой диапазон +/-0.5°, оптическое разрешение – 1 мкм.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра GBC EMMА с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения угловых положений дифракционных максимумов, градус: ±0.015. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием тестовой версии программы MATCH! – Phase Analysis using Powder Diffraction.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента были выбраны составы ССМ для бесцветного тарного стекла БТ-1 ГОСТ Р 52022-2003. Получение опытных партий ССМ велось в соответствии с описанием примера в [3].

Фазовый состав ССМ по данным РФА представлен аморфной и кристаллическими фазами в виде низкотемпературного кварца, мета- и дисиликата натрия (рис. 1).

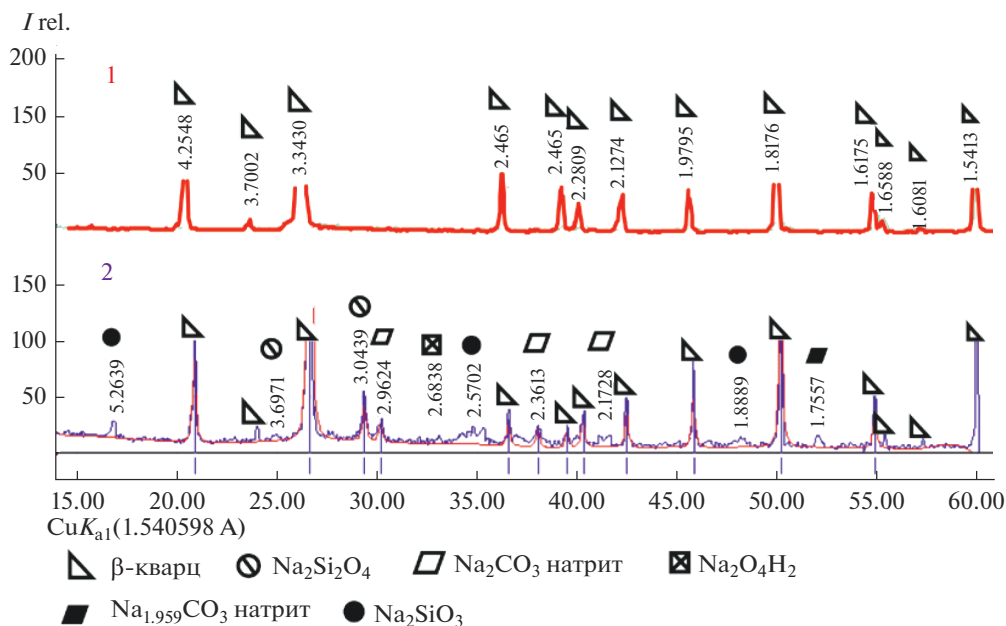


Рис. 1. Сравнительный РФА: 1 – необработанного кварцевого песка ВС-030-В, 2 – продукта термообработки при 600°С кварцевого песка и гидроксида натрия, имеющий химический состав, мас. %: 26Na₂O; 74SiO₂. Основными фазами для 2 является аморфная и кристаллическая в виде низкотемпературного β- кварца, ди- и метасиликата натрия. Отмечается присутствие соединений, вероятных для кальцинированной соды и гидроксида натрия. Пики РФА, характерные для β-кварца в рентгенограмме 2 имеют более сглаженную форму и меньшую интенсивность по сравнению с 1.

Перед проведением микроскопии осуществили подготовку образцов. Для этого частицы ССМ, полученные после термообработки реакционных смесей, подвергли фиксации в полимерной матрице. Далее проводили полировку поверхности материала в застывшей матрице с целью снятия тонкого наружного слоя исследуемых гранул. Полировка проводилась при последовательном уменьшении диаметра абразивного зерна полировочного материала и контроле качества поверхности в оптический микроскоп. По окончании подготовки образцы помещались в зондовый микроскоп для проведения анализа.

СЗМ частиц ССМ и их шлифов показала, что ядром частицы является кварцевое зерно в приповерхностном слое в виде соединений, имеющих в своем составе Si, O, Na, Al (рис. 2).

Трещиноватость приповерхностного слоя, а также присутствие Al в количестве не более 2,5 мас. %, могло быть вызвано процессом полировки зафиксированных в матрице частиц ССМ с использованием полировочных материалов химического состава, содержащего соединения алюминия.

Оболочка на кварцевом зерне обладает сложной морфологической структурой, выраженной толщиной от 10–70 мкм, с равномерно распределенными скоплениями кристаллических образований, как на поверхности кварцевого зерна, так и в полостях (рис. 3).

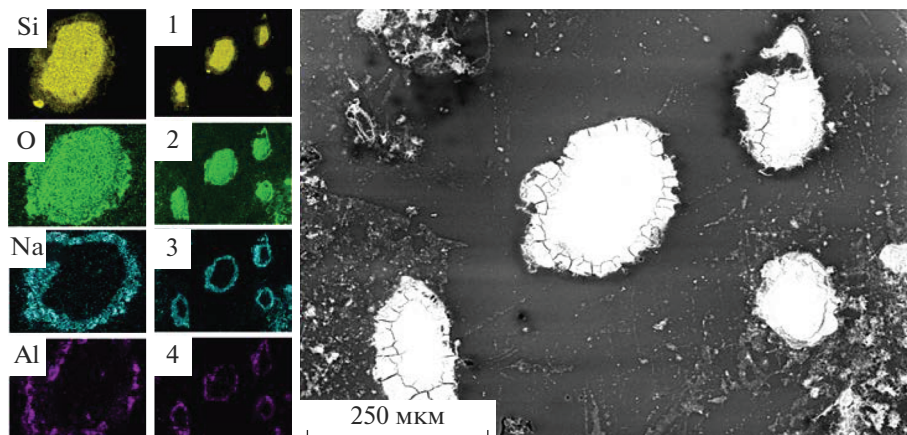


Рис. 2. СЭМ шлифов частиц ССМ химического состава, мас. %: 26Na₂O, 74SiO₂. Температура синтеза реакционной смеси каустика и кварца составляла 350°C. 1–4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al.

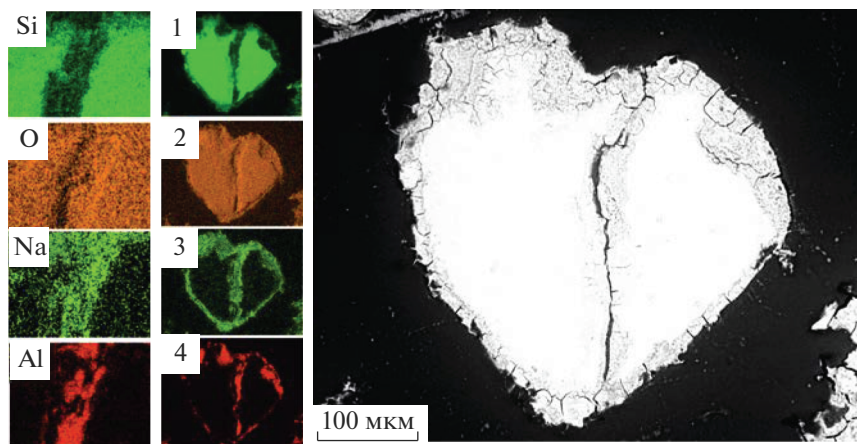


Рис. 3. СЭМ шлифов частиц ССМ химического состава, мас. %: 26Na₂O, 74SiO₂. Температура синтеза реакционной смеси каустика и кварца составляла 600°C. 1–4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникновение оболочки на кварцевых зернах, вероятно, обусловлено особенностями физико-химического взаимодействия кварцсодержащего материала и гидроксида натрия в парогазовой фазе при прокаливании реакционной смеси каустика и кварцевого песка.

При $T = 325^\circ\text{C}$ NaOH в конденсированном состоянии возгоняется [19], что, по-видимому, определяет возможность образования соединений из элементов Na, Si, O на поверхности и в полостях (в виде микротрещин, пор и т.п.) кварцевого зерна.

Образование приповерхностной оболочки на кварцевом зерне и его полостях позволяет сделать вывод о физико-химической активации кварца, обуславливающей интенсификацию процессов стеклообразования.

Известно, что форма кварцевого зерна напрямую определяет реакционную способность кварцсодержащего сырьевого материала. Кварцевый песок, имеющий округлую

форму зерен, менее реакционен, чем кварцевый песок аналогичного химического состава, но имеющий угловатую форму.

В этой связи важно отметить, что физико-химическая активация кварцевых зерен с использованием гидроксида натрия, имеющих округлую форму, может увеличить реакционность таких песков вследствие увеличения удельной поверхности протекания твердо-фазовых реакций между компонентами стекольной шихты.

Возможность образования оболочек, содержащих соединения элементов Na, Si, O в полостях кварцевого зерна, увеличивает реакционные свойства стекольных песков, имеющих неудовлетворительную крупность фракции и требующих дополнительного измельчения, результатом которого являются образование дефектов на зернах, раскрытие скрытых полостей и т.п.

Проведение синтеза ССМ из смеси каустика и кварцсодержащего материала при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода кварца (более 573°C) может способствовать увеличению реакционности стекольных песков, что подтверждается данными сравнительного РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lavrov R.V., Mironovich L.M.* A Novel Method for Preparing a Batch of Silicate Glasses Using Sodium and Potassium Hydroxides // *Glass Physics and Chemistry*. March 2018. V. 44. Issue 2. P. 145–151.
2. *Лавров Р.В.* Способ приготовления шихты. Патент РФ № 2638195. 12.12.2017.
3. *Лавров Р.В.* Сырьевой концентрат и шихта для производства силикатного стекла. Патент РФ № 2597008. 10.09.2016.
4. *Лавров Р.В., Рассеко Д.С.* Модификация синтетического сырьевого материала на основе гидроксида натрия для получения стекла // *Научно-теоретический журн. вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2021. № 8. С. 1–8.
5. *Hopkins R.W.* How To Use Caustic Soda In Glass // *Ceramic Industry*. 1965. P. 60–61.
6. *Молчанов В.Н., Взенцев А.И.* Способ приготовления стекольной шихты для щелочно-силикатных стекол. Авторское свидетельство РФ №. 2058944. 27.04.1996.
7. *Молчанов В.Н., Карабан А.Л., Солодовников Д.Н., Болдырев Р.А., Григорьев П.* Способ получения стекольной шихты. Авторское свидетельство РФ № 1813746. 07.05.1993.
8. *Adams Jr. Charles.* Dense, granular alkaline earth metal carbonate and alkali metal salt composition for use in glass manufacture. Патент США № 5395806. 03.07.1995.
9. *Gomez Sinue, Dejneka Matthew John.* Fining agents for silicate glasses Патент США № 2009215607. 27.08.2009.
10. *Mattig & Lindner GMBH.* Starting material, for glasses, glass products and glass-like or glass-containing materials, is produced by heat treating a mixture of alkali metal hydroxides, alkaline earth metal oxides and hydroxides, quartz or silica powder and water. Патент ФРГ № 19836869. 2000.02.24
11. *Gringras Michel.* Method of making silica bonded to sodium metasilicate. Патент США № 3 503 790. 1970.03.31.
12. *Mod William August.* Alkali metal oxide and alkaline earth metal oxide source material. Патент Великобритании № 1260198. 1972.01.12.
13. *Лавров Р.В.* Особенности процессов стеклообразования при использовании гидроксидов металлов. Канд. дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2015. 182 с.
14. *Лавров Р.В., Кликин Е.Г., Новиков Л.Б.* Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // *Научно-теоретический журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2019. № 7. С. 95–102.
15. *Минько Н.И., Лавров Р.В.* Гидроксид натрия в стекольной технологии // *Стек-лопрогресс XXI: сб. материалов конф. V Междунар. научн.-практ. конф., (Саратов 25–28 мая 2010 г.)*, Саратов: ООО “Изд-во КУБиК”, 2010. С. 130–136.
16. *Минько Н.И., Лавров Р.В.* Щелочной концентрат для производства стекла // *Стекло и керамика*. 2014. № 10. С. 25–30.
17. *Лавров Р.В., Кузьменко А.П., Миронович Л.М.* Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла. Патент РФ 2714415. 14.02.2020.
18. *Lavrov R.* A method of activation of a quartz-containing raw material component of a glass batch with sodium hydroxide // *The American Ceramic Society. 25th International Congress on Glass (ICG 2019). Abstract Book (June 9–14, 2019 Boston, Massachusetts USA)*, 2019. P. 94.
19. *Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А.* Технология электрохимических производств. М.: Изд. “Высшая школа, 1970. С. 50–51.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

СИНТЕЗ МУЛЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ В СРЕДЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. В. В. Шеховцов¹, *, Н. К. Скрипникова¹, О. Г. Волокитин¹, Р. Е. Гафаров¹

¹*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия
e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе показана возможность синтеза муллитсодержащей керамики из алюмосиликатного расплава, полученного на основе бёмита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в условиях энергии термической плазмы. Методами рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология, фазовый и химический состав полученной муллитсодержащей керамики. Установлено, что продукты плавления характеризуются нитевидно-игольчатой формой кристаллов муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), при этом на поверхности при остывании расплава формируются центры рекристаллизации вторичного муллита, пронизывающие участки стеклофазной области, в которой связи Si–O в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α - SiO_2

Ключевые слова: муллит, керамика, расплав, низкотемпературная плазма

DOI: 10.31857/S0132665121100619

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие новых технологий получения керамических композиционных материалов [1, 2] связано с потребностью в продукте, обладающем высокой прочностью, износостойкостью и жаропрочностью, а также стабильными механическими и теплофизическими свойствами при резко меняющихся температурах. К одному из видов перспективной керамики, отвечающих всем заданным свойствам, относится муллитсодержащая керамика. Обширная сырьевая база для получения муллита предопределяет разнообразие способов его синтеза. Известны работы [3, 4], где исследуется возможность использования природного алюмосиликатного сырья (огнеупорные глины, каолины, силикаты и гидраты глинозема) и техногенных продуктов (технический глинозем, электрокорунд, микрокремнезем). Проведенные ранее исследования [5–7] показывают возможность использования муллита в качестве жаропрочного и фрикционного материала в подложках микросхем, защитных покрытиях и композиционных материалах на основе стекол, фарфора, керамики, полимеров, повышая их механическую прочность.

Основным условием для получения муллита является наличие высоких температур (1100–1300°C). В качестве альтернативного источника нагрева неметаллических тугоплавких материалов на сегодняшний день все больше применяют энергию низкотемпературной плазмы [8, 9]. Высокая концентрация тепловой энергии ($\geq 5000^\circ\text{C}$) позволяет получать на выходе гомогенные продукты плавления за короткий период времени. В связи с этим целью данной работы является установление экспериментальным путем возможности получения муллитсодержащих продуктов плавления в среде низкотемпературной плазмы, проведение оценки изменения фазового состава и формирования структуры кристаллов муллита в общей массе керамической матрицы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых материалов выбраны материалы природного происхождения, а именно бёмит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Исследуемые материалы относятся к группе природных алюмосиликатов. В обоих случаях морфология частиц характеризуется высокоразвитой поверхностью, что отображается наличием группы (ОН) и кристаллической связанной воды в составе. Если классифицировать частицы по структурному признаку, то частицы бёмита представлены агломератами глинозема (до 50 мкм), а частицы каолина – слоистым силикатом (до 60 мкм). На основе исследуемых материалов изготавливалась шихта, где к бемиту добавлялся каолин в весовом соотношении 70/30 мас. %.

Для проведения экспериментальных исследований материалы проходили подготовку (гомогенизация, грануляция) с целью получения однородной компонентной шихты. На первом этапе материалы выделенной фракции 20–40 мкм смешивались по вышеприведенному соотношению и помещались в стальную емкость объемом 1 л, где с использованием верхнеприводной мешалки (Stegler MV-6, Китай) в течение 15 мин осуществлялась гомогенизация порошка при скорости вращения 800 об./мин. Для исключения разлета мелкодисперсных частиц от газодинамического напора плазменной струи, полученная компонентная шихта гранулировалась через лабораторное сито с размером ячейки 5 мм. В качестве связующего использовался 8% водный раствор жидкого стекла (ГОСТ 13078-81). Влажность порошковой смеси не превышала 10%.

Для плавления приготовленных составов использовалась электроплазменная установка для получения силикатных расплавов. Накопленный опыт [8] показывает, что оптимальные условия реализации среды низкотемпературной плазмы достигаются при следующих параметрах: сила тока 210 А, напряжение 110 В, расход плазмообразующего газа (воздух) 0.7 г/с. Расчетная среднemasовая температура плазменной струи при таких условиях составляет $\sim 5400^\circ\text{C}$, что позволяет производить эффективное плавление 100 г материала за 3 мин.

Для изучения фазового состава и структуры кристаллов полученного продукта плавления было использовано следующее оборудование: рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 (Япония); система с электронными и сфокусированными пучками Quanta 200 3D (США); стереоскопический микроскоп МБС-100Т Биолаб с цифровой камерой Levenhuk V1400 Plus (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После экспериментальных исследований полученный продукт плавления проходил визуальную оценку. Было обнаружено, что на поверхности продуктов плавления образуются радиально-лучистые сферолиты, очевидно выступающие центрами рекристаллизации вторичного муллита. На рис. 1а показаны оптические изображения поверхности и поперечного шлифа продукта плавления в точке генерации центров рекристаллизации муллита, формируемых при скорости остывания $2.5^\circ\text{C}/\text{с}$. Как можно наблюдать, охлаждение приводит к двухзонному формированию структуры с яркими

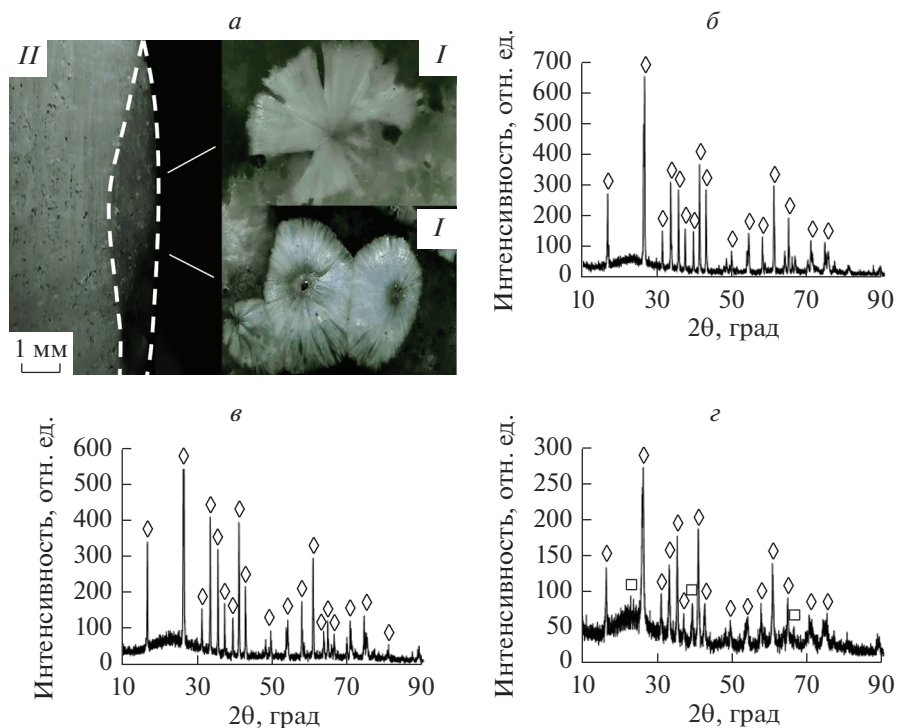


Рис. 1. Фазовый состав: оптические фотографии центров зарождения рекристаллизации муллита (*I*) и поперечного шлифа продукта плавления (*II*) с указанием границы раздела фазы (*a*); дифрактограммы с различных участков продукта плавления: ◇, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, □, α -кристоболит (*б–з*).

границами раздела фаз. В частности, образуются дополнительные центры рекристаллизации муллита (диаметр ≤ 100 мкм), из которых выходят нитевидно-игольчатые кристаллы муллита, пронизывающие участки стеклофазной области. В процессе плавления (при температурах расплава ~ 1450 – 1500°C) образуются области, соответствующие группам AlO_6 , AlO_4 и SiO_2 , являющимся зародышами вторичного муллита, обладающего большой стабильностью [9]. Поперечный шлиф показал, что в характерных областях формируются каплевидно-волокнистые структуры, проникающие вглубь продукта плавления. Диаметр и глубина таких областей достигают не более 4 и 1 мм соответственно.

Если рассматривать систему массопереноса в системе “жидкость–кристалл”, то рост кристаллов осуществляется в локальных областях, где температурный градиент в расплаве составляет ~ 400 – 500°C . В данном случае рост кристаллов обусловлен температурными флуктуациями вблизи границ раздела фаз, особенно где концентрация SiO_2 преобладает. Вектор роста волокнистых кристаллов муллита будет направлен от сердцевины в сторону формирования радиально-лучистых сферолитов.

Фазовый состав исходных материалов, использованных для приготовления составных шихт, представлен: бемитом – скрытокристаллической модификацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; каолином – кристаллическими фазами кварца $\beta\text{-SiO}_2$, каолинитом $\text{Al}_4(\text{OH})_8$ и гематитом $\text{FeO}(\text{OH})$. Из особенностей плавления материалов в среде низкотемпературной плазмы стоит отметить, что образование первичного эвтектического расплава и рас-

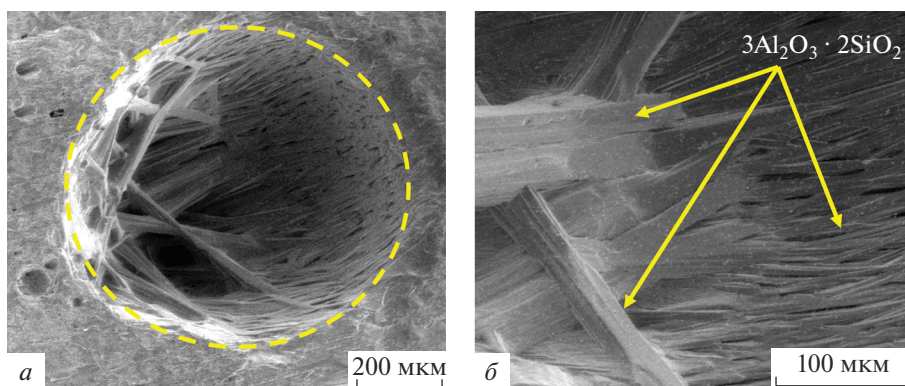


Рис. 2. Микрофотографии поперечного шлифа, полученного муллитсодержащего продукта: микропора в продукте плавления (*a*); нитевидно-игольчатые кристаллы муллита (*b*).

творение оксидов в нем протекает одновременно. Это достигается высокой концентрацией энергии в плазменной струе, что позволяет образовать гомогенный расплав за счет понижения вязкости. Таким образом, фазообразование при рассматриваемом процессе плавления будет одностадийным; в сравнении с традиционным технологическим процессом получения муллита будут отсутствовать первичные и вторичные ступени образования муллитообразующих фаз, за счет одновременного двустороннего диффундирования Al^{3+} и SiO_4 через жидкую фазу при образовании первичного расплава. На рис. 1б–г представлены результаты рентгенофазового анализа с различных участков продуктов плавления (*I–II*). Первый участок относится к радиально-лучистым сферолитам, второй – к основной массе продукта плавления. Для верификации результатов рентгенофазового анализа для участка *II* проводились два измерения для двух участков вдали друг от друга.

Проведенный качественный рентгенофазовый анализ показывает, что полученный продукт плавления, независимо от участка исследования, характеризуется высоким содержанием муллитовой фазы ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), в частности, выделены области 31.3° – 42.7° и 53.1° – 75.3° , относящиеся к средней интенсивности $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Основная интенсивность муллитовой фазы описывается дифракционными максимумами, соответствующими углам 16.4° и 26.2° , что согласуется с результатами работ [10–12]. Из особенностей можно отметить, что в области формирования центров рекристаллизации вторичного муллита (рис. 1з) присутствуют аморфизированный кварц и α -кристобалит, данные результаты согласуются с работой [13].

В результате углубленного изучения структуры основного кристаллического каркаса керамической матрицы материала было установлено, что он состоит из нитевидно-игольчатых волокон $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, формирующих сетчатый каркас (рис. 2). Относительный диаметр нитевидно-игольчатых кристаллов варьируется от 2 до 37 мкм. Также отметим, что присутствуют закрытые поры внутри каркаса в количестве $4.3 \pm 0.4\%$. Проведенный EDX анализ с поверхности продукта плавления свидетельствует о содержании $\text{Al} \sim 35.3 \pm 0.75$, $\text{Si} \sim 20.6 \pm 2.41$, $\text{O} \sim 39.1 \pm 1.56$ мас. %. Данные результаты констатируют выполнение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3 : 2 \pm 0.23\%$, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рис. 1).

Полученные результаты в рамках технологических основ высокотемпературного синтеза муллитсодержащих продуктов с развитой структурной матрицей позволяют сделать следующие заключения: синтезируемые продукты плавления на основе беми-

та и каолина в среде термической плазмы со среднемассовой температурой $\sim 5400^\circ\text{C}$ характеризуются нитевидно-игольчатой формой кристаллов муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При этом геометрия пространственного распределения кристаллов основывается на плотной сетчатой структуре, проникающей по всему объему полученного продукта плавления; при остывании расплава (скорость $2.5^\circ\text{C}/\text{c}$) на поверхности продукта плавления формируются радиально-лучистые сферолиты, которые являются центрами рекристаллизации вторичного муллита. Данные объекты формируются в обогащенных участках аморфизированным кварцем и α -кristобалитом; высокая температура газовой среды (плазма) позволяет реализовать процесс одновременного двустороннего диффундирования Al^{3+} и SiO_4^4 через жидкую фазу, рост нитевидных кристаллов протекает за счет перегретой жидкой фазы на этапе нестационарного теплопереноса в конденсированной фазе.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui K., Zhang Y., Fu T., Wang J., Zhang X. Toughening mechanism of mullite matrix composites: a review // *Coatings*. 2020. V. 10. № 7. P. 672.
2. Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Синтез композиционного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и солевых отходов производства алюминия // *Стекло и керамика*. 2018. № 3. С. 30–33.
3. Abdullayev A., Zemke F., Gurlo A., Bekheet M.F. Low-temperature fluoride-assisted synthesis of mullite whiskers // *RSC Advances*. 2020. V. 10. № 52. P. 31 180–31 186.
4. Руми М.Х., Ирматова Ш.К., Файзиев Ш.А., Зуфаров М.А., Мансурова Э.П., Уразаева Э.М., Арушанов Г.М. Исследование процессов муллитизации в плавленых материалах на основе каолининовой глины и отходов производства // *Стекло и керамика*. 2020. № 7. С. 8–12.
5. Halder K., Paul B.K., Roy D., Bhattacharya A., Das S. High-K tungsten-mullite composite for electronic industrial application: Synthesis and study of its microstructure, phase behavior and electrical properties // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. V. 26. № 2. P. 1172–1180.
6. Fournier V., Quet A., Meillot E., Ageorges H. Plasma spraying of mullite and pore formers for thermal insulating applications // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 406. P. 126744.
7. Дембовска Л., Пундиене И., Баяре Д., Буманис Г. Влияние отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на структуру, свойства и термическую стойкость геопалимерных огнеупорных материалов // *Стекло и керамика*. 2018. № 3. С. 34–40.
8. Абзаев Ю.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы // *Стекло и керамика*. 2015. № 6. С. 44–46.
9. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. № 1. С. 36–38.
10. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В. Синтез муллита на основе алюмо- и кремнекислородного продуктов сернокислотной переработки нефелина // *Стекло и керамика*. 2019. № 12. С. 31–36.
11. Морено А.К., Ломбарди М.Б., Сиан А.Н. Получение и квантификация муллита высокой степени чистоты при 1600°C из каолининовой глины и кальцинированного глинозема // *Новые огнеупоры*. 2015. Т. 1. № 8. С. 24–30.
12. Яроцкая Е.Г., Федоров П.П. Муллит и его изоморфные замещения обзор // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 20. № 4. С. 537–544.
13. Морозова Л.В. Условия получения нанопористой керамики на основе муллита // *Физ. и хим. стекла*. 2021. Т. 47. № 2. С. 201–208.

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

СТЕКЛО И СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ДИЗАЙНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2022 г. Е. А. Лазарева¹*, Г. Ю. Лазарева¹, Ю. С. Тышлангян¹, О. А. Гладышева¹,
А. С. Горочкун¹, В. И. Антюшина¹

¹*Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Россия
e-mail: lazarewa_urgtu@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Рассмотрены требования экологического дизайна к материалам для различных объектов окружающей среды. Представлены виды стекол и стеклокристаллических материалов для дизайна предметов окружающей среды. Показан широкий спектр способов обработки поверхности стекол и стекломатериалов, обуславливающих их высокую декоративную выразительность наряду с эксплуатационными свойствами. Приведена классификация стеклоизделий по способам формования и обработке поверхности, определяющим художественные, эксплуатационно-технические и физико-химические свойства стекол и стекломатериалов. Особое внимание уделено витражам и технологии их изготовления.

Ключевые слова: стекло, стекломатериалы, объекты дизайна окружающей среды, способы обработки, фьюзинг, витраж, ресурсосберегающая технология

DOI: 10.31857/S0132665122700019

ВВЕДЕНИЕ

Концепция экологического дизайна выражает необходимость сохранять окружающую среду, создавать и использовать новые технологии материалов на основе отходов различных отраслей промышленности и ее вторичных продуктов с целью сохранения природных ресурсов и чистоты окружающей среды [1]. Основными задачами экологического дизайна являются, с одной стороны, улучшение уже созданной предметно-пространственной среды с помощью создания продуктов, соответствующих правилам и требованиям экологии природы, для гармоничной жизнедеятельности человека и защиты окружающей среды, с другой стороны, развитие самого общества в целом и стимулирование качеств человека, направленных на окружающую среду. В связи с этим при создании материалов для объектов дизайна учитываются как условия их получения, использования и утилизации, так и характеристики этих материалов^{1, 2, 3}.

¹ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышлангян Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А., Гайворонская А.А., Цап Т.В. Технология стекла и стекломатериалов для экодизайна окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1(209). С. 91–97.

² Лазарева Е.А. Технология изготовления художественного стекла. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011. 180 с.

³ Зубехин А.П., Голованова С.П., Лазарева Е.А., Рябова А.В. Дизайн в технологии художественного стекла // Фундаментальные исследования. 2004. № 3. С. 129–130.



Рис. 1. Стекло и стекломатериалы.

СТЕКЛО И СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДИЗАЙНЕ

Наиболее распространенными в дизайне материалами, несомненно, являются стекло и стекломатериалы [2–6] (рис. 1). Стекло и стекломатериалы являются уникальными продуктами деятельности человека – это материалы с особыми свойствами, которые не имеют аналогов, существенно отличающиеся своей экологичностью⁴. Как отмечено Н.Н. Качаловым – автором известной монографии о стекле [7], этот материал, благодаря своим природным художественным достоинствам, использовался людьми с незапамятных времен как излюбленный материал в изобразительном искусстве. С самого начала стеклоизделия выполняли как утилитарные, так и эстетические функции в организации гармоничной окружающей среды.

Следует отметить, что с течением времени предметно-пространственная среда изменяется, разрушается единство эстетического восприятия, что вызывает новую проблему дизайна предметов окружающей среды – создается противоречие между изменяющимися условиями эксплуатации новой среды и эстетико-экологическими потребностями общества [1]. Исходя из этого, несомненно, актуальным является поиск художественных средств, применимых в современном дизайне предметно-пространственной среды (рис. 2).

Среди многочисленных средств широкого ассортимента, используемых для современного дизайна окружающей среды, выделяется особая группа изделий – под общим названием “художественное стекло”⁵. По назначению изделия эту группу стекол подразделяют на утилитарные (рис. 3) и декоративные (рис. 4).

⁴ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышланган Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А. Энерго- и ресурсосберегающие химические технологии для дизайна предметов окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. № 3(207). С. 109–114.

⁵ Лазарева Е.А. Технология изготовления художественного стекла. Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2011. 180 с.



Рис. 2. Офисная и торговая башня в Сингапуре с зеленым парком в центре.

К первой группе относят предметы домашнего обихода – художественную столовую посуду, в числе которой особо выделяется группа крупных сосудов – чашки, вазы, блюда, кубки, предназначенные для призовых наград и предметов, салатницы, рюмки, графины, фужеры, наборы различных предметов, приборы для чая, столовые комплекты; предметы туалета – настольные пульверизаторы и др.

В группу изделий декоративного характера входят: предметы для эстетизации внутреннего пространства – интерьерные вазы для цветов, фруктов, конфет; различные украшения – запонки, бусы, броши и др.; декоративные композиции, панно; мозаичная живопись; цветные стеклянные витражи; малые архитектурные формы: сооруже-



Рис. 3. Художественное стекло.

ния, постройки, скульптуры и другие элементы из стекла и стекломатериалов – для украшения и функциональности объектов дизайна окружающей среды; монументальные стеклянные изделия: барельефы, монументальные вазы, торшеры, люстры – для внутреннего интерьера парадных общественных зданий; монументальная стеклянная скульптура; медали с изображением исторических памятников; мелкая скульптура⁶ [2].

Физико-химические основы производства стекол и стекломатериалов широко представлены в научной и специальной литературе^{7, 8, 9} [8–10]. Отталкиваясь от агрегатного состояния стекла, его возможно формовать, прессовать, раскатывать, выдувать. По окончании процесса затвердевание стекла появляется возможность более грубой обработки, а именно: шлифовать, резать, сверлить, расписывать и т.д. Стекло имеет уникальную совокупность редких свойств таких, как: прозрачность, преломле-

⁶ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышланган Ю.С., Садчикова И. Н., Гайсенюк К.А., Гайворонская А.А., Цап Т.В. Технология стекла и стекломатериалов для экодизайна окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1(209). С. 91–97.

⁷ Лазарева Е.А. Технология листового полированного стекла. Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2011. 192 с.

⁸ Лазарева Е.А. Научные основы ресурсосберегающей технологии декоративных стекол для дизайна объектов архитектуры и строительства // Дизайн. Материалы. Технология. 2010. № 4. С. 78–82.

⁹ Лазарева Е.А., Кирущенко В.В., Напрасник А.М. Физико-химические основы ресурсосберегающей технологии декоративных стекол и стекломатериалов для оформления интерьеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2007. № 1(2). С. 53–56.



Рис. 4. Декоративное стекло. Витраж крытого двора главного корпуса ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет(НПИ) им. М.И. Платова.

ние и переливание светового луча на изгибах, гранях, цветопластичность и цветофактурность¹⁰ [7]. В процессе окрашивания стекла и его глушения оно приобретает способность преобразовываться в камнеподобный материал, вследствие управляемой микрокристаллизации из матричного стекла, бесформенного по структуре, получают ситалл, исключительный материал по прочностным данным.

¹⁰ Лазарева Е.А., Напрасник А.М., Дьяченко Л.В., Кирюшенко В.В. Декоративное архитектурно-строительное стекло на основе стеклобоя // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. техн. науки. 2007. № 1. С. 65–66.



Рис. 5. Изделие из стекла, выполненное методом отливки.

Отталкиваясь от результатов огромного количества экспериментов, проводимых технологами и конструкторами, были созданы различные по своим художественным и эксплуатационно-техническим свойствам виды стекол и стеклокристаллических материалов. К их числу относятся стекла и стеклокристаллические материалы, полученные в результате применения передовых нанотехнологий, определяющих компоновку модернизированной микроструктуры данных материалов. Полученные стекла, стекломатериалы и изделия из них обладают комплексом оптимальных эксплуатационно-технических, технологических и эстетических свойств^{11, 12}.

Существует большое разнообразие способов формования и обработки изделий из стекломатериалов и стекла.

Отливка (впервые появился 2 тыс. лет до н. э.) – таким методом получают массивные изделия больших размеров, пластинки, заготовки для оптического стекла, скульптура (рис. 5).

Прокат, периодический появился 2 тыс. лет до н. э., а непрерывный только в 1919–1930 гг. Под действием одно- или двусторонних сжимающе-раскатывающих усилий от вращающихся валков стекломасса формируется в лист – таким методом изготавливают

¹¹ Лазарева Е.А., Кириушенко В.В., Напрасник А.М. Физико-химические основы ресурсосберегающей технологии декоративных стекол и стекломатериалов для оформления интерьеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2007. № 1(2). С. 53–56.

¹² Лазарева Е. А., Напрасник А.М., Дьяченко Л. В., Кириушенко В.В. Декоративное архитектурно-строительное стекло на основе стеклобоя // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. техн. науки. 2007. № 1. С. 65–66.

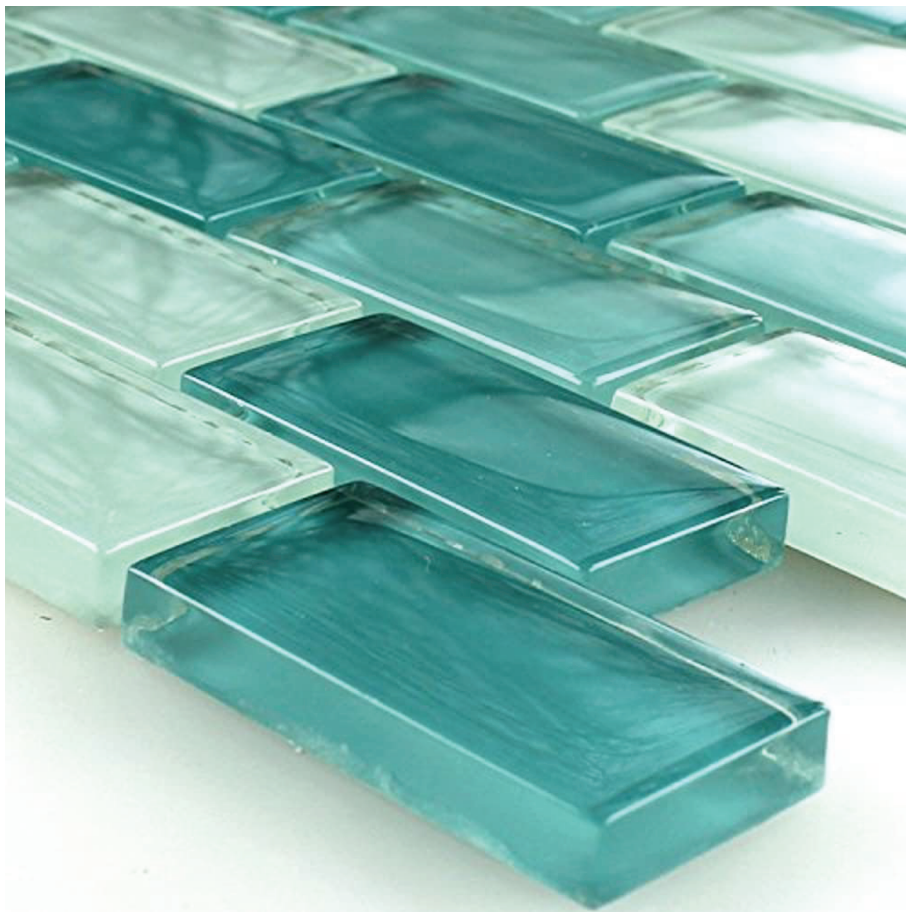


Рис. 6. Изделие из стекла, выполненное методом проката.

профильное стекло (коробчатого, швеллерного, уголкового и других сечений), армированное стекло, узорчатое стекло, мебельное стекло, облицовочную плитку, утолщенное стекло (рис. 6), коврово-мозаичную плитку. Разновидность проката – вальцевание, используют для изготовления труб большого диаметра¹³.

Метод прессования возник во 2 тысячелетии до н. э., он заключается в изменении формы порции стекломассы, которая занимает свободное пространство между формой и пуансоном. Таким методом получают сплошные массивные изделия, экраны для электронно-лучевых трубок, плитки, стаканы, призмы, стеклянные изоляторы, сигнальные колпаки, бытовую и химическую посуду, стеклоблоки, строительные детали, декоративные изделия и др. (рис. 7).

Метод прессовывдувания появился в XIX в. и, как известно, применяется в основном для изготовления узкогорлой и широкогорлой тары. При этом способе сначала формируется заготовка, затем из нее выдувается стеклоизделие [10] (рис. 8).

¹³ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышланган Ю.С., Садчикова И. Н., Гайсенюк К.А., Гайворонская А.А., Цап Т.В. Технология стекла и стекломатериалов для экодизайна окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1(209). С. 91–97.



Рис. 7. Изделие из стекла, выполненное методом прессования.

Метод раздува, который стал популярным в 30-х гг. XX в., применяется для производства штапельного стеклянного волокна, стеклофибробетонов и стеклопластиков, а также широко для изготовления тепло- и звукоизоляции (рис. 9).

Методом выдувания изготавливают полые изделия: тонкостенные стаканы, банки, бутылки, тару для медицинских препаратов, колбы электрических ламп и радиоламп, художественные изделия, посуду для пищевой и химико-лабораторной промышленности, приборы и аппараты для химической отрасли, плафоны, колпаки (рис. 10).

Как известно¹⁴, для получения качественного листового стекла применяют способ производства флоат-стекла, этим методом создают листовые стекла для зеркал, остекления фасадов, окон, стеклопакетов, триплекса и др. Флоат-стекло является основой для листовых стекол с покрытиями (рис. 11).

Методом вытягивания создают цветное и бесцветное листовое стекло, светофильтры, стеклянные трубы, тонкое листовое стекло и непрерывное стеклянное волокно (рис. 12).

Центробежное формование лежит в основе изготовления конусов электронно-лучевых трубок, бытовой посуды больших диаметров, линз для маяков, заготовок из стекла сферической плоской формы, штапельного стеклянного волокна и микрошариков (рис. 13).

Широкий спектр стеклоизделий: химико-лабораторную посуду, декоративные художественные изделия, елочные украшения, сувениры, — являющихся предметами дизайна окружающей среды, изготавливают способом ручного (гутного) формования (рис. 14).

Современное пеностекло, изготовленное в виде плит, щебня и гранул (рис. 15), которые применяются для тепло- и звукоизоляции, получают методом вспенивания.

¹⁴Лазарева Е.А. Технология листового полированного стекла. Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2011. 192 с.



Рис. 8. Изделие из стекла, выполненное методом прессовыдувания.



Рис. 9. Изделие из стекла, выполненное методом раздува.



Рис. 10. Изделие из стекла, выполненное методом выдувания.

Свободным формованием под действием поверхностного натяжения изготавливают полые микросферы (наполнители в композиционных материалах), микрошарики, бисер и др. (рис. 16). Для создания объектов дизайна окружающей среды с использованием стекла и стекломатериалов применяются также процессы *экструдирования* (рис. 17) и *моллирования* (рис. 18). Как известно [10], экструдирование работает по принципу придавливания стекломассы через профильное отверстие и обуславливает изготовление профилированных изделий различной длины и сечений (шестигранник, квадрат, круг и др.), а моллирование позволяет осуществлять изгибание плоского стекла при нагреве под действием внешних усилий или сил тяжести. Используются эти методы в технологии мебельного стекла, оптического стекла, лобового автостекла, сферических отражателей, декоративных стеклоизделий, панорамных стекол и др.

В настоящее время огромный спектр стеклянных объектов дизайна окружающей среды расширяется благодаря совершенствованию способов обработки поверхности



Рис. 11. Изделие из стекла, выполненное методом флоат.



Рис. 12. Изделие из стекла, выполненное методом вытягивания.

стекло, стекломатериалов и изделий из них^{15, 16} [2, 5]. Широкий ряд стеклоизделий подразделяется на виды в зависимости от характера своей поверхности: глянцевая, свободная от покрытий: узорчатая, волнистая, рубчатая, кованая, граненая, шагрене-

¹⁵ Лазарева Е.А. Технология изготовления художественного стекла. Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2011. 180 с.

¹⁶ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышланган Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А., Гайворонская А.А., Цап Т.В. Технология стекла и стекломатериалов для экодизайна окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1(209). С. 91–97.

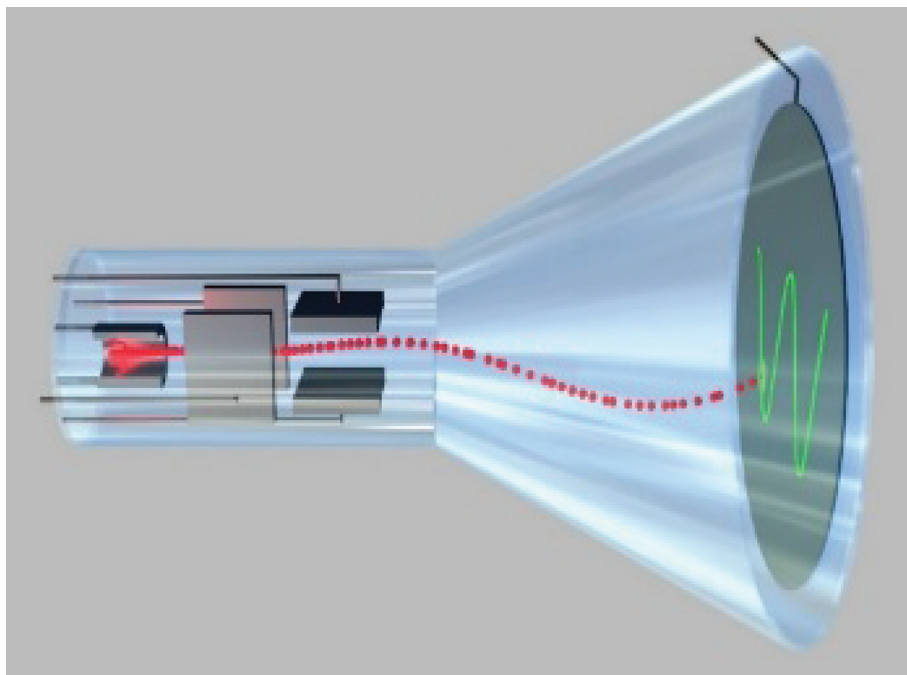


Рис. 13. Изделие из стекла, выполненное методом центробежного формования.

вая; гляцевая с органической пленкой; гляцевая металлизированная: непрозрачная алюминированная, серебряная, золоченая; металлизированная (отражающая ИК-излучение, светофильтр); гляцевая полупроводящая: ирризирующая, электронагревная, ИК-отражающая, электропроводящая; гляцевая химически травленая: пониженного травления, упрочненная травлением; гляцевая с кремнийорганическим покрытием: гидрофобная, упрочненная; не гляцевая, свободная от покрытий: матированная узорчатая, сплошная; зернистая, “морозная” узорчатая, сплошная.

Существует также классификация стекол и стеклоизделий по способу обработки, в частности: тепловая: отжиг, закалка, ототпка, наводка, кристаллизация; механическая (холодная) обработка поверхности: полировка-шлифовка оптического и листового стекла, дистировка, гравировка, притирка, гранение, матирование, нанесение “мороза”, сверление; химическая: полировка, матирование, изменение состава стекла (ионный обмен), упрочнение травлением; механическая обработка краев: фасет, распиловка, резка, фигурный фасет; покрытие поверхности: упрочняющей, декоративной, электропроводящей пленкой; золь-гель покрытие; металлизация красками, в том числе силикатными, лаками; легкоплавкими стеклами и т.д.

Особая роль в дизайне отводится также стеклокристаллическим материалам и стеклам, полученным с использованием нанотехнологии, обуславливающей формирование усовершенствованной структуры этих материалов, обеспечивающей, в свою очередь, оптимальные показатели эстетических, физико-химических, эксплуатационно-технических, технологических и функциональных характеристик стекол, стекломатериалов и изделий из них [11]. Благодаря этому стало возможным производство широкого ассортимента художественных и архитектурно-строительных изделий, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к современным объектам дизайна окружающей среды [12–14].



Рис. 14. Изделие из стекла, выполненное методом ручного формования.

Использование нанотехнологии при синтезе различных стекол и стеклокристаллических материалов с целью применения в технической эстетике и дизайне объектов строительства, архитектуры и окружающего предметного мира обеспечивает максимально возможный в каждом конкретном случае эстетико-оптический эффект, наблюдаемый на широком спектре изделий, используемых при создании объектов дизайна окружающей среды. В связи с этим, в технологии изготовления и художественной обработки стекла исключительно важным является разработка и применение научных основ управления цветностью материалов, рациональное применение теоретических основ цветокомпозиции. Кроме того, следует помнить о значимости рассмотрения физико-химических основ синтеза и обработки стекла и стеклокристалли-



Рис. 15. Пеностекло.



Рис. 16. Свободное формование под действием поверхностного натяжения.

ческих материалов, которые и определяют показатели функционально-эстетических параметров.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВИТРАЖЕЙ

Особое место в эстетической организации пространства среди изделий из стекла и стекломатериалов занимают витражи – фигуративная, орнаментальная или абстрактная композиция, выполненная из плашек цветного стекла (рис. 19). Совершенствована-



Рис. 17. Изделие из стекла, выполненное методом экструдирования.



Рис. 18. Изделие из стекла, выполненное методом моллирования.

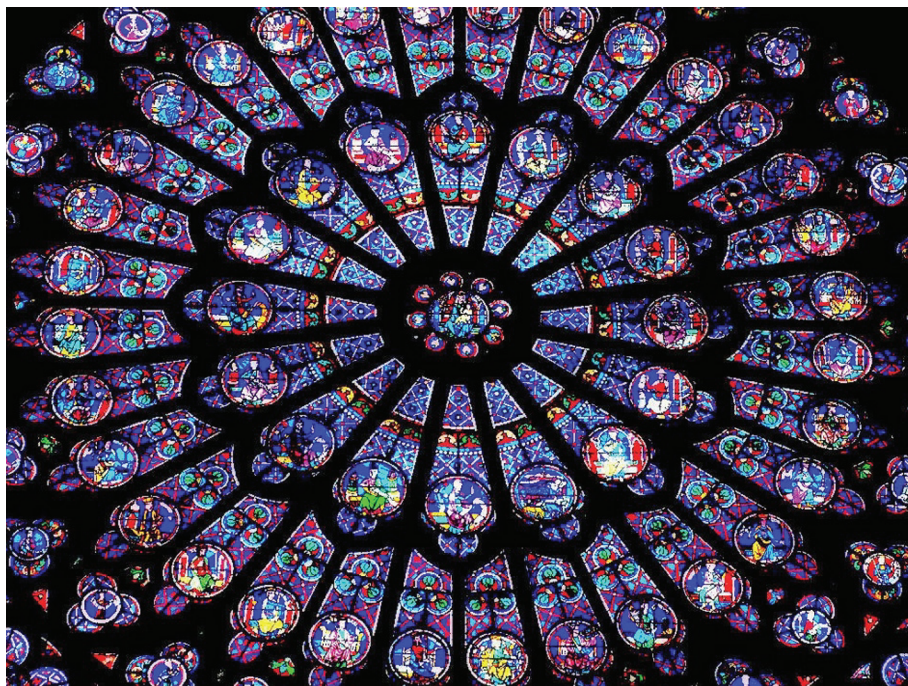


Рис. 19. Витраж из стекла.



Рис. 20. Цветное шлаковое стекло.

ние художественной обработки стекла и дизайн-технологий позволило значительно расширить функциональные и эстетические качества витражей [15]. В настоящее время витражные композиции декорируют не только световые проемы окон, дверей, по-



Рис. 21. Стекломозаичный портрет.

лов и элементы осветительной арматуры – в виде абажуров, но и используются художниками-ювелирами для производства украшений в синтезе с металлом [16]. Витражная композиция – это отдельный вид монументально-декоративного искусства. Для перспективных изображений в монументально-декоративной живописи существуют специальные приемы. Перспективные изображения, располагаемые выше уровня глаз, должны отвечать условиям наблюдения – “снизу–вверх”, в таких случаях строят перспективу на наклонную плоскость. Перспективные изображения на неровных, искаженных поверхностях: сферических – купольная перспектива и на внутренних поверхностях цилиндра (крышах) – панорамная. В таких случаях в задачи дизайнера входит устранение различных видов неровностей – деформаций. Для полной передачи пространственной глубины на картинах используют все приемы композиции, как следствие и элементы перспективы [16]. Исходя из этого, для создания полноценного реалистического художественного произведения архитектор и дизайнер должны обла-



Рис. 22. Стекломозаичное изделие с использованием отходов цветных стекол.

дать знаниями законов перспективы и применять их на практике. Руководствуясь этими законами, художники, архитекторы и дизайнеры имеют возможность в полной мере воплотить в работе свои идеи и создавать витражные композиции по законам композиции и перспективы.

Реализация идей художников осуществляется с помощью широкого спектра приемов изготовления витражных композиций, начиная от средневековой техники — когда цветные плашки требуемой формы соединяли при помощи свинцовой оправы, и кончая новыми усовершенствованными методами, например холодной склейкой разноцветных кусков стекла или спеканием, химическим травлением стекла, гравировкой разнообразных рисунков струей песка, подающегося под большим давлением и

др. Удивительно эстетичные и современные вещи можно создать с применением технологии фьюзинг (спекание), сущность которой заключается в термическом сплавлении кусочков бесцветного и цветного стекла по заданному рисунку в специальной печи для фьюзинга в интервале температур 800–850°С. При завершении процесса спекания получается красочное полотно, напоминающее витраж, не уступающее по своим прочностным характеристикам прочности оконного стекла. В основу технологии фьюзинга положено уникальное свойство стекла – при нагревании оно становится очень пластичным, а при достижении определенной температуры, становится жидким с минимальной для стекла вязкостью. В технологии задействовано множество характеристик самого материала, в частности такие, как: фактура, объем и цветность. Перед началом создания объекта дизайна окружающей среды специалисты тщательно подбирают стекла по вязкости и идентичности, по коэффициенту термического расширения, температуре плавления [17]. Полученные методом фьюзинга художественные композиции будут, несомненно, подчеркивать стиль и изящность интерьера, создавая при этом комфорт. Особенно на фьюзинг обращают свое внимание поклонники в интерьере “постмодернизма” и “хай-тека”.

Художественное стекло, изготовленное методом пескоструйной гравировки, имеет на поверхности глубокорельефную структуру или матированный рисунок. При этом рисунок может быть как частичным, так и полным, что позволяет создать на изделии уникальные изображения переменной глубины. Нанесение рисунка осуществляется с помощью абразивного материала, который под давлением сжатого воздуха подается на поверхность, при этом разрушая верхний слой обрабатываемого стекла. По этой методике рисунок может быть одно- и двусторонний. Декоративная обработка поверхности выполняется по заранее подготовленному и наклеенному трафарету. От используемого оборудования зависит качество полученного рисунка. Художественное изделие с пескоструйной гравировкой хорошо дополнит и подчеркнет простоту интерьеров в классическом стиле. В целом, в настоящее время известно несколько десятков видов и подвидов витражей, количество которых, несомненно увеличивается в связи с развитием науки, технологии и дизайна стекла и стекломатериалов. В настоящее время исключительно важным является расширение сырьевой базы для получения новых составов стекол и стекломатериалов путем утилизации промышленных отходов.

В связи с этим, для изготовления современных стекло-объектов дизайна окружающей среды применяются известные ресурсосберегающие технологии, в том числе с использованием отходов производства [18]. Так, авторами ряда работ^{17, 18, 19, 20, 21, 22} [11] получены цветные стекла и стекломатериалы с использованием природного, технического сырья и вторичных продуктов промышленности (рис. 1), а также способы изготовления художественных стеклоизделий²², в том числе с применением отходов стекла (рис. 2, 3), что весьма важно для экологизации дизайна окружающего пространства.

¹⁷ Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышланган Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А. Энерго- и ресурсосберегающие химические технологии для дизайна предметов окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. № 3(207). С. 109–114.

¹⁸ Зубехин А.П., Голованова С.П., Лазарева Е.А., Рябова А.В. Дизайн в технологии художественного стекла // Фундаментальные исследования. 2004. № 3. С. 129–130.

¹⁹ Лазарева Е.А., Кирюшенко В.В., Напрасник А.М. Физико-химические основы ресурсосберегающей технологии декоративных стекол и стекломатериалов для оформления интерьеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2007. № 1(2). С. 53–56.

²⁰ Лазарева Е.А., Напрасник А.М., Дьяченко Л.В., Кирюшенко В.В. Декоративное архитектурно-строительное стекло на основе стеклобоя // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. техн. науки. 2007. № 1. С. 65–66.

²¹ Лазарева Е.А., Климова Л.В. Патент № 2420467 Российская Федерация, МПК С 03 С 6/106 С 03 С 4/02. Цветное шлаковое стекло: № 2009147676/03; заявлено 21.12.2009; опубликовано 10.06.2011.

²² Лазарева Е.А., Жадан Г.Ю. Патент № 2341380 Российская Федерация, МПК В 44 С 1/28. Способ изготовления художественно-декоративных стекломозаичных изделий: № 2007123507/12; заявлено 22.06.2007; опубликовано 20.12.2008.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, технология стекла и способы его обработки обусловили качество и широкие возможности применения различных видов стекол и стекломатериалов для создания разнообразных объектов дизайна окружающей среды. В настоящее время особую актуальность имеют исследования по разработке ресурсосберегающих технологий стекла и стекломатериалов с применением природного и технического сырья, а также вторичных продуктов промышленности. При утилизации техногенного сырья наряду с расширением сырьевой базы стекольной отрасли промышленности осуществляется исключительно важный процесс экологизации окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров А.В. Экологический дизайн. История, теория и методология экологического проектирования. М.: Совпадение, 2015. 190 с.
2. Соловьев С.П., Динеева Ю.М. Стекло в архитектуре. М.: Стройиздат, 1981. 191 с.
3. Магай А.А., Дубынин Н.В. Современное стекло светопрозрачных фасадов многофункциональных высотных зданий // Вестник МГСУ. 2010. № 3. С. 36–42.
4. Воронцов В.М., Немец И.И. Стекло и керамика в архитектуре. Белгород: БГТУ, 2010. 106 с.
5. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Новые облицовочные материалы на основе стекла. М.: Стройиздат, 1985. 192 с.
6. Кунина Н.З. Античное стекло в собрании Эрмитажа. С.-Петербург: ТОО издательство “АРС”, 1997. 359 с.
7. Качалов Н.Н. Стекло. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 463 с.
8. Маневич В.Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. М.: РИФ “Стройматериалы”, 2008. 223 с.
9. Панкова Н.А. Стекольная шихта и практика ее приготовления. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. 102 с.
10. Гулоян. Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-Икс, 2008.
11. Шевченко В.Я., Данилевич Я.Б., Гусаров В.В., Жабров В.А. От фундаментальных исследований к разработке новых материалов и технологий // Инновации. 2008. № 6(116). С. 44–49.
12. Отческих К.А. “Умное стекло” в современной архитектуре // Молодой ученый. 2013. № 4(51). С. 86–88.
13. Маклакова Т.Г. Архитектура двадцатого века. М.: Изд-во АСВ, 2001. 200 с.
14. Магай А.А. Инновационные технологии в остеклении фасадов высотных зданий // Энергосовет. 2012. № 4(23). С. 48–52.
15. Аль-Нуман Л.А. Витраж в архитектуре. М.: АМА-Пресс, 2006. 208 с.
16. Виноградов В.Е. Базовые аспекты проектирования витражной композиции // Гуманитарные науки. Искусствоведение. 2016. № 3(35). С. 1–3.
17. Дайнеко В.В. Изделия из стекла в технологии фьюзинга и дефекты их изготовления // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. Механика и машиностроение. 2014. № 3(8). С. 1–4.
18. Сидикова Т.Д. Технология получения стекла и стеклокристаллических материалов с применением отходов производства // Universum: химия и биология. Технологии материалов. 2018. № 4(46). С. 1–3.