Зависимость нелинейного показателя преломления от оптических параметров лазерных и оптических стекол для мощных высокоэнергетических импульсных усилителей излучения

В. И. Арбузов 3

Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития

А. Л. Финкельштейн, А. А. Дергин, А. И. Непомнящих, А. А. Амосова, В. М. Чубаров 10

Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “пористое стекло–ZnO–Ag” и нанопорошка ZnO–Ag

А. С. Саратовский, Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Т. В. Антропова 16

Упругие модули и параметр Грюнайзена стеклообразных твердых тел

Д. С. Сандитов, М. В. Дармаев 27

Кристаллизация эвтектических структур в системе LaB_6–W_2B_5–NbB_2

Д. Д. Несмелов, Е. С. Новоселов, С. В. Вихман 34

Керамические композитные матрицы на основе системы $LaPO_4$–ZrO_2: получение и свойства

Л. П. Мезенцева, А. В. Осипов, В. Л. Уголков, А. А. Акатов, Л. А. Коптелова 44

Морфология и структура шихты детонационного наноалмаза, допированной бором

О. А. Шилова, Г. П. Копица, Т. В. Хамова, Ю. Е. Горшкова, А. Е. Баранчиков, В. Ю. Долматов 52

Инструментальные материалы, изготовленные из поликристаллических компактов детонационного наноалмаза

В. Н. Волов, С. П. Богданов 63

Изучение и разработка супергидрофобных покрытий на основе двуокиси кремния

А. С. Дринберг, Г. К. Ивахнюк, Т. Э. Маметнабиев, Г. Р. Недведский 69

Влияние содержания волокон SiC в карбидокремниевом материале на его механические свойства

С. Н. Перевислов, Т. Л. Апухтина, А. С. Лысенков, М. Г. Фролова, М. В. Томкович 75

Получение и исследование пленок вольфрама, титана и их оксидов

В. В. Томаев, Е. В. Сохович, С. В. Мякин, В. А. Полищук, А. А. Семёнова 85

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия с водой семян ячменя после их коллоидной обработки в кремнезолях с нанопорошками γ-Fe_2O_3

С. В. Мякин, А. С. Коваленко, Г. Г. Панова, О. А. Шилова 98

О корреляции микротвердости и температуры размягчения для халькогенидных стекол

Ю. С. Тверьянович 103

Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag и ZnO–SnO_2–Ag и исследование их структуры и свойств

К. Ю. Сенчик, А. В. Караваева, А. С. Саратовский, В. Э. Агбемех, Г. В. Точильников, Ю. Г. Змитриченко, С. К. Евстропьев, К. В. Дукельский 107

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

Совместный редокс-механизм синтеза воды в смеси H_2 и O_2 в присутствии ряда оксидов металлов

Б. В. Львов, В. Л. Уголков 112

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 3–9

ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ МОЩНЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСНЫХ УСИЛИТЕЛЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. В. И. Арбузов*

Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, ул. Пилотов, 38, Санкт-Петербург, 196210 Россия

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

Поступила в редакцию 05.08.2021 г.
После доработки 07.10.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Изучено влияние показателя преломления, коэффициента дисперсии и средней дисперсии на нелинейный показатель преломления (НПП) атермальных неодимовых лазерных стекол для активных элементов мощных импульсных усилителей излучения (ИУИ) и атермальных оптических стекол. Показано, что НПП исследованных стекол не превысит 1.18×10^{-13} см^2/В^2, если их показатель преломления в зеленой (желтой) области спектра будет не выше 1.54, коэффициент дисперсии – не меньше 64 и средняя дисперсия – не выше 0.0082. При выполнении этих условий атермальные лазерные и оптические стекла могут использоваться в построении мощных ИУИ. Высказано предположение, что атермальные фосфатные кроны могут служить основой для получения неодимовых стекол с низким НПП.

Ключевые слова: лазерные и оптические стекла, мощные импульсные усилители излучения, нелинейный показатель преломления, оптические постоянные: показатель преломления, коэффициент дисперсии, средняя дисперсия

DOI: 10.31857/S0132665122010024

ВВЕДЕНИЕ

У стекол, предназначенных для изготовления крупногабаритных активных элементов (АЭ) мощных многоканальных импульсных усилителей излучения (ИУИ), важную роль играет нелинейный показатель преломления (НПП), n_2, который индуцируется в лазерном стекле при прохождении через АЭ мощного пучка лазерного излучения. Если плотность потока мощности энергии превышает 10^6 Вт/см^2, то в материале АЭ наблюдается электрострикционное сжатие вещества и – как следствие – возрастание поляризуемости электронных оболочек ионов активатора (в нашем случае неодима). Это приводит к увеличению показателя преломления стекла на величину, пропорциональную квадрату напряженности электрического поля световой волны, умноженному на n_2.

Обычно величина n_2 стекла может быть либо измерена на специальной интерферометрической установке, либо быть рассчитана по оптическим постоянным (показате-

лю преломления в зеленой области спектра и коэффициенту дисперсии) с помощью достаточно громоздкой формулы [1]:

$$n_2 = 68\left(n_e^2 + 2\right)^2 (n_e - 1)/\nu_e[1.517 + \nu_e\left(n_e^2 + 2\right)(n_e + 1)/6n_e]^{1/2} \times 10^{-13}\text{см}^2/\text{В}^2. \quad (1)$$

В [2] эта формула была сведена к более простому выражению:

$$n_2 = 2175(n_e - 1.246)/\nu_e^{3/2} \times 10^{-13}\ \text{см}^2/\text{В}^2. \quad (2)$$

При этом было показано, что вместо n_e и ν_e можно использовать другую пару оптических параметров, а именно n_d и ν_d. При этом n_e измеряется на длине волны 546.07 нм (*e*-линия Hg в зеленой области спектра), а n_d – на длине волны 589.29 нм (*d*-линия Hg в желтой области спектра). Коэффициенты дисперсии определяются по формулам:

$$\nu_e = (n_e - 1)/(n_{F'} - n_{C'}) \text{ или } \nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C). \quad (3)$$

В первом случае показатели преломления средней дисперсии, стоящей в знаменателе, измеряются на длинах волн 479.99 нм (*F*'-линия Cd) и 643.85 нм (*C*'-линия Cd), во втором случае – на длинах волн 486.13 нм (*F*-линия H) и 656.27 нм (*C*-линия Cd). Как показывает сопоставление, различие, например, между n_e и n_d составляет обычно всего лишь 1–2 единицы третьего знака. Не очень сильно различаются и коэффициенты дисперсии ν_e и ν_d. Поэтому в обоих случаях расчетов, как было показано в [2], получаются одни и те же значения НПП. Это облегчает сопоставление разных стекол по значениям n_2, поскольку в одних каталогах указываются одни пары оптических параметров (в каталогах лазерных стекол – пара n_d и ν_d), в других документах – вторые пары (в каталоге оптических стекол более предпочтительна пара n_e и ν_e), а в некоторых каталогах – и те, и другие.

Чем больше n_2 у стекла, тем менее оно пригодно для использования в мощных высокоэнергетических ИУИ, поскольку в АЭ наводится положительная линза, фокусное расстояние которой определяется значением n_2 и мощностью проходящего через АЭ излучения. Если действие этой положительной линзы превосходит расходимость генерируемого излучения, то в АЭ возникает самофокусировка излучения, которая может привести к разрушениям в объеме стекла АЭ. В силикатных стеклах значения n_2 лежат в пределах от 1.40 до 1.89, а в фосфатных стеклах от 1.02 до 1.75, умноженных на 10^{-13} см^2/В^2 [2]. Понятно поэтому, что для изготовления АЭ ИУИ силикатные лазерные стекла не подходят вовсе, а из фосфатных предпочтительны только лазерные стекла с низким НПП.

Как правило, лазерные стекла с низкими значениями НПП одновременно являются атермальными, т.е. стеклами с низким значением суммы термо-оптических постоянных ($W + R$), которая отражает вклад в индуцированные термо-волновые искажения АЭ, соответственно, термостимулированных мощным световым полем изменений его геометрических размеров и возникающих в нем фотоупругих напряжений. Стекла, для которых значения этой суммы не превышают 50×10^{-7} K^{-1}, относят к категории атермальных [3].

У стекол (в порядке возрастания НПП) КГСС 0180 (1.02), LG-760 (1.03), LF-700 (1.06), LG-750 (1.08), LHG-8 (1.14) и QX/Nd (1.18), на основе которых строятся мощные высокоэнергетические ИУИ [2, 4–6], значения n_2 не превышает 1.20×10^{-13} см^2/В^2. С другой стороны, в усилительном канале ИУИ, кроме АЭ, выполненных из лазерного стекла, могут располагаться и элементы так называемой “белой оптики”, которые изготавливаются из оптических стекол. Понятно, что НПП таких стекол тоже должен быть достаточно низким, поскольку элементы “белой оптики” также испытывают значительные лучевые нагрузки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор стекол для анализа. Поскольку, как было установлено в [1, 2], значение n_2 стекла зависит от его оптических постоянных, поэтому в связи со сказанным в работе проведен количественный анализ влияния разных оптических постоянных на НПП как лазерных, так и оптических стекол. Такой анализ может быть полезен как с точки зрения выявления оптических стекол с высокой стойкостью к развитию в их объеме самофокусировки в условиях мощных лучевых нагрузок, так и с точки зрения поиска новых стеклообразных матриц для создания на их основе, например, неодимовых лазерных стекол.

Для проведения указанного анализа из каталога оптических стекол [3] были выбраны некоторые марки атермальных стекол, по формуле (2) были рассчитаны значения их НПП, после чего были отобраны те из них, для которых n_2 не превышал 1.20×10^{-13} см^2/В^2. В ряду этих стекол оказались кварцевое стекло, стекла марок ОК1, ОК2, ЛК3, ЛК6, К1, К2, К8, а также фосфатные кроны ФК 516-678 (в подобном обозначении марки стекла первым трехзначным числом указан показатель преломления, уменьшенный на единицу, а второе трехзначное число равно умноженному на 10 коэффициенту дисперсии, т.е. в данном случае речь идет о стекле с показателем преломления 1.516 и коэффициентом дисперсии 67.8), ФК11, ФК 533-685 и ФК 527-674. Поскольку стекла на основе диоксида кремния (кварцевое стекло, легкие и обычные кроны) или оксида бора (особые кроны) в случае введения в их состав неодима будут уступать неодимовым фосфатным стеклам по целому ряду спектроскопических и генерационных параметров, то едва ли разумно рекомендовать такие стекла в качестве матриц для введения в них неодима, а вот перечисленные фосфатные кроны (ФК) как раз могут рассматриваться как основы для получения новых неодимовых стекол с низким значением НПП.

Зависимость НПП стекол от показателя преломления и коэффициента дисперсии. А теперь проведем анализ зависимости НПП лазерных и оптических стекол для мощных ИУИ от их оптических постоянных. Как следует из уравнения (2), в его правой части три члена. Первый сомножитель – 2175 – не зависит от типа стекла, поэтому он не представляет никакого интереса для нашего анализа. Далее, на первый взгляд, кажется, если судить по уравнению (2), что n_2 линейно возрастает с показателем преломления n_d (n_e) стекол. Значит, для минимизации значения второго сомножителя – (n_e – 1.246) – в уравнении (2), а, следовательно, и значения самого n_2 предпочтительны, казалось бы, стекла с возможно более низкими значениями n_d (n_e). Однако, как следует из уравнений (3), коэффициенты дисперсии также зависят от показателей преломления n_d (n_e). Если в уравнение (2) подставить значения коэффициентов дисперсии (уравнения (3)), то получится следующее выражение:

$$n_2 = 2175(n_e - 1.246)/\nu_e^{3/2} \times 10^{-13}\text{см}^2/\text{В}^2 = 2175[(n_e - 1.246)/(n_e - 1)^{3/2}](n_{F'} - n_{C'})^{3/2} \times \\ \times 10^{-13}\ \text{см}^2/\text{В}^2 = f(n_e)(n_{F'} - n_{C'})^{3/2} \times 10^{-13}\text{см}^2/\text{В}^2. \quad (4)$$

Разумеется, как уже отмечалось выше, вместо n_e можно использовать значения n_d.

Как следует из уравнения (4), зависимость НПП от показателя преломления, [$f(n_d)$], оказывается более сложной. В табл. 1 представлены значения этой функции для лазерных стекол для мощных ИУИ, о которых шла речь в работе [2].

Как следует из этой таблицы, эта функция слабо растет от 0.727 до 0.742 при изменении показателя преломления от 1.515 до 1.543. При переходе к стеклам со все увеличивающимися значениями n_d рост функции $f(n_d)$ продолжается с постепенно уменьшающимся тангенсом угла наклона. Так, для стекол типа ГЛС21–ГЛС24 (n_d = 1.594)

Таблица 1. Вклад показателя преломления в значение нелинейного показателя преломления лазерных стекол

$N_{пп}$	Марка стекла	n_d	$f(n_d)$
1	LG-700	1.515	0.727
2	LG-760	1.519	0.730
3	LG-750	1.526	0.735
4	КГСС 0180	1.528	0.735
5	LHG-8	1.530	0.736
6	QX/Nd	1.538	0.739
7	LHG-5	1.541	0.741
8	LEG-30(Er^{3+})	1.542	0.742
9	HAP-4	1.543	0.742
10	LHG-80	1.543	0.742

Таблица 2. Значения функции $1/\nu_d^{3/2}$ для лазерных и оптических стекол

$N_{пп}$	Стекло	ν_d	$1/\nu_d^{3/2}$
1	K8	63.87	0.00196
2	K2	65.84	0.00187
3	QX/Nd	66.00	0.00187
4	LHG-8	66.50	0.00184
5	ФК 527-674	67.40	0.00181
6	LG-700	67.50	0.00180
7	Кварцевое стекло	67.68	0.00180
8	ФК 516-678	67.80	0.00179
9	LG-750	68.20	0.00178
10	ФК 533-685	68.50	0.00176
11	ЛК1	68.57	0.00176
12	ФК11	68.92	0.00175
13	LG-760	69.20	0.00174
14	КГСС 0180	71.20	0.00166
15	ОК2	72.72	0.00161
16	ОК1	75.98	0.00151

$f(n_d) = 0.760$, но у них $n_2 = 1.65$ [2], т.е. они явно непригодны для использования в мощных ИУИ.

Что же касается члена с коэффициентом дисперсии в знаменателе уравнения (2), иными словами, функции $1/\nu_d^{3/2}$, то, как показали наши расчеты, она практически линейно уменьшается с ростом ν_d (см. табл. 2 и рис. 1).

Понятно, что при этом уменьшаются и значения n_2 при переходе от стекол с меньшим коэффициентом дисперсии к стеклам с большим его значением (см. уравнение (2)).

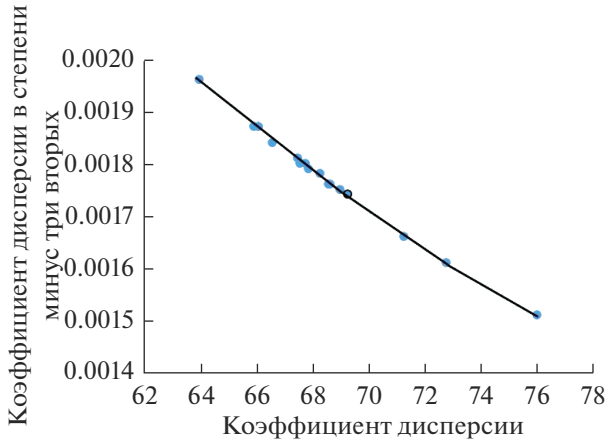

Рис. 1. График функции $1/\nu_d^{3/2}$ для лазерных и оптических стекол (по данным табл. 1).

Подводя промежуточный итог, можно сказать, что НПП стекла будет тем меньше, чем меньше его показатель преломления в зеленой (желтой) области спектра и чем выше соответствующий коэффициент дисперсии.

Зависимость НПП стекол от средней дисперсии. В знаменателях формул для расчета коэффициентов дисперсии стекла, как было указано выше, стоит значения его средней дисперсии. Поэтому становится понятно, что, если для изготовления АЭ или элементов “белой оптики” для мощных высокоэнергетических ИУИ требуется, соответственно, лазерное или оптическое стекло с более высоким значением коэффициента дисперсии, а, стало быть, с более низким n_2, то его следует искать среди стекол с минимально возможными средними дисперсиями.

Табл. 3 демонстрирует значения нелинейных показателей преломления лазерных и оптических стекол, рассчитанных по уравнению (2), в зависимости от их средних дисперсий, а рис. 2 показывает, как соотносятся друг с другом средние дисперсии и нелинейные показатели преломления исследуемых стекол. Конечно, более корректной была бы зависимость n_2 от $(n_{F'} - n_{C'})^{3/2}$, однако, с практической точки зрения, удобнее пользоваться соотношением между n_2 и $(n_{F'} - n_{C'})$, представленным на рис. 2.

Как следует из этого рисунка, по расчетным точкам можно провести две прямые, которые под небольшим углом пересекаются в области средней дисперсии, близкой к 0.00690. На участок малых средних дисперсий от примерно 0.00630 до 0.00690 (более крутая прямая) попадают точки, отвечающие стеклам ЛК1, кварцевому стеклу и стеклу ОК1. На вторую прямую с меньшим наклоном укладываются все оставшиеся стекла – и лазерные, и оптические. При этом оказалось, что значения n_2 лазерных стекол линейно возрастают от 1.02 до 1.18 при увеличении средних дисперсий стекол примерно от 0.0074 до 0.0082. На эту же линейную зависимость укладываются и фосфатные кроны, а также стекла К2 и К8, небольшие отклонения от нее демонстрируют точки, отвечающие стеклам ЛК3, ЛК6, ОК1, ОК2.

Если же по данным табл. 3 построить график зависимости n_2 от $(n_{F'} - n_{C'})^{3/2}$, то расчетные точки (за некоторыми исключениями, для которых отклонения от прямой не превысят 2.5%) идеально улягутся на одну прямую.

Таблица 3. Зависимость нелинейного показателя преломления лазерных и оптических стекол от средней дисперсии

$N_{пп}$	Стекло	$n_{F'} - n_{C'}$	$(n_{F'} - n_{C'})^{3/2}$	$n_2 \times 10^{-13}$ см^2/В^2
1	ЛК1	0.00631	0.000501	0.75
2	Кварцевое	0.00680	0.000561	0.84
3	ОК1	0.00690	0.000573	0.91
4	ЛК3	0.00700	0.000586	0.91
5	ЛК6	0.00705	0.000592	0.90
6	КГСС 0180	0.00742	0.000639	1.02
7	LG-760	0.00750	0.000650	1.03
8	ФК11	0.00757	0.000659	1.05
9	ОК2	0.00759	0.000661	1.07
10	ФК 516-678	0.00761	0.000664	1.05
11	К2	0.00762	0.000665	1.04
12	LG-700	0.00762	0.000665	1.06
13	LG-750	0.00771	0.000677	1.08
14	ФК 533-685	0.00778	0.000686	1.10
15	ФК 527-674	0.00782	0.000692	1.11
16	LHG-8	0.00797	0.000712	1.14
17	К8	0.00811	0.000730	1.16
18	QX/Nd	0.00815	0.000736	1.18

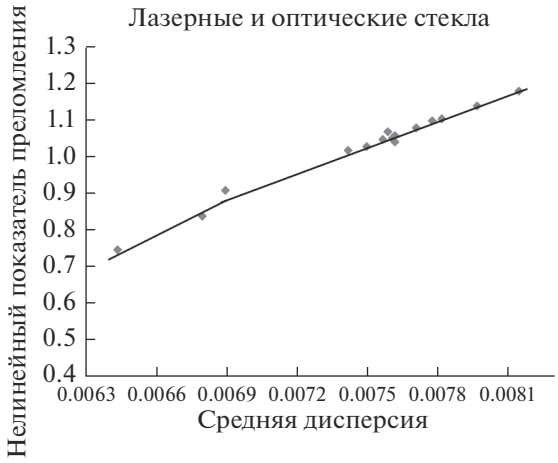

Рис. 2. Зависимость НПП лазерных и оптических стекол от их средних дисперсий (по данным табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывают наши исследования, нелинейный показатель преломления лазерных и оптических стекол для мощных ИУИ будет тем ниже, чем меньше у них показатель преломления в зеленой (желтой) области спектра (не выше 1.54), чем больше его коэффициент дисперсии (не меньше 64) и чем меньше средняя дисперсия (не выше

0.0082). При выполнении этих условий нелинейный показатель преломления лазерных и оптических стекол не превысит 1.18×10^{-13} см^2/В^2, что позволит их использование в построении мощных ИУИ.

Представленные в табл. 3 оптические стекла типа ФК характеризуются достаточно низкими значениями НПП, лежащими в пределах от 1.05×10^{-13} до 1.11×10^{-13} см^2/В^2, поэтому на их основе в принципе можно создать новые неодимовые фосфатные лазерные стекла, пригодные для изготовления активных элементов мощных импульсных усилителей ИК излучения. Технология их получения хорошо отработана, поэтому введение в их состав неодима не должно сильно сказаться на ней. Это значит, что на их основе можно получать высокооднородное лазерное стекло с низким значением НПП.

Что же касается “белой оптики” для мощных высокоэнергетических импульсных усилительных установок, то наряду со значением НПП оптических стекол в расчет принимаются, конечно, и другие параметры стекол, в частности их термомеханическая прочность и термостойкость. Понятно, что по этим параметрам среди перечисленных выше оптических стекол кварцевое стекло оказывается вне конкуренции, тем не менее, все оптические стекла, представленные в табл. 3, с учетом всех их характеристик тоже могут представлять интерес в вопросе изготовления элементов “белой оптики” для мощных ИУИ.

Как показывает анализ синтетических составов стекол, исследованных в настоящей работе, они относятся к стеклам силикатной, боросиликатной, фосфатной и борофосфатной систем. Объединяет их в одну группу то, что основными компонентами, модифицирующими сетку стекла, являются Al_2O_3, K_2O и BaO [3–8]. По-видимому, наличие в составах стекол именно этих компонентов уменьшает значения их средних дисперсий, приводя к снижению их НПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондаренко Н.Г., Еремина И.В., Макаров А.И.* Измерение коэффициента электронной нелинейности оптического и лазерного стекла // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 4. С. 841–846.

2. *Арбузов В.И.* К вопросу о расчете нелинейного показателя преломления лазерных стекол // Оптический журн. 2015. Т. 82. № 1. С. 61–64.

3. Бесцветное оптическое стекло СССР. Каталог / Под ред. Петровского Г.Т. М.: Дом оптики, 1990. 133 с.

4. *Campbell J.H., Suratwala T.I.* Nd-doped Phosphate Glasses for High-energy/High-peak-power Lasers // J. Non-Cryst. Sol. 2000. V. 263–264. P. 318–431.

5. *Arbuzov V.I., Fyodorov Yu.K., Lunter S.G., Nikitina S.I., Shashkin V.S., Shashkin A.V., Charukhchev A.V., Sirazetdinov V.S.* Neodymium phosphate glasses for high-energy and high-pick-power lasers // Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology. 2002. V. 75C2. P. 209–214.

6. *Арбузов В.И., Волынкин В.М., Лунтер С.Г., Никитина С.И., Петровский Г.Т., Пономарев В.Я., Семенов А.Д., Сиразетдинов В.С., Федоров Ю.К., Чарухчев А.В., Шашкин В.С., Шашкин А.В.* Крупногабаритные дисковые активные элементы из неодимового фосфатного стекла для мощных высокоэнергетических лазеров // Оптический журн. 2003. Т. 70, № 5. С. 68–78.

7. US Catalog “Laser Glasses from Schott”.

8. *Arbuzov V.I., Nikonorov N.V.* Neodymium, erbium and ytterbium laser glasses // Handbook of solid-state lasers. Materials, systems and applications. Woodhead Publishing. Oxford. Cambridge. Philadelphia. New Delhi. 2013. P. 110–138.

9. Отраслевой стандарт “Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав. ОСТ 3-4888-80”.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 10–15

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В СТЕКЛАХ БОРАТОВ ЛИТИЯ

© 2022 г. А. Л. Финкельштейн[1, *], А. А. Дергин[1], А. И. Непомнящих[1], А. А. Амосова[1], В. М. Чубаров[1]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Фаворского, 1А, г. Иркутск, 664033 Россия*
**e-mail: finkel@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.
После доработки 07.08.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения содержания бора в боратах лития, используемых для приготовления стекол для детектирования ионизирующего излучения. Измерения проводили на рентгеновском спектрометре S8 Tiger. Подготовка проб заключалась в сплавлении боратов лития (7.5 г) с образцом горной породы (0.5 г) и формовании стеклянного диска. Оценка погрешности определения бора составляет 0.2 мас. % в диапазоне содержания бора от 21.7 до 27.2 мас. % соответствующем диапазону содержания в стехиометрических боратах лития от метабората до трибората.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, бораты лития, определение бора

DOI: 10.31857/S0132665122010048

ВВЕДЕНИЕ

Тетраборат и триборат лития, легированные редкоземельными металлами, применяются в качестве сцинтилляторов для детектирования гамма-излучения [1, 2], а также и тепловых нейтронов [3]. В качестве детекторов используются как поликристаллические порошки, так и стекла. Боратные стекла рассматриваются в качестве перспективных материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения [4, 5] и нейтронов [3]. Технология изготовления стекол на основе боратов лития относительно проста и позволяет создавать детекторы различных форм и размеров. Стекла на основе тетрабората лития обладают высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн, не являются гигроскопичными, имеют высокую химическую и температурную устойчивость [3, 5]. Эти свойства выгодно выделяют стеклянные детекторы и делают актуальным их изучение.

Определение бора в боратных стеклах выполняют с помощью классических методов “мокрой химии” [6, 7] с титриметрическим или фотометрическим окончанием, методами оптической и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационного анализа, краткий обзор которых содержится в работе [8]. Рентгенофлуоресцентный метод анализа также используется для контроля состава боратных стекол (борфосфорсиликатных, свинцовобариевых, и др.) [9–14]. Рентгенофлюоресцентный анализ не требует разложения проб в кислотах и приготовления растворов и обладает преимуществом сравнительно низких затрат на подготовку проб. Применение данного метода для определения бора [9–12] затруднено из-за крайне низкого выхода рентгеновской флуоресценции бора (порядка 0.001) и, соответствен-

но, слабого аналитического сигнала, а также из-за высоких значений коэффициентов ослабления излучения BK_α-линии (несколько тыс. см^2/г) и, как следствие, влияния качества поверхности, обусловленного поглощением излучения бора в микронном слое вещества. Были также предложены способы контроля состава боратов, использующие сигнал рассеянного на пробе излучения рентгеновской трубки, несущий отклик на изменение среднего атомного номера вещества [15, 16]. Такие способы [15, 16] "непрямого" определения состава боратов лития могут быть применены при наличии априорной информации об ограниченном качественном элементном составе. Авторы [11] приводят оценку погрешности определения бора в свинцово-бариевых стеклах 0.7 отн. % (0.3 мас. %) при содержании оксида бора 40.8 мас. %. Авторы [12] приводят оценку погрешности 0.7 мас. % при содержании бора в диапазоне 0–21.5 мас. % в порошковой смеси тетрабората натрия. На основании данных работ [11, 12] трудно сделать вывод о погрешности определения бора в области составов тетрабората и трибората лития (25.6–27.1 мас. %).

Цель настоящей работы – разработка способа рентгенофлуоресцентного определения бора и оценка погрешности его определения для контроля состава при синтезе стекол тетрабората и трибората лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и условия измерения. Измерения выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), с рентгеновской трубкой с родиевым анодом и рентгенооптической схемой Соллера. Измерение спектра в области аналитической K_α-линии бора проводили с использованием коллиматора с расходимостью 1° и проточного газонаполненного аргон-метанового детектора при напряжении и силе тока трубки 30 кВ и 120 мА. Спектрометр оснащен кристаллом-анализатором XS-C (синтетическая многослойная структура с межплоскостным расстоянием $2d$ = 120 Å) для измерения K_α-линии углерода. Кристалл-анализатор XS-C не является оптимальным из предлагаемых производителем спектрометра для регистрации BK_α-линии, но позволяет измерить спектр в исследуемой области. На рис. 1 приведен спектр в области BK_α-линии, измеренный для прессованного порошкового образца тетрабората лития. Как было отмечено в работе [12], в спектре кроме основного пика, соответствующего энергии излучения BK_α-линии, присутствуют два сравнительно слабых пика линий-сателлитов. Интенсивность в максимуме основного пика составляет приблизительно 160 имп/с и экспозиция измерения 300 с обеспечивает статистическую погрешность измерения менее 0.5 отн. %. Измерения фона проводили справа и слева в области за границами сателлитов, приблизительно соответствующим энергиям 0.16 и 0.2 кэВ. Программное обеспечение спектрометра позволяет оптимизировать время измерения интенсивности линии и фона таким образом, чтобы обеспечивать заданную статистическую погрешность. Суммарное время измерения на пике линии BK_α и позициях измерения фона составляло около 7 мин. Кроме линии BK_α измеряли линию кислорода OK_α с помощью кристалла-анализатора XS-55 ($2d$ = 55 Å) для учета возможного влияния на аналитический сигнал бора в результате наложения 3-го порядка отражения OK_α-линии, которое было отмечено в работе [9], но не учитывалось в работе [12]. На нашем спектрометре не удается зарегистрировать пик 3-го порядка отражения линии кислорода на образце (MgO), не содержащем бор.

Материалы и подготовка проб. В нашем распоряжении были образцы коммерческих флюсов стехиометрических боратов лития различных производителей, используемые для гомогенизации сплавлением горных пород при РФА: метаборат лития ($LiBO_2$), Sigma-Aldrich; два образца тетрабората лития ($Li_2B_4O_7$), Новосибирский "Завод ред-

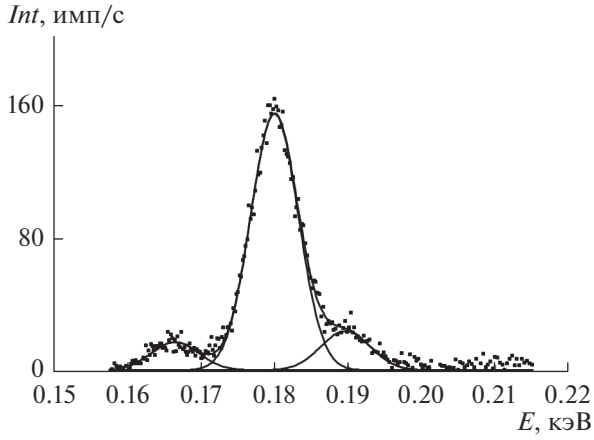

Рис. 1. Рентгеновский спектр в области BK_α-линии. Точки на рисунке соответствуют измерениям, сплошные линии – разложение спектра на три гауссиана.

ких металлов" и Fluxana; две смеси (67 мас. % $Li_2B_4O_7$, 33 мас. % $LiBO_2$), Chemphys и X-illuminas Flux BGV Lab; а также синтезированные образцы поликристаллического трибората лития LiB_3O_5, тестированные рентгенофазовым методом анализа. Образцы были прокалены при температуре 600°C для удаления гигроскопической и конституционной воды. Потери массы при прокаливании образцов были менее 0.5 мас. %. В отличие от тетрабората и трибората лития, метаборат лития частично кристаллизуется при охлаждении и не образует достаточно однородное стекло. Для приготовления стекол в диапазоне составов от метабората до трибората лития использовали способ, описанный в работе [17], применяемый при определении состава горных пород в лаборатории ИГХ СО РАН. Навески флюсов (7.5 г) сплавляли с образцом горной породы (500 мг). В качестве горной породы использовали стандартный образец состава гранат-биотитового плагиогнейса (ГБПг-1, сумма стеклообразующих оксидов SiO_2 и Al_2O_3 составляет приблизительно 80 мас. % и сумма оксидов щелочей K_2O и Na_2O – 5.8 мас. %), который уверенно образует стекло с упомянутыми флюсами. Стеклянные диски диаметром 32 мм готовили отливкой в платиновые изложницы после сплавления в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050°C.

Приготовление прессованных порошковых излучателей приводит к необходимости контролировать или стабилизировать гранулометрический состав порошков из-за зависимости интенсивности BK_α-линии от качества поверхности. Измельчение порошка тетрабората лития в стальном контейнере шаровой мельницы в течение 3–6 мин приводит к увеличению интенсивности BK_α-линии на 10–20 отн. % и такая величина отклонения больше различия содержания бора в тетраборате и триборате лития. Увеличение интенсивности BK_α-линии, по нашему мнению, обусловлено уменьшением размера неровностей поверхности пробы и ослаблением экранирования излучения бора частицами на поверхности при угле отбора излучения 45° используемого спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения градуировочной характеристики были приготовлены две серии стеклянных проб (12 проб), приготовленных из упомянутых боратов лития. Каждая

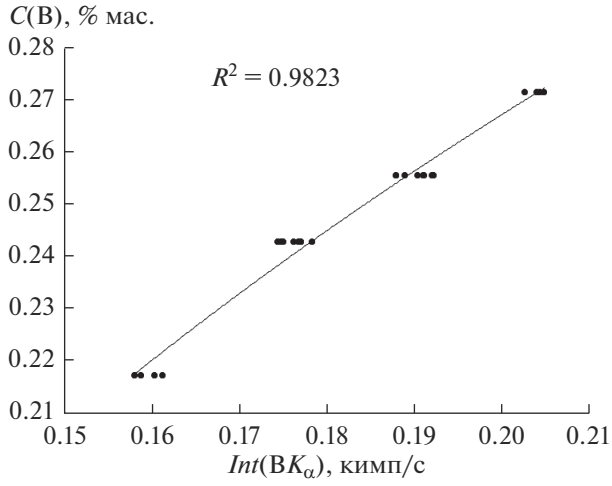

Рис. 2. Зависимость между содержанием бора C(B) и интенсивностью флуоресценции BK_α-линии Int(BK_α). Точки соответствуют результатам измерения, сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени.

проба была измерена дважды. На рис. 2 приведены результаты измерений и аппроксимация зависимости между содержанием бора C(B) и интенсивностью флуоресценции BK_α-линии Int(BK_α).

В табл. 1 приведены возможные уравнения градуировочной характеристики, коэффициенты которых значимы по сравнению с их погрешностью при доверительной вероятности 95% (критерий Стьюдента >2.06). Приведена оценка остаточного стандартного отклонения уравнения регрессии (SD) для диапазона содержания бора в боратах лития от 21.73 мас. % (метаборат) до 27.17 мас. % (триборат). Значимое влияние вариации содержания кислорода (третья строка в таблице) может быть обусловлено как наложением OK_α-линии, так и эффектом вторичной флуоресценции бора, возникающей вследствие возбуждения излучением кислорода в пробе.

Оценка погрешности определения бора, приведенная в таблице, сопоставима с оценкой, приведенной в работе [11] (0.3 мас. %), и в два, три раза меньше оценки работы [12] (0.7 мас. %) для диапазонов содержания бора, отличающихся от диапазона в настоящей работе, а также меньше оценки 0.6 мас. %, приведенной в работы [16] для совпадающего диапазона.

Образцы стекол, используемые для построения градуировочных функций (табл. 1), были также использованы для построения градуировочной функции в способе, опи-

Таблица 1. Уравнения градуировочных характеристик для определения бора

	Уравнение	SD, мас. %
Линия	$C(\mathrm{B}) = 0.0335 + 1.1730\,Int(\mathrm{B}K_\alpha)$	0. 28
Полином 2-ой степени	$C(\mathrm{B}) = -0.2215 - 7.779\,Int(\mathrm{B}K_\alpha) + 3.9984\,Int^2(\mathrm{B}K_\alpha)$	0.24
Линейная регрессия с учетом OK_α-линии	$C(\mathrm{B}) = 0.2901 + 0.8924\,Int(\mathrm{B}K_\alpha) - 0.014142\,Int(\mathrm{O}K_\alpha)$	0.20

санном в работе [16], основанном на измерении интенсивности рассеянного на пробе излучения рентгеновской трубки. Стандартное отклонение определения бора с помощью градуировочной функции, основанной на измерении рассеянного излучения трубки, составило величину 0.5 мас. % и эта оценка в 2.5 раза больше наименьшей оценки погрешности в табл. 1. В качестве примера сравнения двух способов был проанализирован борат лития неизвестного происхождения. Предлагаемый способ дает оценку содержания бора 23.82 (0.18) мас. % (в скобках дана разность между двумя параллельными определениями) и способ [16], основанный на измерении рассеянного излучения, приводит к близкой величине 23.76 (0.18) мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый способ рентгенофлуоресцентного определения бора в стеклах, приготовленных из боратов лития, обеспечивает погрешность определения содержания на уровне 0.2–0.3 мас. % в диапазоне содержания бора, соответствующем содержаниям в стехиометрических боратах лития от 21.7 до 27.2 мас. %, и может быть рекомендован для контроля состава стекол, используемых для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле” и № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол” с использованием оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН и ЦКП “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спасский Д.А.* Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. М.: Российская академия наук, 2017. 6 с.
2. *Ardiçoğlu B., Özbayoğlu G., Özdemir Z, Yilmaz A.* Production and identification of rare-earth doped lithium triborate // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 418. № 1–2. P. 77–79.
3. *Auxier John David II.* The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection. PhD diss., University of Tennessee, 2013.
4. *Wantana N., Kaewnuam E.,Ruangtaweep Y., Kidkhunthod P., Kim H.J., Kothan S., Kaewkhao J.* High density tungsten gadolinium borate glasses doped with Eu^{3+} ion for photonic and scintillator applications // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 172. P. 1–6.
5. *Rittisut W., Wantana N., Butburee A., Ruangtaweep Y., Padchasri J., Rujirawat S., Manyum P., Kidkhunthod P., Yimnirun R., Kothan S., Kim H.J., Prasatkhetragarn A., Kaewkhao J.* Luminescence properties of Ce^{3+}-doped borate scintillating glass for new radiation detection material // Radiation Physics and Chemistry. 2021. V. 185. P. 1–9.
6. *Glaze F.W., Finn A.N.* Routine determination of boron in glass // J. Research of the National Bureau of Standards. 1936. V. 16. P. 421–429.
7. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 282 с.
8. *Venkatesh K., Chhillar S., Kamble G.S., Pandey S.P., Venkatesh M., Kumar S.A., Kumar S., Acharya R., Pujari P.K., Reddy A.V.R.* Determination of boron concentration in borosilicate glass, boron carbide and graphite samples by conventional wet-chemical and nuclear analytical methods // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. V. 302. P. 1425–1428.
9. *Schuster M., Muller L., Mauser K.E. Straub R.* Quantitative x-ray fluorescence analysis of boron in thin films of borophosphosilicate glasses // Thin Solid Films. 1988. V. 157. P. 325–336.
10. *Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J.* Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part II – Boron in Glass // X-Ray Spectrometry. 1998, V. 27. P. 37–42.
11. *Sanchez-Ramos S., Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J.V., Yusa-Marco D.J., Domenech-Carbo A., Berja-Perez J.A.* Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2000. V. 55. P. 1669–1677.
12. *Kikongi P., Salvas J., Gosselin R.* Curve-fitting regression: improving light element quantification with XRF // X-Ray Spectrometry. 2017. V. 46. Issue 5. P. 347–355.

13. *Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В.* Рентгенофлуоресцентный анализ литиевоборатных стекол $Li_2O \cdot 2B_2O_3$: M_XO_Y (M = Al, Si, Ti, V, Mn, Fe) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33–40.
14. *Revenko A.G.* Estimation and account for matrix effects in studying glass materials of cultural heritage by X-ray spectral analysis // X-Ray Spectrometry. 2010. V. 39. P. 63–69.
15. *Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J.* Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part I – Analytical Implications of Using Scattered Tube Lines // X-Ray Spectrometry. 1998. V. 27. P. 31–36.
16. *Финкельштейн А.Л., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Коновалова А.В.* Определение соотношения оксидов лития и бора в боратах лития по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 1. С. 15–20.
17. *Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.* Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 130–138.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 16–26

АДСОРБЦИОННАЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА “ПОРИСТОЕ СТЕКЛО–ZnO–Ag” И НАНОПОРОШКА ZnO–Ag

© 2022 г. А. С. Саратовский[1, 2, *], Д. В. Булыга[3], С. К. Евстропьев[2, 3, 4], Т. В. Антропова[1]

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

[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

[3]*Университет ИТМО, Кронверкский просп., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия*

[4]*АО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия*

**e-mail: saratovskija@inbox.ru*

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.
После доработки 05.09.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье приведены результаты исследования влияния на адсорбционные свойства микропористого стекла его модифицирования нанокристаллами ZnO–Ag. Исследование процессов адсорбции из растворов органического красителя Chicago Blue Sky проводилось спектрофотометрическими методами. Установлено, что введение нанокристаллов ZnO–Ag в поры стекла увеличивает адсорбционную емкость материала. Показано, что в концентрированных ($>10^{-6}$ М) растворах красителя Chicago Blue Sky процессы адсорбции конкурируют с агрегацией молекул красителей в растворах.

Ключевые слова: пористое стекло, полимер, наночастица, спектр поглощения, адсорбция

DOI: 10.31857/S0132665122010127

ВВЕДЕНИЕ

Усиление экологических проблем во всем мире стимулирует ускоренное развитие методов очистки воды и воздуха от различных органических загрязнений. Использование различных сорбентов является одним из хорошо известных и широко применяемых на практике методов очистки жидких и газообразных сред. В настоящее время наряду с традиционными и широко применяемыми сорбционными методами быстрое развитие получают фотокаталические процессы, многие из которых основаны на применении полупроводниковых наноматериалов и композитов.

Известно, что фотокаталитические свойства оксидных полупроводниковых материалов связаны с фотогенерацией химически активных форм кислорода под действием внешнего излучения [1–4]. В последнее десятилетие механизм фотокатализа и разработка высокоэффективных фотокаталитических материалов являются предметом интенсивных исследований [2, 3, 5–13].

Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются композиционные материалы на основе оксида цинка [1–13]. В [5–11] для усиления фотокаталитических и бактерицидных свойств материалов на основе ZnO применяли добавки соединений серебра. Высокая интенсивность фотогенерации химически активного синглетного кислорода наночастицами ZnO–MgO–Ag наблюдалась ранее в [11].

Таблица 1. Химический состав раствора

Компоненты раствора, мас. %			
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$AgNO_3$	ПВП	H_2O
0.26	0.10	2.14	97.50

Фотокаталитические процессы протекают на поверхности материалов, увеличение их дисперсности, сопровождающееся возрастанием удельной поверхности, поэтому существенно повышает эффективность фотокатализаторов. Повышение дисперсности фотокатализаторов достигается как их механическим измельчением, так и применением различных специально разработанных методик синтеза наночастиц. Другим подходом к увеличению удельной поверхности фотокатализаторов является применение в качестве их основы пористых неорганических матриц [14–18].

Хорошо известно, что пористые стекла обладают развитой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами [19, 20], и перспективны для создания на их основе различных функциональных композитов [19, 21].

Роль процессов адсорбции в жидкостных фотокаталитических процессах с участием твердых фотокатализаторов может быть существенна, учитывая очень высокую реакционную способность образующихся на их поверхности различных радикалов и, соответственно, их малое время жизни в жидкой фазе. Формирование адсорбционных слоев, сильно поглощающих активирующее излучение и полностью покрывающих поверхность фотокатализатора, может заметно влиять на его фотокаталитическую активность. Исследование процессов адсорбции различных веществ на поверхности фотокатализаторов является важным для их практического применения.

Цель настоящей работы – исследование процессов адсорбции органического диазокрасителя композитами на основе пористого стекла, содержащими наночастицы ZnO–Ag, и нанопорошками ZnO–Ag.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для композита использовали пористое стекло МИП, описанное в [19]. Это стекло характеризуется общей пористостью 29%, удельной поверхностью 164 $м^2/г$ и имеет средний размер поперечного сечения пор 3 нм. Ширина канала поры может достигать размеров от 20 до 40 нм. Несмотря на малые размеры пор, крупные органические молекулы способны проникать в поровое пространство стекла [19].

Для синтеза ZnO–Ag нанопорошков использовали полимерно-солевой метод, аналогичный способу, описанному ранее в [22]. В качестве исходных материалов для синтеза применяли водный раствор, содержащий $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$ и высокомолекулярный ($M_w = 1300000$) поливинилпирролидон (ПВП). Состав раствора приведен в табл. 1.

Навеску порошка пористого стекла пропитывали этим раствором в течение 24 ч при 20°C. После извлечения из раствора порошок пористого стекла подвергали сушке при комнатной температуре в течение 1 нед. и термообработке в электрической печи при температуре 550°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере. Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [23].

Модифицирующий раствор также был высушен на воздухе, а полученный полимерно-солевой композит был подвергнут термообработке по аналогичному температурно-временному режиму. Полученный композиционный материал представлял собой

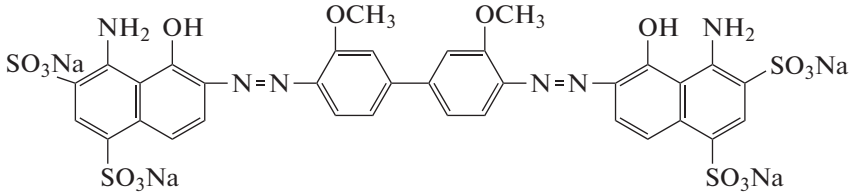

Рис. 1. Структура молекулы красителя Chicago Sky Blue, длина молекулы около 20 нм.

дисперсный порошок, состоящий из кристаллов ZnO, имеющих размер менее 100 нм, и наночастиц серебра [24].

Для изучения процессов адсорбции органических красителей синтезированными материалами был использован водный раствор органического красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich). Этот краситель широко применяют на практике и использовали ранее [25–27] в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталических свойств различных материалов.

Структура молекулы красителя приведена в [28] и показана на рис. 1. Молекулярный вес этого красителя составляет 992.8. Спектральные свойства водных растворов CSB и процессы агрегации в них молекул красителя подробно исследованы в [29].

Для изучения процессов адсорбции красителя в работе проводили спектрофотометрические исследования его водных растворов разной концентрации, которые были получены при растворении навесок порошкообразного красителя в дистиллированной воде. Спектральные измерения выполняли на спектрофотометре Perkin Elmer 650 с применением кварцевых кювет толщиной 10 мм.

Для оценки фотокаталической активности материалов навески порошка ZnO–Ag диспергировали в растворе красителя, полученную суспензию помещали в кварцевую кювету и подвергали УФ облучению ртутной лампой высокого давления ДРТ-240. Спектр излучения лампы приведен в [1]. Плотность мощности УФ излучения составляла 0.25 Вт/см^2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2*а* приведен спектр поглощения водного раствора, содержащего $1.1 \times \times 10^{-5}$ моль/л CSB (кривая *1*). В красной области спектра наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения красителя с максимумом $\lambda_{max} = 618$ нм. Вид спектра поглощения полностью соответствует спектру, описанному ранее в [29]. По результатам измерений растворов с различной концентрацией красителя была построена калибровочная зависимость поглощения на длине волны 618 нм от мольной концентрации CSB (рис. 2*б*). Полученная зависимость линейна, что полностью соответствует закону Бугера–Ламберта–Бера.

На основании изменений в спектрах поглощения (рис. 2*а*) по калибровочной прямой (рис. 2*б*) определяли изменение концентрации CSB в растворах и оценивали адсорбционные свойства материалов.

При адсорбции красителя на поверхности сорбентов его концентрация в растворах уменьшается, что отражается в спектрах поглощения растворов (рис. 2*а*). На рис. 2*а* приведены спектры поглощения исходного раствора CSB (кривая *1*), и растворов красителя после взаимодействия с необработанным (кривая *2*) и модифицированным ПС (кривая *3*). Видно, что изменение спектральных свойств раствора в результате его контакта с модифицированным ПС проявляется сильнее, что свидетельствует о большей адсорбции им красителя. Этот результат согласуется с данными работы [30], в которой

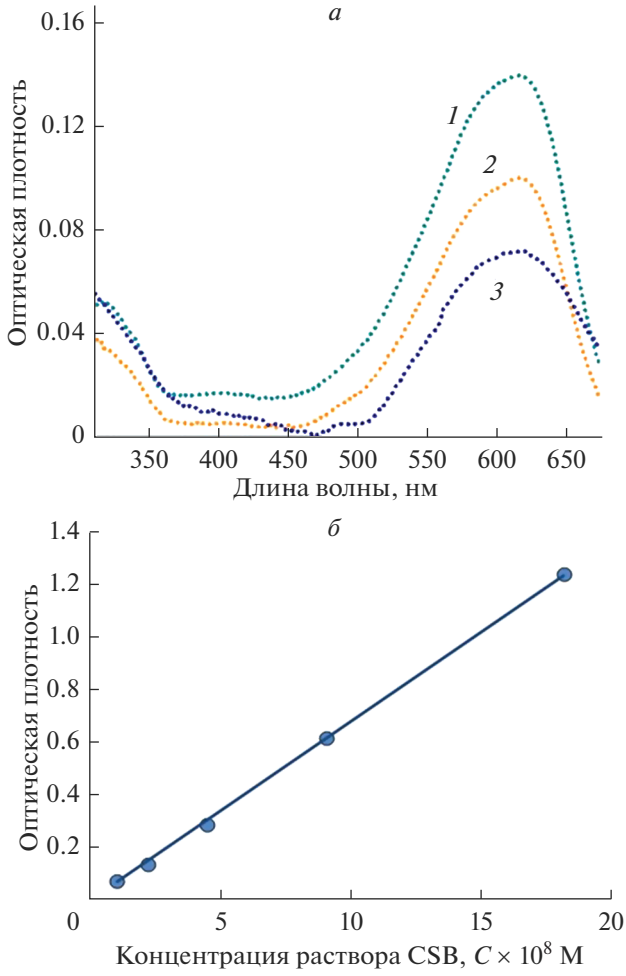

Рис. 2. Спектры поглощения растворов, содержащих краситель Chicago Sky Blue. Исходный раствор (1.1×10^{-6} М) (кривая *1*); раствор после контакта с необработанным ПС (кривая *2*); раствор после контакта с модифицированным ПС (кривая *3*) (*а*). Зависимость оптической плотности растворов (λ = 618 нм) от мольной концентрации CSB (*б*).

было показано, что модифицирование цеолита наночастицами ZnO в порах обеспечивает значительное увеличение эффективности очистки воды от красителя метиленового синего.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции красителя CSB исходным пористым стеклом (кривая *1*), пористым стеклом, модифицированным соединениями цинка и серебра (кривая *2*), и порошком ZnO–Ag (кривая *3*). Видно, что изотермы адсорбции красителя CSB исходным и модифицированным пористыми стеклами носят немонотонный характер (рис. 3, кривые *1* и *2*). При увеличении содержания красителя в растворе до ~5×10^{-6} М его адсорбция возрастает. Дальнейшее увеличение содержания CSB в растворе приводит к уменьшению сорбции красителя пористыми стеклами.

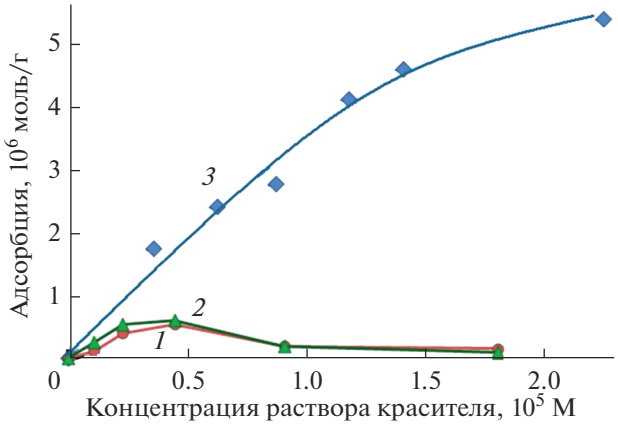

Рис. 3. Изотермы адсорбции красителя на порошках исходного ПС (кривая *1*); модифицированного ПС (кривая *2*); порошка ZnO–Ag (кривая *3*).

Значительно более высокие адсорбционные свойства проявляет порошок ZnO–Ag (рис. 3, кривая *3*). Эксперименты показали, что адсорбционная емкость этого порошка составляет не менее 5.5×10^{-6} моль/г.

Сопоставление кривых *1* и *2* (рис. 3) показывает, что введение наноразмерного модификатора несколько увеличивает адсорбционную емкость ПС, однако этот эффект невелик, что может быть связано с малым содержанием модифицирующей добавки в порах стекла.

Немонотонный характер изотерм адсорбции красителя пористыми стеклами описан в [31] и связан с различными процессами с участием адсорбата, протекающими в растворах при увеличении его содержания. Для CSB таким процессом является агрегация его молекул, сильно проявляющаяся в водных растворах даже при относительно низких концентрациях красителя [29]. Равновесие между мономерами и димерами молекул красителя можно описать уравнением (1) [29]: размеры молекулы CSB сопоставим по размеру с молекулой красителя метиленового синего и составляет около 20 нм.

$$\mathrm{CSB} + \mathrm{CSB} \leftrightarrow \mathrm{CSB}_2,$$

$$K_{dim} = \frac{[\mathrm{CSB}_2]}{[\mathrm{CSB}]^2}. \quad (1)$$

В [29] было установлено, что значение константы равновесия K_{dim} реакции димеризации CSB (1) в водных растворах составляет 55×10^3 л/моль, а изменение свободной энергии Гиббса в процессе димеризации составляют 28 ± 2 кДж/моль для растворов с относительно небольшой ионной силой ($I = 0.01$). Эти данные свидетельствуют о высокой склонности молекул CSB к агрегации в водных растворах.

Оценочные расчеты, проведенные на основании полученной нами изотермы сорбции CSB порошком ZnO–Ag, показали, что изменение свободной энергии Гиббса при адсорбции составляет 26 кДж/моль. Это позволяет сделать вывод о том, что адсорбция носит физический характер и определяется силами межмолекулярного взаимодействия.

На основании данных [29] и полученных экспериментальных результатов (рис. 2) можно заключить, что в водных растворах с концентрацией CSB более 10^{-7} М процессы адсорбции конкурируют с агрегацией молекул этого красителя. Последний про-

цесс становится превалирующим по мере увеличения концентрации красителя в растворе.

Кинетика адсорбции. Рассмотрим кинетику адсорбции красителя более подробно на примере нанопорошка ZnO–Ag.

Для описания кинетики адсорбции различных веществ из растворов на поверхности твердых тел предложены и используются различные модели [32–35]. Кинетическое уравнение первого порядка, описывающее процесс адсорбции на поверхности твердых тел, может быть записано в виде [32, 33]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f\left(q_e - q_t\right), \tag{2}$$

где q_t (ммоль/г) – количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t; q_e – равновесная адсорбционная емкость сорбента; k_f (мин$^{-1}$) – константа скорости адсорбции; t – продолжительность процесса адсорбции (мин). При начальных условиях $q_t = 0$ при $t = 0$ интегрирование (2) приводит к уравнению (3) [33]:

$$\lg q_e - \lg\left(q_e - q_t\right) = k_f t/2.303. \tag{3}$$

На рис. 4*а*, кривая *1* приведена зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции нанопорошком ZnO–Ag. Видно, что наиболее сильное изменение концентрации происходит в течение первых 30–40 мин процесса и в дальнейшем сорбционная емкость существенно уменьшается.

На рис. 4*б* приведена зависимость $\lg(q_e - q_t) = f(t)$, построенная на основании данных, представленных на рис. 4*а*. Полученные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью.

На рис. 4*а*, кривые *2* и *3* приведены зависимости относительной концентрации красителя от продолжительности УФ облучения раствора, соответственно не содержащего добавки порошка ZnO–Ag (кривая *2*).

Физико-химические процессы, протекающие при фотообработке суспензии порошка ZnO–Ag, можно проиллюстрировать схемами, приведенными на рис. 5. При отсутствии УФ излучения удаление молекул красителя из раствора определяется их адсорбцией на поверхности порошка (рис. 5*а*):

$$\mathrm{CSB} \rightarrow \mathrm{CSB_{ad}}. \tag{4}$$

УФ облучение водного раствора CSB, не содержащего добавок порошка ZnO–Ag, приводит к медленному фоторазложению молекул красителя в объеме раствора (рис. 4*а*, кривая *2*):

$$\mathrm{CSB} + \mathrm{h}\nu \rightarrow \mathrm{Products}, \tag{5}$$

что соответствует схеме, показанной на рис. 5*б*.

УФ облучение водной суспензии порошка ZnO–Ag, содержащей CSB, приводит к быстрому удалению красителя из раствора (рис. 4*а*, кривая *3*). Процесс удаления молекул красителя из раствора при УФ облучении иллюстрируется схемой, представленной на рис. 5*в*.

Часть молекул красителя, находящихся в растворе, может подвергаться фоторазложению по реакции (5). Из данных рис. 4*а* видно, что доля этих молекул мала. Другая часть молекул CSB при контакте раствора с поверхностью порошка может адсорбироваться на поверхности (уравнение (4) и рис. 5*б*). Адсорбированные молекулы подвергают окислению химически активными формами кислорода (ROS), образующимися на поверхности порошка ZnO–Ag под действием УФ облучения:

$$\mathrm{CSB_{ad}} + \mathrm{ROS} \rightarrow \mathrm{Products}. \tag{6}$$

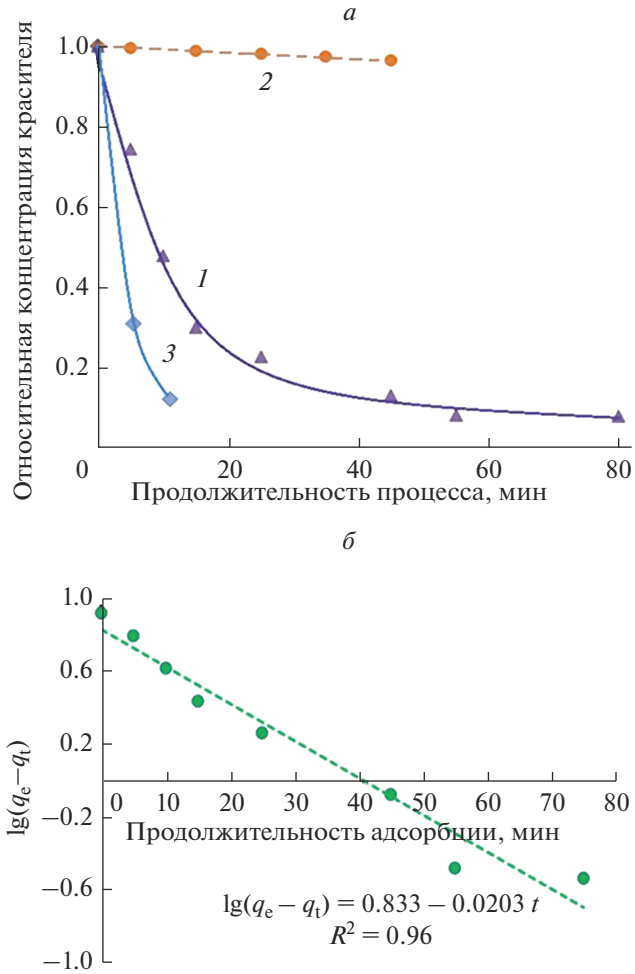

Рис. 4. Зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции порошком ZnO–Ag (кривая *1*); от продолжительности УФ облучения (кривая *2*) и от продолжительности фотокаталитического разложения красителя порошком ZnO–Ag под действием УФ облучения (кривая *3*) (*а*). Зависимость $\lg(q_e - q_t) = f(t)$ (*б*).

Адсорбция красителя и разложение его молекул в объеме раствора, описываемые уравнениями (4) и (5), протекают параллельно, одновременно уменьшая концентрацию CSB в растворе.

Процессы адсорбции красителя (4) и последующего его окисления активными формами кислорода (6) являются последовательными. Поэтому скорость удаления красителя при последовательном протекании процессов (4) и (6) не может превышать скорости его адсорбции на поверхности порошка. Сопоставление кривых *1* и *3* (рис. 4*а*) показывает, что фотокаталитическое удаление красителя из суспензии порошка (кривая *3*) ZnO–Ag протекает значительно быстрее, чем адсорбция красителя (кривая *1*). Удаление молекул CSB из объема раствора при прямом воздействии на них света по реакции (4) незначительно (кривая *2*). Это позволяет предположить, что фоторазло-

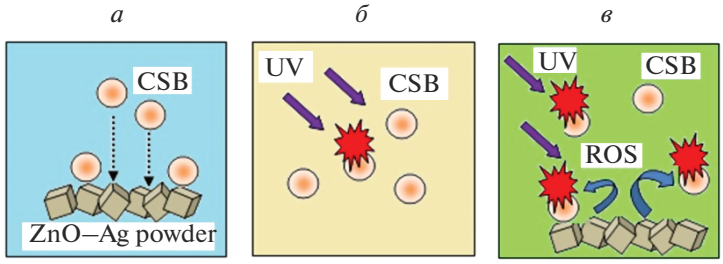

Рис. 5. Схемы, иллюстрирующие физико-химические процессы, протекающие при удалении красителя из раствора при его адсорбции на поверхности порошка ZnO–Ag (*а*); при УФ облучении водного раствора красителя (*б*); при УФ облучении водной суспензии порошка ZnO–Ag, содержащей краситель, где ROS-активные формы кислорода (*в*).

жению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе, что может быть описано схемой, представленной на рис. 5*в*.

Механизм взаимодействия CSB с поверхностью нанопорошка ZnO–Ag. Хорошо известно, что на поверхности многих сорбентов присутствуют OH-группы, которые могут являться бренстедовскими кислотными центрами, способными передавать протон адсорбирующейся молекуле основания [36]. Взаимодействие находящихся на поверхности сорбента OH групп с адсорбированными молекулами находит свое отражение в изменении интенсивности и сдвиге полос поглощения OH групп в ИК спектрах в области 3500–3800 см$^{-1}$ [36, 37].

На рис. 6*а* приведены ИК спектры поглощения в области 3400–3800 см$^{-1}$ высушенных порошков: красителя (кривая *1*), исходного порошка ZnO–Ag (кривая *2*) и порошка ZnO–Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10^{-6} М) (кривая *3*). В спектре исходного порошка практически не наблюдается полос поглощения OH групп (кривая *2*), а адсорбция CSB на его поверхности приводит лишь к появлению слабых полос поглощения красителя (кривые *1* и *3*).

Взаимодействие молекул красителя с поверхностью нанопорошка ZnO–Ag проявляется в изменениях ИК спектров, наблюдаемых в области 800–1800 см$^{-1}$ (рис. 6*б*). В этой области спектра наблюдаются многочисленные интенсивные полосы поглощения различных структурных групп красителя (CH_2, CH_3, –N=N–, S=O и других) [38]. Некоторые из них (например, –N=N–, NH_2, $-SO_3^-$) могут выступать донорами электронов при взаимодействии с ионами переходных металлов. В [39] взаимодействие молекул CSB с поверхностью сорбента осуществлялось посредством групп $-SO_3^-$ молекул красителя.

Из рис. 6*б* видно, что при адсорбции красителя в спектрах наблюдаются существенные изменения интенсивности и спектрального положения полос поглощения, свидетельствующие о взаимодействии его молекул с поверхностью порошка. Сильное взаимное перекрытие полос поглощения, определяемых колебаниями различных групп CSB, не позволяет идентифицировать структурные элементы молекул красителя, взаимодействующих с поверхностью порошка. Наличие в структуре молекул красителя этих групп позволяет CSB, при взаимодействии с ионами Zn^{2+} на поверхности нанопорошка, играть роль льюисовского основания.

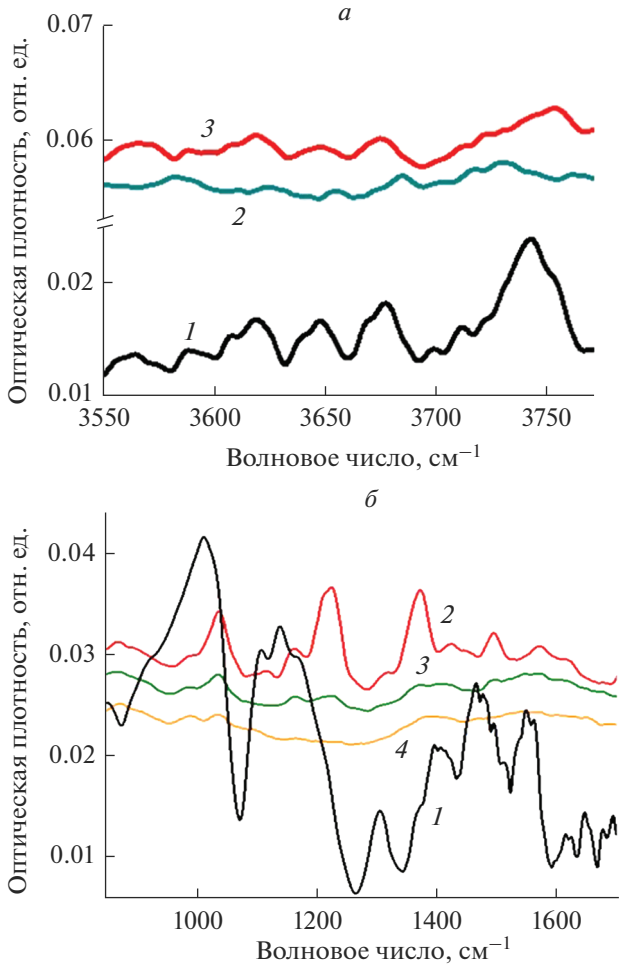

Рис. 6. ИК-спектры поглощения в области 3400–3800 см$^{-1}$ высушенных порошков: красителя (кривая *1*), исходного порошка ZnO–Ag (кривая *2*) и порошка ZnO–Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10^{-6} М) (кривая *3*) (*а*). ИК спектры поглощения в области 850–1700 см$^{-1}$ порошков: красителя (кривая *1*), порошков ZnO–Ag, после взаимодействия с растворами CSB различной концентрации: 10^{-6} М (кривая *2*); 10^{-7} М (кривая *3*); 10^{-8} М (кривая *4*) (*б*).

Из сопоставления кривых *2–4* (рис. 6*б*) видно также, что интенсивность полос поглощения в спектрах порошков ZnO–Ag снижается с уменьшением содержания красителя в растворах, с которыми порошки находились в контакте. Это является закономерным отражением уменьшения содержания CSB, адсорбировавшегося на поверхности порошков в соответствии с изотермой адсорбции (рис. 3, кривая *3*). Отметим, что спектральное положение полос поглощения и общий вид спектров одинаковы для порошков с различным содержанием красителя на поверхности порошков (рис. 6*б*, кривые *3* и *4*). Это позволяет предположить единый механизм взаимодействия поверхности порошков с молекулами красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частицы нанопорошка ZnO–Ag активно адсорбируют из водных растворов молекулы диазокрасителя Chicago Sky Blue. Установлено, что создание композитов на основе этих наночастиц и пористого стекла увеличивает его адсорбционные свойства. Водная суспензия нанопорошка обладает высокими фотокаталитическими свойствами, при этом фоторазложению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе. Данные ИК спектроскопии позволяют предположить, что при взаимодействии с поверхностью порошка ZnO–Ag, этот краситель играет роль льюисовского основания.

Работа в части синтеза композита “пористое стекло–ZnO–Ag” выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят М.А. Гирсову за помощь при проведении высокотемпературных обработок синтезированных материалов.

Настоящая работа в части исследования структуры и свойств композита была поддержана грантом Российского Научного Фонда (грант № 20-19-00559).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2018. V. 134. P. 45–50.
2. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., Bagrov I.V.* Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO–SnO_2 coatings prepared by polymer–salt method. // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification 2019. V. 142. P. 107587(1)–107587(8).
3. *Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y.* Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal–oxide nanoparticles // ACS Nano. 2012. V. 6. № 6. P. 5164–5173.
4. *Vatansev.er F., de Melo W.C.M.A., Avci P., Vecchio D., Sadasivam M., Gupta A., Chandran R., Karimi M., Parizotto N.A., Yin R., Tegos G.P., Hamblin M.R.* Antimicrobial strategy centered around reactive oxygen species – bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond // FEMS Microbiol. Rev. 2013. V. 37. P. 955–989.
5. *Das S., Misra A.J., Rahman A.P.H., Das B., Jayabalan R., Tamhankar A.J., Mishra A., Lundborg C.S., Tripathy S.K.* Ag–SnO_2–ZnO core–shell nanocomposites assisted solar–photocatalysis downregulates multidrug resistance in Bacillus sp.: A catalytic approach to impede antibiotic resistance // Appl. Catalysis B: Environmental. 2019. V. 259. P. 118065(1)–118065(14).
6. *Cheng Z., Zhao S., Han L.* A novel preparation method for ZnO/γ-Al_2O_3 nanofibres with enhanced absorbability and improved photocatalytic water–treatment performance by Ag nanoparticles // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 6892–6899.
7. *Karunakaran C., Rajeswari V., Gomathisankar P.* Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of sol–gel synthesized ZnO and Ag–ZnO // Mater. Sci. in Semiconductor Processing. 2011. V. 14. № 2. P. 133–138.
8. *Michael R.J.V., Sambandam B., Muthukumar T., Umapathy M.J., Manoharan P.T.* Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 8511–8555.
9. *Zheng Y., Zheng L., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K.* Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 17. P. 6980–6986.
10. *Height M.J., Pratsinis S.E., Mekasuwandumrong O., Praserthdam P.* Ag–ZnO catalysts for UV–photodegradation of methylene blue // Appl. Catalysis B: Environmetal. 2006. V. 63. P. 305–312.
11. *Bagrov I.V., Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Saratovskii A.S., Demidov V.V., Matrosova A.S.* Singlet oxygen generation in microcapillary optical elements with photoactive coatings // Opt. spectr. 2020. V. 128. № 2. P. 214–219.
12. *Wang S., Kuang P., Cheng B., Yu J., Jiang C.* ZnO hierarchical microsphere for enhanced photocatalytic activity // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 741. P. 622–632.
13. *Theerthagiri J., Salla S., Senthil R.A., Nithyadharseni P., Madankumar A., Arunachalam P., Maiyalagan T., Kim H.-S.* A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications // Nanotechnology. 2019. V. 30(39). P. 392001.

14. *Li R., Zhang L., Wang P.* Rational design of nanomaterials for water treatment // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 17167–17194.
15. *Corma A., Garcia H.* Zeolite–based photocatalysts // Chem. Commun. 2004. V. 13. P. 1443–1459.
16. *Zhang G., Song A., Duan Y., Zhang S.* Enhanced photocatalytic activity of TiO_2/zeolite composite for abatement of pollutants // Microporous and Mesoporous Mater. 2018. V. 255. P. 61–68.
17. *Liao G., He W.* Investigation of microstructure and photocatalytic performance of a modified zeolite supported nanocrystals TiO_2 composite // Catalysts. 2019. V. 9. P. 502.
18. *Wang Y.M., Liu S.W., Xiu Z., Jiao X.B., Cui X.P., Pan J.* Preparation and photocatalytic properties of silica gel–supported TiO_2 // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 7. P. 974–978.
19. *Rysiakiewicz–Pasek E., Antropova T., Cizman A., Pshenko O., Polyakova I.* New Insight into Phase Transitions of Porous Glass–Based Ferroelectric Nanocomposites // Materials. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
20. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro–and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
21. *Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А.* Синтез и оптические свойства гибридных “плазмон–экситонных” наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып .6. С. 1215–1219.
22. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S. Double* stabilization of silver molecular clusters in thin films // Research on Chemical Intermediates. 2020. V. 46. P. 4033–4046.
23. *Дукельский К.В., Евстропьев С.К.* Формирование защитных наноразмерных покрытий на основе Al_2O_3 (Al_2O_3–AlF_3) на поверхности стекла // Оптический журн. 2011. Т. 78. № 2. С. 71–81.
24. *Волынкин В.М., Данилович Д.П., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Сенчик К.Ю., Садовничий Р.В., Киселев В.М., Багров И.В., Саратовский А.С., Никоноров Н.В., Безбородкин П.В.* Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO–SnO_2–Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 5. С. 642–650.
25. *Volkova N.A., Evstropiev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V.* Photolysis of diazo dye in aqueous solutions of metal nitrates // Opt. spectr. 2018. V. 124. № 4. P. 489–493.
26. *Boltenkov I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K.* Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO–Sm_2O_3 and ZnO–Er_2O_3 coatings // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. V. 367. P. 458–464.
27. *Mohamed R.M., Mkhalid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mohamed M.* Nano Cu metal doped on TiO_2–SiO_2 nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of direct blue dye // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. № 7. P. 4975–4980.
28. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Jansen L., Oakes J., Smith J.R.L., Moore J.N.* Spectroscopic studies of Direct Blue 1 in solution and on cellulose surfaces: effects of environment on a bis–azo dye // New J. Chemistry. 2004. V. 28. № 7. P. 815–821.
29. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N.* Spectroscopic studies of the Intermolecular Interactions of a Bis–Azo Dye, Direct Blue 1, on Di and Trimerization in Aqueous Solution and in Cellulose // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 13786–13735.
30. *Elfeky A.S., Yousef H.F., Elzaref A.S.* Adsorption of dye from wastewater onto ZnO nanoparticles–loaded zeolite: kinetic, thermodynamic and isotherm studies // De Gruyter. Zaitschrift für Physikalishe Chemie. 2020. V. 234. № 2. P. 255–278.
31. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakwa S.N., Smith D.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of sorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chemical Soc. 1960. P. 3973–3993.
32. *Lagergren S.* Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Sevenska Vetenskapasakademiens // Handlingar. 1898. V. 24. P. 1–39.
33. *Kaur S., Rani S., Mahajan R.K.* Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents // J. Chem. 2013. V. 2013. Article P. 1–13.
34. *Weber M.J., Morris J.* Kinetic of adsorption on carbon from solution // ASCE J. Saint Engineering Division. 1963. V. 89. P. 31–59.
35. *Ho Y.S., McKay G.* The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat // Water Research. 2000. V. 34. № 3. P. 735–742.
36. *Паукштис Е.А.* Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. 55 с.
37. *Litefti K., Freire M.S., Stitou M., González-Álvarez J.* Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aquous solutions by pine bark // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 16530.
38. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Third Edition, John Wiley and Sons, Ltd, 2001, Chichester, N.Y., Toronto. P. 362.
39. *Dey D., Islam M.N., Hussain S.A., Bhattacharjee D.* Effect of temperature and ionic concentration on self–assembled films of Chicago Sky Blue // Chin. Phys. Lett. 2008. V. 25. № 10. P. 3732–3734.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 27–33

УПРУГИЕ МОДУЛИ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2022 г. Д. С. Сандитов[1, 2], М. В. Дармаев[1, 2, *]

[1]*Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия*

[2]*Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия*

**e-mail: darmaev@bsu.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.
После доработки 16.09.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Если между модулями упругости B и G в отдельности и параметром Грюнайзена γ – мерой ангармонизма нет определенной взаимосвязи, их отношение B/G оказывается однозначной функцией γ. Обсуждается природа линейной корреляции между (B/G) и γ.

Ключевые слова: параметр Грюнайзена, коэффициент Пуассона, модули упругости, ангармонизм, формула Беломестных–Теслевой, силикатные стекла

DOI: 10.31857/S0132665122010115

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, принято считать, что гармонические параметры теории упругости не должны быть связаны с ангамоническими параметрами. В частности, коэффициент поперечной деформации и модули упругости по тем же соображениям не должны быть связанными с нелинейностью силы межатомного взаимодействия. Тем не менее время от времени появляются работы, указывающие на определенную взаимосвязь упругих свойств и параметра Грюнайзена [1–5]. В ряде работ, в которых приводятся результаты исследований на данную тему, показана определенная связь параметров линейной теории упругости с нелинейными параметрами. Так, например, не так давно Беломестных и Теслевой [1] была выведена довольно интересная формула, устанавливающая определенную связь коэффициента поперечной деформации μ с мерой ангармонизма – параметром Грюнайзена

$$\gamma = \frac{3}{2}\left(\frac{1+\mu}{2-3\mu}\right), \tag{1}$$

причем установлена достаточно строго на основе известных положений теории упругости, физики твердого тела и физической акустики.

Параметр γ принято рассчитывать по известному уравнению Грюнайзена

$$\gamma = \frac{\beta VB}{C_V}, \tag{2}$$

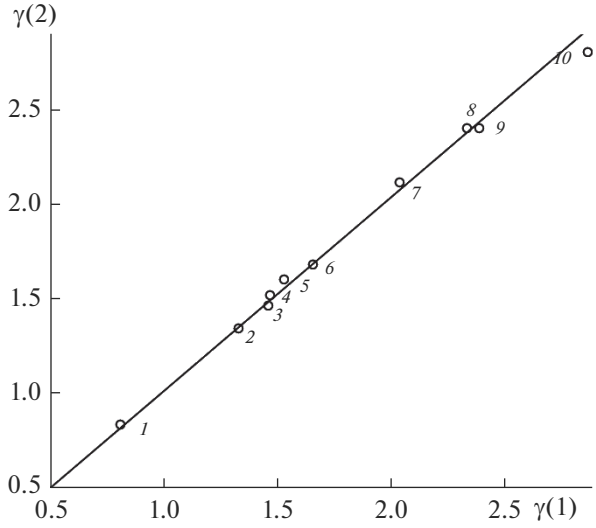

Рис. 1. Сопоставление расчетных данных о параметре Грюнайзена γ по формуле Беломестных–Теслевой γ (1) и по уравнению Грюнайзена γ (2) для некоторых кристаллических материалов [1]. *1* – Be, *2* – LiF, *3* – NaCl, *4* – LiCl, *5* – KCl, *6* – KBr, *7* – Al, *8* – Ag, *9* – Pb, *10* – Au.

где β – коэффициент объемного теплового расширения, V – молярный объем, B – изотермический модуль объемного сжатия, C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Примечательно, что такая сравнительно простая формула Беломестных–Теслевой (1) и в самом деле находится в весьма удовлетворительном согласии с более известным уравнением (2). Сопоставление результатов расчета параметра Грюнайзена по формуле (1) и уравнению (2) для некоторых веществ с разными структурами приведены на рис. 1. Как показывает расположение точек на данном рисунке, рассчитанные данные практически идентичны в большинстве случаев, угол наклона прямой равен 45°. Лучшее согласие наблюдается для кристаллов галогенидов щелочных металлов с квазиизотропной структурой и для стеклообразных твердых тел [1, 2, 5]. Для некоторых (сильно анизотропных) кристаллов обнаруживаются небольшие отклонения.

Настоящее сообщение посвящено исследованию связи упругих модулей с параметром Грюнайзена для стеклообразных твердых тел (на примере натриевоалюмосиликатных стекол [6]).

Упругие модули и параметр Грюнайзена. Из устоявшихся положений теории упругости известным фактом является то обстоятельство, что отношения упругих модулей являются однозначными функциями коэффициента поперечной деформации. Так, выражение, где в числителе модуль объемного сжатия B, а в знаменателе модуль сдвига G определяется соотношением [7]

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3}\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right). \tag{3}$$

Выражения (1) и (3) наводят на заключение о том, что имеет место связь отношения (B/G) с параметром Грюнайзена γ. Найдем явный вид такой связи.

Если из известного уравнения Беломестных–Теслевой (1) вывести коэффициент поперечной деформации μ через параметр Грюнайзена γ, далее подставить получен-

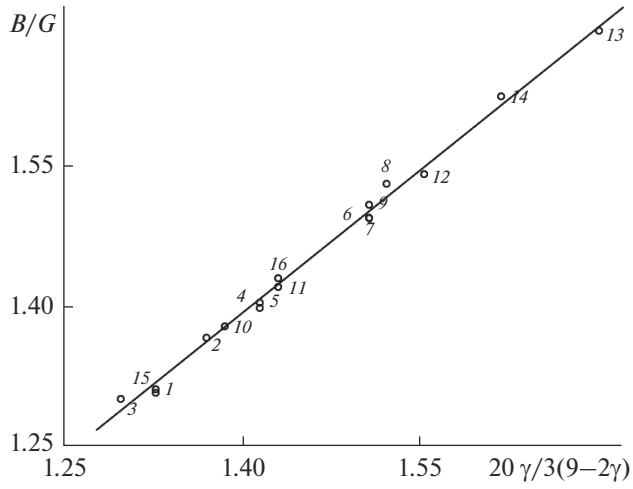

Рис. 2. Зависимость отношения упругих модулей (B/G) от функции параметра γ по соотношению (4). Двух- и трехкомпонентные стекла Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 с разным мол. % окислов в составе. Нумерация составов на рисунке совпадает с нумерацией в табл. 1.

ное выражение в формулу (3), то можно получить зависимость отношения модулей упругости от γ

$$\frac{B}{G} = \frac{20}{3}\left(\frac{\gamma}{9-2\gamma}\right). \tag{4}$$

Если в данном равенстве выполняется условие

$$\gamma \ll 4.5, \tag{5}$$

следует ожидать линейной корреляции между отношением (B/G) и γ:

$$\frac{B}{G} \cong \left(\frac{20}{27}\right)\gamma. \tag{6}$$

Рассмотрим сравнение зависимостей (4) и (6) с экспериментальными данными.

Сравнение с экспериментом. Легко убедиться, что между модулями упругости B и G в отдельности и параметром Грюнайзена γ нет определенной корреляции. В самом деле, например, график зависимости в координатах G–γ представляет собой беспорядочный разброс точек без каких-либо закономерностей. Отсутствие таких связей установлено положениями теории упругости.

Однако, довольно интересным является тот факт, что при переходе от отдельных модулей упругости B и G к их отношению (B/G) картина резко меняется. Оказывается, что у исследованных стекол зависимость отношения упругих модулей (B/G) от параметра Грюнайзена γ в соответствии с выражениями (4) и (6) в неплохой степени подтверждаются экспериментальными данными. На рис. 2 можно обратить внимание на то, что график зависимости отношения упругих модулей (B/G) от параметра Грюнайзена в выражениях уравнения (4) имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат, а угол наклона этой линии равен 45°. Кроме того, для натриевоалюмосиликатных и многих других стекол значения параметра Грюнайзена составляют около $\gamma = 1.2$–1.5 (табл. 1), при которых выполняется условие (5). Поэтому, как и следовало ожидать, в соответствии с равенством (6) для них наблюдается линейная корреляция между величинами (B/G) и γ (рис. 3).

Таблица 1. Плотность ρ, скорости распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) акустических волн, модуль объемного сжатия B, коэффициент Пуассона μ и параметр Грюнайзена γ для стекол Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 (Использованы данные [6])

№	Состав по синтезу, мол. %			ρ, 10^{-3} кг/м^3	v_L	v_S	B, 10^{-8} Па	μ	γ
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2		м/с				
1	15.0	0.0	85.0	2.339	5430	3340	342	0.196	1.28
2	15.0	5.0	80.0	2.358	5570	3390	370	0.206	1.31
3	15.0	10.0	75.0	2.410	5697	3510	386	0.194	1.26
4	15.0	15.0	70.0	2.465	5737	3469	416	0.212	1.34
5	15.0	20.0	65.0	2.428	5850	3540	425	0.211	1.34
6	15.0	25.0	60.0	2.472	6000	3568	470	0.226	1.40
7	25.0	0.0	75.0	2.439	5280	3140	359	0.226	1.40
8	25.0	5.0	70.0	2.455	5480	3240	394	0.231	1.41
9	25.0	10.0	65.0	2.461	5610	3330	411	0.228	1.40
10	25.0	20.0	55.0	2.470	5680	3450	405	0.208	1.32
11	25.0	14.0	50.0	2.499	5790	3490	432	0.215	1.35
12	25.0	30.0	45.0	2.519	6026	3556	490	0.233	1.43
13	35.0	0.0	65.0	2.497	5340	3070	398	0.253	1.52
14	30.0	5.0	65.0	2.486	5500	3200	413	0.244	1.47
15	20.0	15.0	65.0	2.450	5670	3490	390	0.195	1.28
16	17.5	17.5	65.0	2.447	5746	3458	418	0.216	1.35

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имеет определенный смысл обратить внимание на известную модель Берлина–Ротенбурга–Басэрста (далее – БРБ), в которой контактное взаимодействие упакованных случайным образом сферических атомов происходит во взаимно перпендикулярных плоскостях: в плоскости контакта с силой трения $f_t = k_t x_t$ и в нормальной к первой плоскости с силой $f_n = k_n x_n$, где k_n – нормальная жесткость межатомной связи, а k_t – тангенциальная [8, 9]. В обсуждаемой модели БРБ коэффициент поперечной деформации μ рассчитывается как функция отношения жесткостей межатомной связи $\lambda = (k_t/k_n)$

$$\mu = \frac{1-\lambda}{4+\lambda}. \tag{7}$$

Подстановка μ из этого равенства (7) в формулу (3) приводит к выражению, в котором левая часть в виде отношения модуля объемного сжатия B к модулю сдвига G оказывается равна функции того же параметра λ

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3}\left(\frac{5}{2+3\lambda}\right). \tag{8}$$

А микроскопический параметр λ, как это было показано ранее в формулах (1) и (7), имеет определенную связь с параметром Грюнайзена γ

$$\gamma = \frac{3}{2(1+\lambda)}. \tag{9}$$

С этой точки зрения связь отношения упругих модулей (B/G) с ангармонизмом обусловлена зависимостью относительной тангенциальной жесткости межатомной связи $\lambda = (k_t/k_n)$ от параметра Грюнайзена.

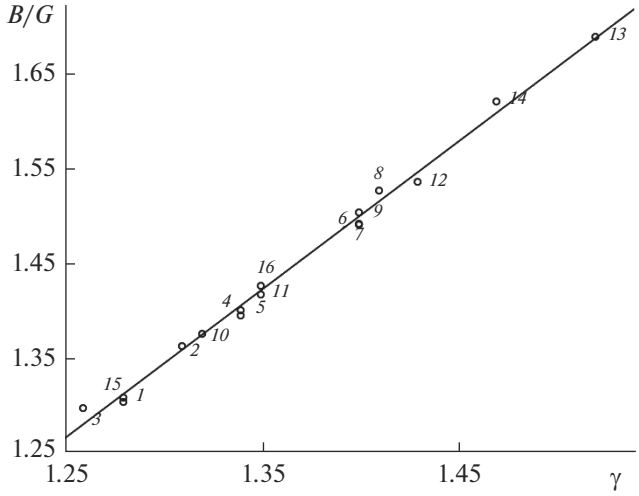

Рис. 3. Сопоставление расчетных данных об отношении упругих модулей (B/G) и о параметре γ для двух- и трехкомпонентных стекол Na_2O–Al_2O_3–SiO_2. Нумерация составов на рисунке совпадает с нумерацией в табл. 1.

Остановимся на интерпретации взаимосвязи (B/G) и γ с помощью теории Пинеды (Pineda) [3]. Она основана на следующих предположениях: 1) расстояния между ближайшими атомами подчиняются нормальному распределению, 2) упругие свойства определяются непосредственным окружением атомов – первой координационной сферой, 3) потенциал взаимодействия между атомами состоит из гармонической и ангармонической частей

$$U(r) = a(r - r_0)^2 - b(r - r_0)^3,$$

где a – гармонический коэффициент, b – ангармонический, r_0 – межатомное расстояние в равновесии. Коэффициенты a и b определяются соответственно второй и третьей производными потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ в точке равновесия $r = r_0$.

Пинеда провел теоретические исследования влияния структурных изменений на упругие свойства аморфных металлов. Расчетные формулы для модулей объемного сжатия B и сдвига G содержат безразмерные параметры

$$s = \frac{\sigma}{r_0}, \quad \sigma = \frac{\sigma_1}{r_0}, \quad \gamma_1 = \frac{br_0}{a}.$$

Здесь $\sigma = (r_1 - r_0)$, r_1 и σ_1 – средний радиус и ширина первой координационной сферы. Третий параметр характеризует степень ангармоничности потенциала. Этот параметр пропорционален параметру Грюнайзена $\gamma = br_0/6a$. Данное соотношение представляет собой микроскопическую трактовку термодинамического параметра Грюнайзена (2) [5].

Теория Пинеды в целом удовлетворительно объясняет изменение упругих характеристик металлических стекол, в частности эксперименты по структурной релаксации и по всестороннему сжатию этих систем [3].

Для проверки зависимости отношения упругих модулей (B/G) от параметра ангармоничности γ_1 нами были привлечены положения теории Пинеды. Из данной теории следует, что такая зависимость существует в довольно явном виде. Действительно, из

установленных в теории формул модуль объемного сжатия B и модуль сдвига G оказываются пропорциональны гармоническому коэффициенту a, а их отношение не зависит от a и определяется по большому счету ангармоническим параметром γ_1.

Исходя из вышеизложенного можно сделать заключение о том, что связь отношения упругих модулей (B/G) с ангармоническим параметром Грюнайзена находит качественное объяснение в рамках теоретических положений Пинеды.

Отдельный интерес представляет расчет параметра Грюнайзена по формуле, полученной Беломестных и Теслевой (1). Данная формула обращает на себя внимание тем, что по ней можно определять величину параметра Грюнайзена, используя известные экспериментальные данные о значениях коэффициента Пуассона. Это дает преимущество формулы (1) перед уравнением Грюнайзена (2). По уравнению (1) нами получены значения параметра γ для стекол различного состава [6, 10, 11]. В приведенной таблице продемонстрированы результаты расчета параметра γ для двухкомпонентных натриевосиликатных и трехкомпонентных натриевоалюмосиликатных стекол с различным процентным содержанием их составляющих. В расчетах в основном использованы данные [6].

Как оказалось, для щелочносиликатных стекол [6] характерно заметное увеличение ангармонизма с приращением доли ионов щелочных металлов. Как видно в табл. 1, при увеличении процентного содержания оксида натрия в двухкомпонентных стеклах Na_2O–SiO_2 увеличивается и значение параметра Грюнайзена с 1.28 до 1.52, тогда как для кварцевого стекла SiO_2 оно составляет 1.15. Из таблицы видно, что при изменении содержания Al_2O_3 с 0 до 25 мол. % в натриевоалюмосиликатных стеклах значение γ растет с 1.28 до 1.40 (при 15 мол. % Na_2O). Принято считать, что при введении оксида алюминия Al_2O_3 в силикатное стекло ионы алюминия встраиваются непосредственно в сетку кремния и кислорода, тем самым увеличивая ее жесткость. В отличие от ионов алюминия, ионы щелочных металлов в щелочносиликатных стеклах находят свое место в пустотах кремнекислородной сетки, что вполне согласуется с приведенными выше данными.

У двухкомпонентных стекол с щелочноземельными металлами типа RO–P_2O_5 (R = = Mg, Ca, Sr, Ba) при условии сохранения процентного содержании первого компонента в доле, равной 50 мол. %, полученные значения для параметра γ растет в ряду Mg, Ca, Sr, Ba, значения γ здесь равны 1.2, 1.57, 1.62, 2.10 соответственно. У стеклообразных халькогенидов As–Se и As–S [10, с. 176] значения γ имеют сравнительно меньшие значения γ от 1.1 до 1.35. Введение мышьяка As приводит к сшиванию части цепей в преимущественно цепочечной структуре стеклообразного селена Se. По-видимому, по этой причине при переходе от стеклообразного селена Se к двухкомпонентному составу As–Se величина γ уменьшается (например, с 1.32 до 1.15 у As_2Se_3).

Из изложенного выше можно сделать заключение о том, что расчет величины параметра γ для стеклообразных твердых тел по формуле, полученной Беломестных и Теслевой, приводит к довольно адекватным значениям параметра Грюнайзена.

Также можно убедиться, что результаты, полученные для зависимости отношения упругих модулей (B/G) от параметра Грюнайзена γ для натриевосиликатных и натриевоалюмосиликатных стекол (табл. 1, рис. 2, 3), справедливы и для других стекол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для натриевоалюмосиликатных стекол с разным содержанием окислов Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2 установлена однозначная связь между отношением упругих модулей (B/G) и параметром Грюнайзена, характеризующим ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия. При выдерживании неравенства $9 \geqslant 2\gamma$ у исследованных стекол наблюдается линейная корреляция между отношением (B/G) и γ.

Взаимосвязь отношения упругих модулей и параметра γ также может быть на качественном уровне обоснована в рамках теории Пинеды (Pineda) и модели Берлина–Ротенбурга–Басэрста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 8. С. 140–142.
2. *Сандитов Д.С., Беломестных В.Н.* Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 77–83.
3. *Pineda E.* Theoretical Approach to Poisson Ratio Behavior during Structural Changes in Metallic Glasses // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104109-1–104109-6.
4. *Magult A., Romain J.P.* Volume dependence of Poisson and Grűneisen ratios // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 33. № 5. P. 555–556.
5. *Сандитов Д.С.* Природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров и стекол и его связь со структурно-чувствительными свойствами // Успехи физических наук. 2020. Т. 190. № 4. С. 355–370.
6. *Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Гукасян С.В., Костанян А.К.* Акустические и упругие свойства стекол системы Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. № 6. С. 688–693.
7. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теория упругости. 3-е изд. М.: Наука, 1987. 204 с.
8. *Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р.* Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1991. Т. 33. № 8. С 619–621.
9. *Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р.* Особенности деформации неупорядоченных полимерных и неполимерных тел // Высокомолек. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6–32.
10. *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
11. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1–6. Л.–СПб: Наука, 1973–1998.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 34–43

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ LaB_6–W_2B_5–NbB_2

© 2022 г. Д. Д. Несмелов[1, *], Е. С. Новоселов[1], С. В. Вихман[1]

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

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

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.
После доработки 05.10.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Плавлением в электродуговом разряде и быстрым охлаждением в потоке инертного газа (Ar) получены закристаллизованные сплавы в системе LaB_6–W_2B_5–NbB_2. Характерные эвтектические структуры ламеллярного и стержневого типа исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. С помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлено, что фазовый состав закристаллизованных объектов представлен гексаборидом лантана, α-твердым раствором $(W_xNb_{1-x})_2B_5$ и β-твердым раствором $(Nb_xW_{1-x})B_2$. Сделано предположение о существовании тройной фазы в системе Nb–W–B, близкой к составу $Nb_{0.5}W_{0.5}B_4$. Методами рентгеноспектрального микроанализа и статистического анализа площади фазовых составляющих определены концентрации компонентов в эвтектических областях.

Ключевые слова: гексаборид лантана, пентаборид дивольфрама, диборид ниобия, твердый раствор, эвтектика, расплав, кристаллизация, керамика

DOI: 10.31857/S0132665122010097

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря наличию жестких связей с выраженной ковалентной составляющей бориды металлов обладают уникальным комплексом ценных для практики свойств – тугоплавкости, высокой твердости, химической стойкости, высокой тепло- и электропроводности. Такой набор характеристик делает бориды перспективными кандидатами для создания материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации – в элементах реактивных двигателей, тепловой защиты летательных аппаратов, установок для электролиза расплавов, систем защиты АЭС и др.

LaB_6 – один из наиболее широко распространенных в технике гексаборидов. Благодаря низкой работе выхода электронов и высокой плотности эмиссионного тока он широко применяется в термоэмиссионной технике от катодов-компенсаторов стационарных плазменных двигателей до микрокатодов растровых электронных микроскопов [1–8]. В последние десятилетия установлен важный с точки зрения оптики эффект “красного смещения” (red shift): сдвиг максимума поглощения в ближнюю инфракрасную область спектра электромагнитного излучения в нанодисперсных твердых растворах на основе LaB_6 [9–13]. Вместе с тем, одним из направлений развития материалов на основе LaB_6 является усложнение их химического и фазового состава, в частности – исследование эвтектических систем в квазибинарных системах LnB_6–MeB_2 (где Ln – лантаноиды, Me – переходные металлы IV–VI групп) [1–8, 14–19].

Квазибинарные системы LnB_6–MeB_2 [20–27] и близкие к ним системы LnB_6–Me_2B_5 [28, 29] описываются диаграммами состояния эвтектического типа с ограниченными (до 2–3 мол. %) областями существования твердых растворов. Следует отметить, что снижение температуры появления жидкой фазы по отношению к температуре плавления диборида достигает ~800°C в системах LaB_6–HfB_2 и LaB_6–ZrB_2, а в системе LaB_6–NbB_2 составляет 570°C. Таким образом, становится возможной активация твердофазной диффузии при гомологической температуре ~0.8 $T_{пл}$, что в данном случае составляет около 2000°C. Этот факт позволяет активировать уплотнение при горячем прессовании [19, 30, 31] или электроимпульсном спекании (SPS) [32–35], а также реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления [36, 37] и осуществлять получение направленно закристаллизованных эвтектик [1–3, 14–18, 38–42].

Дальнейшее усложнение фазового состава композиционных материалов на основе LaB_6 предопределяет переход к исследованию эвтектических систем с числом компонентов $n = 3$. Ранее нами были исследованы квазитройные системы LaB_6–SiC–W_2B_5, LaB_6–B_4C–W_2B_5, LaB_6–VB_2–W_2B_5 [17–20]. Методами расчетной термодинамики в работах [43, 44] были исследованы системы LaB_6–VB_2–W_2B_5 и LaB_6–NbB_2–W_2B_5, оценен состав и температура тройной эвтектики. До сих пор не были экспериментально получены закристаллизованные эвтектики в системах тугоплавких боридов, структура которых представлена не только совокупностью областей различных двойных эвтектик, но и, собственно, трехфазными эвтектическими областями. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального получения закристаллизованной тройной эвтектики в границах квазитройного сечения LaB_6–NbB_2–W_2B_5 (рис. 1) методом быстрой кристаллизации расплава, полученного электродуговым плавлением предварительно спеченных образцов. Представляет интерес исследование структуры эвтектических областей, определение концентрации компонентов в эвтектике и сравнение полученных значений с расчетными данными работы [44].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали порошок NbB_2 (ОАО “ДЗХР”) с содержанием основной фазы 99 мас. % и средним размером частиц $d_{50} = 7$ мкм, порошок LaB_6 (99 мас. %, $d_{50} = 3$ мкм), полученный боротермическим восстановлением La_2O_3 (ЛАО-Д, 99.999 мас. %) в вакууме при 1650°C и порошок W_2B_5 (99.9 мас. %, $d_{50} = 15$ мкм), полученный взаимодействием металлического вольфрама (ПВ1, 99.986–99.987 мас. %) и аморфного бора (Б-99А, 99 мас. %) в вакууме при температуре 1600°C.

Порошки боридов смешивали в соотношении расчетной эвтектики по данным работы [44]: 13 мол. % LaB_6, 29 мол. % NbB_2 и 58 мол. % W_2B_5. Смешение и измельчение компонентов проводили в аттриторе Union Process HD-01 при частоте вращения вала 300 об./мин в течение 4 ч в среде высокоочищенного бензина БР-2 с использованием мелющих тел из SiC. За счет износа мелющих тел в смесь было внесено 0.3–0.5 мас. % примеси карбида кремния, что было определено по изменению массы мелющих тел после помола. Со всеми компонентами системы LaB_6–NbB_2–W_2B_5 карбид кремния образует эвтектики, однако с учетом низкой концентрации SiC влияние его примеси на свойства системы можно считать незначительным.

После измельчения средний размер частиц гетерофазной порошковой смеси составлял 0.8 мкм. Измельченный порошок пластифицировали парафином (1.5 мас. %) и гранулировали протиркой через сетку с размером ячейки 50 мкм. Из полученного пресс-порошка одноосным прессованием формовали таблетки диаметром 10 и высотой 10 мм. Отформованные заготовки спекали в вакуумной печи сопротивления

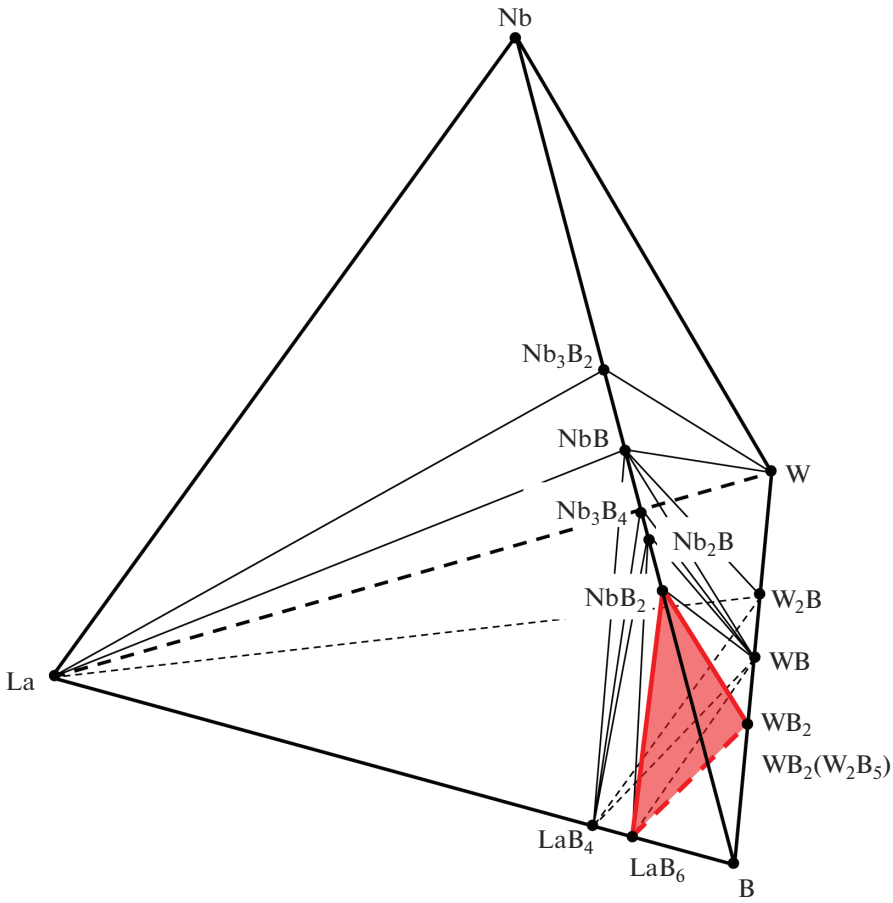

Рис. 1. Система La–Nb–W–B с выделенным квазитройным сечением LaB_6–NbB_2–W_2B_5.

СНВГ-1.2.1 в вакууме (давление остаточных газов 10–10^{-1} Па) с изотермической выдержкой при $T = 1900°C$ в течение 1 ч.

Спеченные образцы плавили в электродуговом разряде в инертной среде аргона на водоохлаждаемой медной подложке. Благодаря резкому охлаждению расплава в потоке аргона происходила быстрая кристаллизация гетерофазного поликристалла. Закристаллизованные объекты полировали для последующего анализа структуры и состава.

Рентгенофазовый анализ полученных в результате синтеза порошков боридов LaB_6 и W_2B_5, а также закристаллизованных образцов в системе LaB_6–NbB_2–W_2B_5 проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 20°–80° (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). Анализ микроструктуры проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments). Элементный состав фаз вычисляли как среднее значение по не менее чем 10 однотипным участкам в различных частях образца.

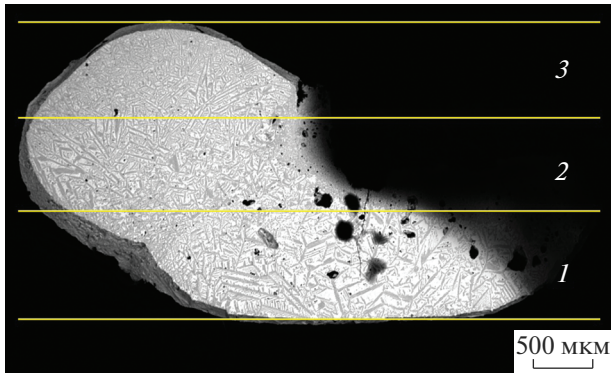

Рис. 2. Общий вид сечения закристаллизованного образца с условно выделенными зонами кристаллизации *1*, *2* и *3* в порядке удаления от охлаждаемой подложки.

Объемную концентрацию компонентов в эвтектике определяли с помощью статистической обработки интегральной площади фаз на СЭМ-снимках эвтектических областей закристаллизованных образцов не менее чем по 10 снимкам. Измерение площади фаз проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite. Мольные проценты пересчитывали с использованием справочных данных о рентгеновской плотности фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После “импульсного” плавления в дуговом разряде расплав удерживался на поверхности медной водоохлаждаемой подложки за счет сил поверхностного натяжения. При отсутствии внешних воздействий стремление расплава сформировать поверхность с минимальной энергией приводило бы к формированию сферической поверхности с градиентом температуры, в каждой точке направленным к ней по нормали. Поскольку капля расплава под действием дугового разряда имела сложную неправильную форму, а поток аргона не являлся стационарным, то градиент температуры не имел преимущественного направления, за исключением областей капли, непосредственно контактировавших с медной подложкой. Условий для направленной кристаллизации эвтектики во всем объеме образца не создавалось, и его кристаллизация происходила в виде поликристалла (рис. 2), состоящего из первично закристаллизованных областей (условно выделенная зона 1 на рис. 2), и различно ориентированных эвтектических областей (зоны 2 и 3). В зоне 1, непосредственно контактировавшей с охлаждаемой подложкой, на фоне обширных полей кристаллизации W_2B_5 хорошо заметны эвтектические колонии грубого конгломерата и дендриты LaB_6. При переходе к зоне 2 площадь полей кристаллизации W_2B_5 постепенно снижается, что сопровождается уменьшением размеров структурных элементов эвтектики и дендритов. Наконец, типично эвтектическая структура наблюдается в зоне 3. Этот фрагмент образца был использован для дальнейшего анализа структуры и морфологии закристаллизованных эвтектик в системе LaB_6–NbB_2–W_2B_5 (рис. 3).

Между эвтектическими областями (характерная квазитройная эвтектическая область выделена окружностью E на рис. 3*б*) хорошо заметны крупные, до нескольких сотен микрометров в длину, скелетные дендриты LaB_6 (рис. 3*а*, *г*).

Наличие дендритов в структуре может быть связано как с избыточной концентрацией гексаборида лантана в опытном составе, так и с различными относительными

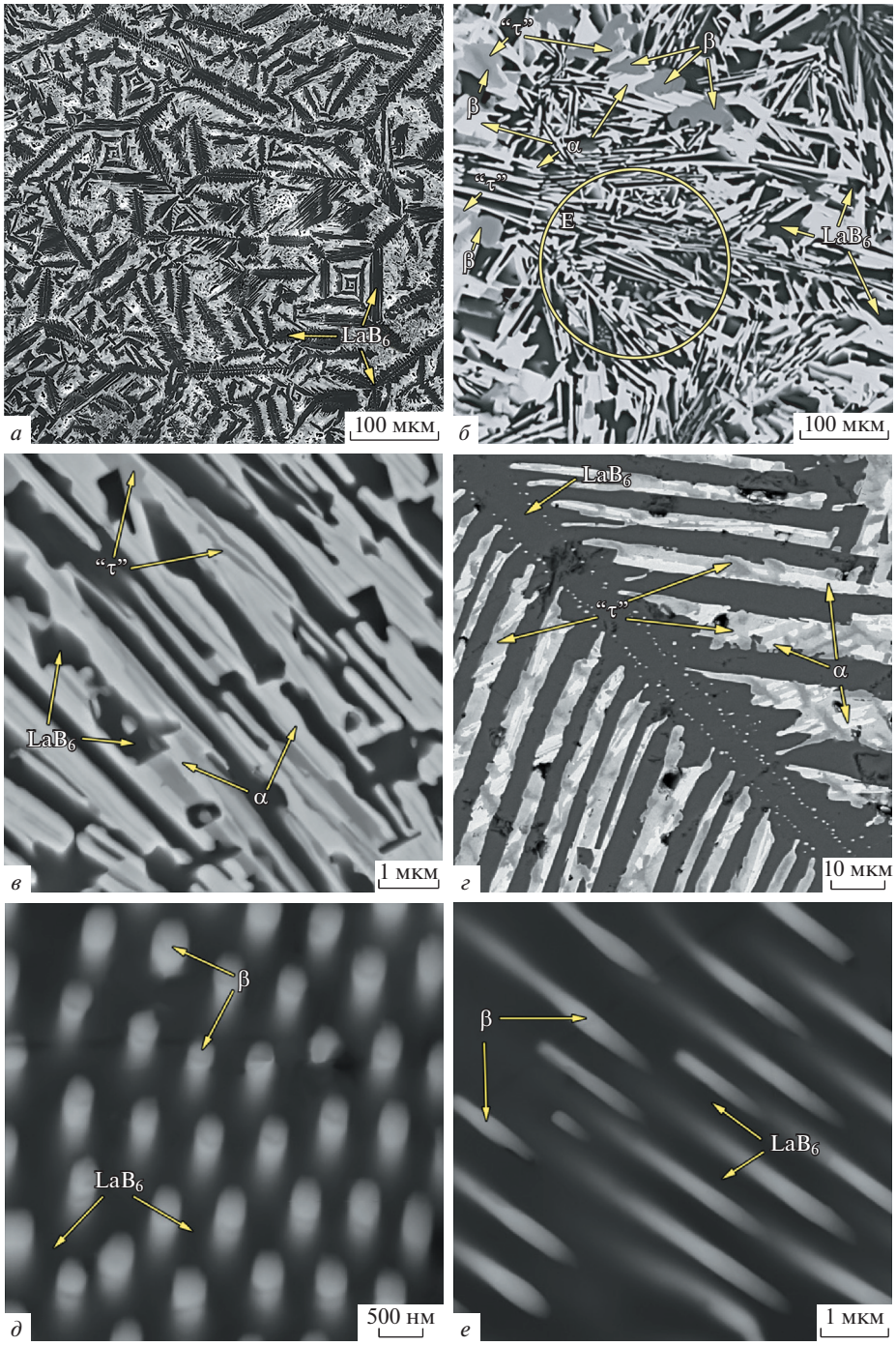

Рис. 3. SEM-фотографии образцов в системе LaB_6–NbB_2–W_2B_5 после кристаллизации: общий вид микроструктуры (*а*), область между дендритами LaB_6 (*б*), область квазитройной эвтектики (*в*), дендрит LaB_6 и локальные области квазибинарной эвтектики "τ-фаза–α-твердый раствор" (*г*), локальная область квазибинарной эвтектики "LaB_6–β-твердый раствор" (*д*, *е*).

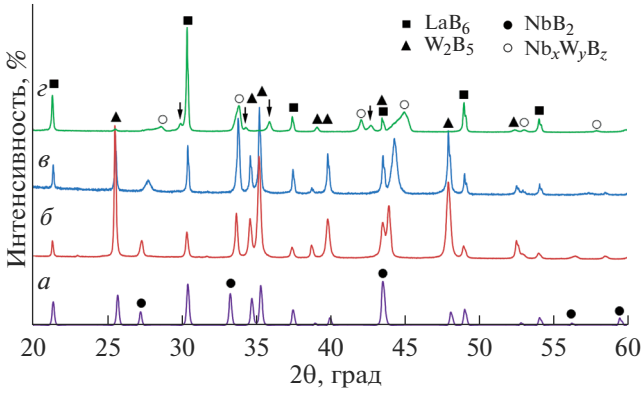

Рис. 4. Дифрактограммы порошковой смеси LaB_6–NbB_2–W_2B_5 (*а*), спеченной керамики (*б*) и взаимно перпендикулярных сечений закристаллизованного образца (*в*, *г*).

скоростями кристаллизации фаз, т.е. высокой скоростью роста кристаллов дендритов LaB_6 по одной оси. Трехфазные эвтектические области по структуре можно отнести к ламеллярному типу (рис. 3*б*, *в*). Локальные области с ламеллярной бинарной эвтектической структурой расположены между параллельными пластинами крупных скелетных кристаллов LaB_6 (рис. 3*г*). В данных областях заметны включения третьей фазы, т.е. эти области фактически не являются двухфазными вследствие взаимодействия между компонентами, что будет обсуждено ниже.

В структуре локально присутствуют эвтектические области LaB_6–NbB_2 стержневого типа со средним диаметром стержней (нитевидных кристаллов NbB_2) около 300–500 нм (рис. 3*д*, *е*).

Наличие двойных эвтектик может быть связано как с отклонениями от гомогенного распределения компонентов на стадии подготовки образца, так и с неравновесными условиями кристаллизации. Быстрый рост первичных кристаллов LaB_6 может приводить к обогащению расплава боридами ниобия и вольфрама и последующей их кристаллизации в виде псевдобинарной эвтектики.

Фазовый состав как двойных, так и тройных эвтектических областей существенно отличался от состава исходной порошковой смеси и спеченной керамики (рис. 4). По данным рентгенофазового анализа, единственной фазой, в кристаллической решетке которой межплоскостные расстояния практически не изменились после спекания и последующего плавления, был гексаборид лантана.

Несмотря на то, что бориды вольфрама и ниобия имеют различный тип гексагональной кристаллической решетки (пространственные группы $P63/mmc$ и $P6/mmm$), они обладают достаточно близкими значениями параметра a элементарной ячейки ($a_W = 2.9856$, $a_{Nb} = 3.1113$ Å) и практически одинаковыми атомными радиусами металлов ($r_W = 210$ пм, $r_{Nb} = 207$ пм). Это создает условия для формирования заметных областей взаимной растворимости в системе NbB_2–W_2B_5 в твердом состоянии при высоких температурах.

Смещение по оси 2θ дифракционных максимумов W_2B_5 и, в особенности, NbB_2, наблюдается уже в спектре спеченного образца (рис. 4*б*), что говорит о начале формирования твердого раствора. В спектрах закристаллизованных образцов смещение пиков выражено значительно сильнее. Форма пиков W_2B_5 и NbB_2 также претерпевает изменения: после плавления и кристаллизации увеличивается ширина пиков и снижает-

Таблица 1. Фазовый и элементный состав закристаллизованных образцов

Метод определения	Концентрация фаз в эвтектике, $X_{эвт}$, мол. %										
	LaB_6		β-твердый раствор $(Nb_xW_{1-x})B_2$			τ-фаза $Nb_{0.5}W_{0.5}B_4$			α-твердый раствор $(W_xNb_{1-x})_2B_5$		
По площади фаз	29.0 ± 1.7		23.5 ± 2.9						47.5 ± 2.2		
По данным МРСА	28.2 ± 0.8		30.2 ± 1.7						41.6 ± 1.3		
	Элементный состав фазы, вес.% ±0.5*										
	La	B	Nb	W	B	Nb	W	B	W	Nb	B
	31.0	69.0	67.7	14.8	17.5	28.7	46.4	24.9	84.6	2.3	13.1

* Для атомной концентрации бора во всех фазах, кроме τ-фазы погрешность ±3 вес. %; для τ-фазы ±20 вес. %.

ся степень расщепления дублетов $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, что может указывать на незавершенное формирование твердых растворов. Смещение максимумов NbB_2 по оси 2θ на различный угол при съемке с взаимно перпендикулярных плоскостей говорит о фактической перестройке кристаллической структуры с непропорциональным изменением параметров *a* и *c* элементарной ячейки. На дифрактограмме закристаллизованного образца присутствуют рефлексы, которые нельзя отнести ни к одной из фаз системы, или объяснить смещением пиков в результате образования твердых растворов (показаны стрелками на рис. 4*г*). Перечисленные факты позволяют сделать предположение не только о существовании заметных областей твердых растворов на основе NbB_2 и W_2B_5, но и об образовании новых фаз в процессе плавления и кристаллизации.

Помимо смещения пиков, наблюдается эффект текстуризации W_2B_5. Непропорциональный рост интенсивности рефлексов, соответствующих различным семействам атомных плоскостей, свидетельствует о формировании анизотропной структуры, что подтверждается снимками микроструктуры (рис. 3).

Состав эвтектических областей и отдельных фазовых составляющих представлен в табл. 1.

Учитывая результаты анализа микроструктуры и данные РФА нельзя однозначно описать равновесный состав квазитройной эвтектики в системе LaB_6–W_2B_5–NbB_2. Во всех исследованных характерных областях тройной эвтектики в качестве компонентов присутствуют гексаборид лантана и α-твердый раствор на основе W_2B_5. Однако в качестве третьего компонента локально зафиксированы β-твердый раствор на основе NbB_2 и тройная фаза (τ-фаза), элементный состав которой соответствует формуле $Nb_{0.5}W_{0.5}B_4$. В ряде областей наблюдалось одновременное присутствие в структуре эвтектики как β-твердого раствора, так и τ-фазы. Можно предположить, что вариации состава третьего компонента эвтектики связаны с протеканием двух процессов. Первый заключается в образовании β-твердого раствора замещения на базе решетки NbB_2, что было зафиксировано еще на стадии спекания. Второй связан с высокотемпературным химическим взаимодействием в расплаве между боридами ниобия и вольфрама, которое в условиях быстрого цикла плавления–кристаллизации в дуговом разряде было ограничено кинетически и не приводило к образованию равновесного состава, в результате чего фиксировали присутствие как “промежуточного” β-твердого раствора на основе NbB_2, так и богатой бором тройной фазы. Это предположение не объясняет отсутствия обедненной бором фазы, которая должна была также образоваться в подобных условиях. Следует отметить, что в равновесных условиях NbB_2 и W_2B_5, согласно справочным данным, плавятся без разложения, но характер их плавления в условиях дугового разряда специально не изучался.

Еще один аспект определения элементного состава τ-фазы методом рентгеноспектрального микроанализа связан с относительно небольшой площадью ее областей кристаллизации (менее 3–5 мкм). Объекты такого размера не позволяют с высокой точностью определить концентрацию легких элементов, и в частности бора. В связи с этим достоверно измеренным можно считать только эквиатомное соотношение Nb и W в τ-фазе.

Состав характерных областей тройной эвтектики (рис. 3*б*, выделена окружностью E; рис. 3*в*), определенный по интегральной площади фаз, несколько отличается от состава, полученного с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Незначительное различие концентраций LaB_6 можно объяснить погрешностью измерения, тогда как более заметное несовпадение концентраций всех остальных фаз вызвано методической погрешностью анализа по площади фаз, связанной с отсутствием справочных данных о плотности твердых растворов и τ-фазы. Состав тройной эвтектики закономерно обогащен наиболее легкоплавким компонентом – W_2B_5, его содержание (41.6 ± ± 1.3 мол. % по данным МРСА) значительно ниже, чем в исходном составе (58 мол. %), подготовленном в соотношении расчетной эвтектики. Этот факт объясняется первичной кристаллизацией избыточного W_2B_5 в зоне, контактировавшей с охлаждаемой подложкой (зона *1* на рис. 2). Пропорционально снижению концентрации W_2B_5 наблюдается повышение экспериментального значения концентрации LaB_6 в областях тройной эвтектики (28.2 ± 0.8 мол. %) по отношению к его содержанию в исходном составе (13 мол. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плавлением спеченной керамики в системе LaB_6–W_2B_5–NbB_2 в электродуговом разряде и быстрым охлаждением в потоке аргона получены закристаллизованные эвтектические структуры. Структура трехфазных областей относится к ламеллярному типу. Локально вследствие расшихтовки и несоответствия скоростей кристаллизации фаз наблюдаются двойные эвтектики стержневого и ламеллярного типа. Фазовый состав областей тройной эвтектики представлен гексаборидом лантана, α-твердым раствором $(W_xNb_{1-x})_2B_5$, β-твердым раствором $(Nb_xW_{1-x})B_2$ и, предположительно, тройной фазой в системе Nb–W–B, состав которой наиболее близко соответствует формуле $Nb_{0.5}W_{0.5}B_4$. Состав тройной эвтектики закономерно обогащен наиболее легкоплавким компонентом – W_2B_5, однако его содержание значительно ниже, чем в исходном составе, подготовленном в соотношении расчетной эвтектики. Этот факт объясняется первичной кристаллизацией избыточного W_2B_5 в зоне, контактировавшей с охлаждаемой подложкой (зона *1* на рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10180.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O.* Thermionic emission of LaB_6–ZrB_2 quasi binary eutectic alloy with different ZrB_2 fibers orientation // Functional materials. 2013. Т. 20. №. 4. С. 485–488.
2. *Paderno Yu.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B.* Thermionic properties of LaB_6-$(Ti_{0.6}Zr_{0.4})B_2$ material // Functional Materials. 2008. V. 15. № 1. P. 63.
3. *Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A.* Local investigation of the emissive properties of LaB_6–ZrB_2 eutectics // J. Materials Science. 2017. V. 52. № 10. P. 5537–5543.
4. *Storms E.K.* Thermionic emission and vaporization behavior of the ternary systems of lanthanum hexaboride containing molybdenum boride, molybdenum diboride, zirconium diboride, gadolinium hexaboride, and neodymium hexaboride // J. Applied Physics. 1983. V. 54. № 2. P. 1076–1081.

5. *Back T.C., Schimd A.K., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Cahay M., Derkink F., Gong C., Sayir A.* Work function characterization of directionally solidified LaB_6–VB_2 eutectic // Ultramicroscopy. 2017. V. 183. P. 67–71.
6. *Yang X., Wang P., Zhenghong W., Hu K., Cheng H., Lo Z., Zhang J.* Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB_6–VB_2 eutectic composite // Materials & Design. 2017. V. 133. P. 299–306.
7. *Hasan M.M., Cuskelly D., Sugo H., Kisi E.H.* Low temperature synthesis of low thermionic work function $(La_xBa_{1-x})B_6$ // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 636. P. 67–72.
8. *Voronovich D.A., Taran A.A., Shitsevalova N.Yu., Levchenko G.V., Filipov V.B.* Thermionic properties of lutetium borides single crystals // Functional materials. 2014. V. 3. P. 266–273.
9. *Xiao L., Su Y., Zhou X., Chen H., Tan J., Hu T., Yan J., Peng P.* Origins of high visible light transparency and solar heat-shielding performance in LaB_6 // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. № 4. P. 041913.
10. *Yoshio S., Maki K., Adachi K.* Optical properties of group-3 metal hexaboride nanoparticles by first-principles calculations // J. Chemical Physics. 2016. V. 144. № 23. P. 234702.
11. *Mattox T. M., Coffman D.K., Roh I., Sims C., Urban J.J.* Moving the Plasmon of LaB_6 from IR to Near-IR via Eu-Doping // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 226.
12. *Qi X., Bao L., Chao L., Tegus O.* Experimental and theoretical investigation on tunable optical property of nanocrystalline Ca-doped CeB_6 // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 530. P. 312–316.
13. *Sani E., Mercatelli L., Zoli L., Sciti D.* Lanthanum hexaboride for solar energy applications // Scientific Reports. 2017. V. 7. № 1. P. 718.
14. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filipov V., Sayir A.* Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of LaB_6–ZrB_2 directionally solidified eutectics // J. Materials Science. 2004. V. 39. № 19. P. 5987–5994.
15. *Bogomol I., Nishimura T., Vasylkiv O., Sakka Y., Loboda P.* High-temperature strength of directionally reinforced LaB_6–TiB_2 composite // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 505. № 1. P. 130–134.
16. *Volkova H., Filipov V., Podrezov Y.* The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB_6–ZrB_2 eutectic composite with monocrystalline matrix // J. European Ceramic Society. 2014. V. 34. № 14. P. 3399–3405.
17. *Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasylkiv O., Sakka Y., Loboda P.* The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB_6–ZrB_2 composite // J. Alloys and Compounds. 2011. V. 509. № 20. P. 6123–6129.
18. *Paderno Y.B.* A New Class of "In-Situ" Fiber Reinforced Boride Composite Ceramic Materials // Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites. Springer Netherlands. 1998. P. 353–369.
19. *Min G.H., Gao R., Yu S.H., Han J.* Mechanical properties of LaB_6-ZrB_2 composites // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. 2005. V. 297. P. 1630–1638.
20. *Орданьян С.С.* О закономерностях взаимодействия в системах LaB_6–$Me^{IV-VI}B_2$ // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 235–238.
21. *Kondrashov A.I.* Reactions of lanthanum hexaboride with carbides and borides of refractory metals // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1974. T. 13. № 11. C. 911–913.
22. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu. B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E., Maksimova E.V.* Interaction in the LaB_6–ZrB_2 system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1983. V. 22. № 11. P. 946–948.
23. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E.* Interaction in the LaB_6-HfB_2 system // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1984. V. 23. № 2. P. 157–159.
24. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu.B., Nikolaeva E.E., Khoroshilova I.K.* Interaction in the LaB_6–CrB_2 system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1984. V. 23. № 5. P. 387–389.
25. *Loboda P.I., Kisla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P.* Phase relations in the LaB_6–MoB_2 system // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 3. P. 246–249.
26. *Kysla G., Loboda P.* Ceramic materials of the quasi-binary LaB_6–MoB_2 system // Processing and Application of Ceramics. 2007. V. 1. № 1–2. P. 19–22.
27. *Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L.* Structure of the eutectic in the LaB_6–ScB_2 system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2014. V. 53. № 7–8. P. 479–484.
28. *Лобода П.І., Кисла Г.П., Сисоєв М.О., Богомол Ю.І.* Евтектичні сплави систем LaB_6–Me_2B_5 // Металознавство та обробка металів. 2010. № 3. С. 29.
29. *Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V.* Phase relations in the LaB_6–W_2B_5 system // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 7. P. 754–757.
30. *Gao R., Min G., Yu H., Zheng S., Lu Q., Han J., Wang W.* Fabrication and oxidation behavior of LaB_6–ZrB_2 composites // Ceramics International. 2005. V. 31. № 1. P. 15–19.
31. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C., Hao Z.Z., Jiang Y.J., Yang S.L.* Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of boride in situ composites // Composites Science and Technology. 2001. V. 61. № 7. P. 971–975.
32. *Wang X., Zhang J.X., Yang X.Y., Hu K., Zhang J.W.* Spark plasma sintering of LaB_6-$(Ti,Zr)B_2$ composites // Advances in Applied Ceramics. 2017. V. 116. № 3. P. 132–137.

33. *Yang X., Wang X., Wang P., Hu K., Li Z., Zhang J.* Spark plasma sintering of SiC–LaB_6 composite // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 704. P. 329–335.
34. *Demirskyi D., Sakka Y.* Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B_4C–NbB_2 eutectic composites by spark plasma sintering // J. Ceramic Society of Japan. 2015. V. 123. № 1433. P. 33–37.
35. *Demirskyi D., Vasylkiv O.* Mechanical properties of SiC–NbB_2 eutectic composites by in situ spark plasma sintering // Ceramics International. 2016. V. 42. № 16. P. 19372–19385.
36. *Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Panteleev I.B.* Nonoxide High-Melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions // Advances in Science and Technology. 2014. V. 89. P. 47–56.
37. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д.* Рост зерен при свободном спекании керамик на основе тугоплавких боридов LaB_6, TiB_2 и W_2B_5 // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 3. С. 24–31.
38. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C.* Characterization of LaB_6–ZrB_2 eutectic composite grown by the floating zone method // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. № 4. P. 873–878.
39. *Chen W.T., White R.M., Goto T., Dickey E.C.* Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics // J. American Ceramic Society. 2016. V. 99. № 6. P. 1837–1851.
40. *Paderno Yu.B., Paderno V.N., Filipov V.B.* Directionally Crystallized Ceramicfiber-Reinforced Boride Composites // Refractories and Industrial Ceramics. 2000. V. 41. № 11. P. 373–378.
41. *Bogomol I., Loboda P.* Directionally Solidified Ceramic Eutectics for High-Temperature Applications // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. 2013. P. 303.
42. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filipov V.* Interface Crystallography and Structure in LaB_6–ZrB_2 Directionally Solidified Eutectics // J. American Ceramic Society. 2007. V. 90. № 8. P. 2603–2609.
43. *Новоселов Е.С., Удалов Ю.П., Несмелов Д.Д., Орданьян С.С.* Моделирование поверхности ликвидус в системе LaB_6–W_2B_5–VB_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 10. С. 32–35.
44. *Новоселов Е.С., Удалов Ю.П., Орданьян С.С., Шевчик А.П.* Моделирование поверхности ликвидус в системе LaB_6–W_2B_5–NbB_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 2019. № 6. С. 3–6.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 44–51

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $LaPO_4$–ZrO_2: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2022 г. Л. П. Мезенцева[1, *], А. В. Осипов[1], В. Л. Уголков[1], А. А. Акатов[2], Л. А. Коптелова[1]

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

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

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

Поступила в редакцию 01.07.21 г.
После доработки 31.07.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Рассмотрен оригинальный подход к использованию керамических композитов в качестве матриц, предназначенных для отверждения и захоронения актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО). Керамические композиты получали спеканием наноразмерных порошков $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$, предварительно прокаленных при 850°С, с использованием нестабилизированного оксида циркония. Прокаленные порошки подвергали ступенчатому спеканию в интервале температур 1000–1300°С и при 1600°С для получения керамических композитных матриц $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$. Проведены опыты по выщелачиванию керамических образцов, спеченных при температуре 1600°С. Рассчитаны скорости выщелачивания ионов La^{3+} и Zr^{4+} из керамических образцов в дистиллированной воде; проведено сравнение результатов с ранее полученными данными для аналогичных матриц в концентрированном растворе хлорида и сульфата натрия. Представлены результаты исследования керамических матриц до и после выщелачивания методами РФА и электронной микроскопии.

Ключевые слова: керамические композитные матрицы $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$, рентгенофазовый анализ, поверхность разрушения, скорость выщелачивания

DOI: 10.31857/S013266512106024X

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы использования керамических материалов на основе фосфатов в качестве химически стабильных и радиационно стойких матриц для безопасного захоронения радиоактивных отходов рассматривались в различных публикациях [1–9]. Известно, что они отвечают наиболее важным требованиям, выдвигаемым к таким матрицам, а именно: обладают совместимостью с геологической средой, устойчивостью к природным жидким средам, радиационной стойкостью (в т.ч. к эффектам самооблучения) [9–11]. В работе [12] были исследованы термодинамически стабильные твердые растворы $La_{1-x}Ln_xPO_4$ (Ln = Eu, Gd; $0 < x < 1$) со структурой монацита во всем диапазоне концентраций. Кроме того, с помощью термодинамического моделирования была выполнена оценка термодинамических параметров и долгосрочной стабильности керамических матриц на основе твердого раствора типа монацита, предназначенных для включения радионуклидов с целью захоронения радиоактивных отходов

[8, 9, 13]; в частности, монацит $GdPO_4$ был предложен как идеально подходящий для иммобилизации актинидов с относительно низкой мощностью дозы [13].

В качестве матриц для отходов рассматривалось несколько типов материалов – стекло, стеклокерамика и керамика, в том числе керамические композиты с добавками ZrO_2 [14, 15]. Авторы работы [14] отметили ZrO_2 как хорошо известную добавку для повышения химической стойкости силикатного стекла; значительная концентрация ZrO_2 присутствовала в составе композиций для остекловывания радиоактивных отходов.

Более того, добавление оксида циркония в композиции для остекловывания радиоактивных отходов, даже в небольшом количестве, как подчеркивалось в [16], существенно влияет на их физические свойства. В частности, добавление оксида циркония снижает начальную скорость растворения, но способствует растворению в долгосрочной перспективе. Авторы связали это явление с изменением защитных свойств, таких как пористость, измененных слоев в стеклянной матрице.

Однако стекло и стеклокерамика являются метастабильными материалами с точки зрения термодинамики. Поэтому керамика, особенно минералоподобная керамика, считается более перспективной для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО).

По мнению авторов [17], композитная, а не однофазная, керамика будет более востребована для этих целей из-за сложности составов жидких отходов (которые будут подвергаться отверждению). Авторы [17] считают, что фазы, сегрегированные по границам зерен, благоприятны для иммобилизации в них примесей радионуклидов. Более того, в этом отношении каждая часть композита может независимо включать радионуклиды, т.е. являться матрицей. Например, авторы [18, 19] указали на способность керамики на основе ZrO_2 образовывать твердые растворы с ионами Pu, Am или Gd, Y.

Настоящая работа была стимулирована публикацией [17] и явилась продолжением ранее опубликованной в журнале “Физика и химия стекла” в 2019 г. (см. Л.П. Мезенцева и др.). В рамках указанного исследования керамические композитные матрицы были получены спеканием наноразмерных порошков $0.8LaPO_4$–$0.2Al_2O_3$, $0.8LaPO_4$–$0.2Y_2O_3$ и $0.8LaPO_4$–$0.2ZrO_2$ при температурах от 1000 до 1600°C. Было показано, что скорость выщелачивания ионов La^{3+}, Al^{3+}, Y^{3+} и Zr^{4+} из керамических матричных композитов в концентрированных водных растворах NaCl и Na_2SO_4 низкая.

В настоящем исследовании предпринята попытка изучения керамических композитных матриц на основе системы $LaPO_4$–ZrO_2 в широком диапазоне концентраций, а также оценки их поведения в процессе выщелачивания. С этой целью были синтезированы наноразмерные порошки $LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$ZrO(OH)_2$ для получения керамических композиционных материалов (матриц) $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование порошков-прекурсоров $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$xZrO(OH)_2$

Для получения керамических композитов $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ была использована оригинальная методика синтеза порошков-прекурсоров, разработанная ранее для ортофосфатов редкоземельных элементов и в дальнейшем для композиций на их основе (см. работу Л.П. Мезенцевой и др. в 2017 г. в журнале “Физика и химия стекла”).

Наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)LaPO_4{\cdot}nH_2O$–$xZrO(OH)_2$, где $x = 0.0$, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, были синтезированы золь-гель методом. Компоненты ($LaPO_4{\cdot}nH_2O$ и $ZrO(OH)_2$) были получены раздельно обратным осаждением; затем полученные коллоидные растворы $LaPO_4{\cdot}nH_2O$ и $ZrO(OH)_2$ (золи) смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [20].

Исходными реагентами служили La_2O_3 (Ла-1, ТУ 48-194-81, 99.99%), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (марки “х. ч.”, 99.0%), $NH_4H_2PO_4$ (марки “х. ч.”, 99.5%), азотная кислота (марки “х. ч.”, 70%), водный раствор аммиака (марки “х. ч.”, 25%) и дистиллированная вода.

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

Термический анализ порошков-прекурсоров методом ДСК/ТГ на приборе STA 4429CD (NETZSCH) Simultaneous Thermal Analyzer показал потерю воды продуктами синтеза и разложение $ZrO(OH)_2$ в интервале температур от комнатной до 800°С и образование вследствие этого композиций $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ (см. [20], а также публикацию Л.П. Мезенцевой и др. 2021 г. в журнале “Физика и химия стекла”).

Получение наноразмерных порошков $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ *и их спекание*

Исходные некомпактированные порошки $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xZrO(OH)_2$ предварительно прокаливали в соответствии с результатами ДСК/ТГ при температуре 850°С в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения $ZrO(OH)_2$ с одновременным сохранением высокой дисперсности образующихся порошков $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$.

После измельчения агломератов в вибрационной мельнице порошки $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа и спекали на воздухе в интервале температур 1000–1300°С в течение 24 ч, а затем при 1600°С в течение 1 ч.

Исследование керамических композитных матриц $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$

Измельченные керамические образцы после спекания анализировали методом РФА.

СЭМ-изображения поверхностей разрушения керамических матриц до и после выщелачивания были получены с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200 SEM (США).

Эксперимент по выщелачиванию в дистиллированной воде

Химическая стабильность композитов может быть оценена с помощью эксперимента по выщелачиванию в дистиллированной воде. Для этого порошки $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ прессовали в кубики объемом 1 см^3 под давлением 8–10 МПа, после чего их последовательно спекали при 1000, 1200, 1300°С (24 ч) и 1600°С (1 ч). Керамические кубики помещали в пластиковые контейнеры и заливали 50 мл контактного раствора (дистиллированной воды). Температура испытания составляла 25 ± 3°С; контактный раствор меняли на 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 27 сут. Концентрации ионов La^{3+} и Zr^{4+} в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Измерения ICP-MS проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, Россия).

На основании полученных концентраций ионов в контактном растворе были рассчитаны скорости выщелачивания керамических матриц по следующей формуле:

$$R = cV/(wSt),$$

где R – скорость выщелачивания компонента, г/(см^2 сут); c – концентрация компонента в контактном растворе, г/л; V – объем контактного раствора, л; w – массовая доля компонента в образце; S – геометрическая площадь открытой поверхности образца, см^2; t – продолжительность периода выщелачивания, сут.

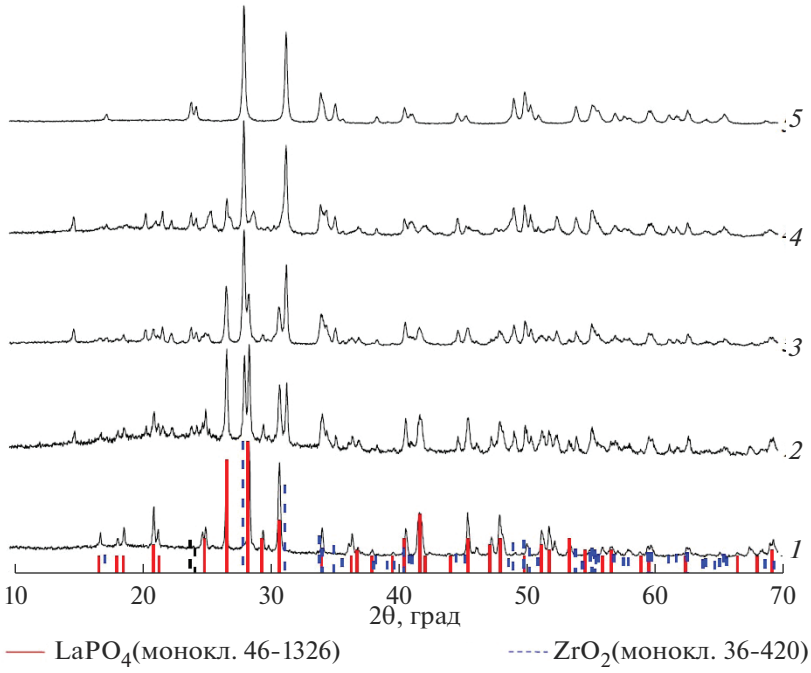

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$, спеченных при 1600°C, 1 ч, где x = = 0.0 (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*), 1.0 (*5*); и штрих-диаграммы моноклинных $LaPO_4$ и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод РФА показал, что ступенчатое спекание образцов $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ приводит к образованию моноклинных $LaPO_4$ и ZrO_2, которые даже при 1600°C не взаимодействуют друг с другом (рис. 1).

При этом добавка оксида циркония оказывает заметное влияние на поверхность разрушения керамических композитов, как это можно видеть из рис. 2. Здесь наблюдается подавление интенсивного анизотропного роста моноклинных зерен $LaPO_4$ и уменьшение открытой пористости образцов до 1–2% по сравнению с $LaPO_4$, у которого эта величина составила около 3%. Эти результаты сходны с СЭМ-изображением поверхности разрушения керамического образца ZrO_2–30 об. % $LaPO_4$, показывающим, кроме того, в основном межзеренный разрыв вследствие слабых связей по границам зерен [21].

Скорость выщелачивания (R) в дистиллированной воде ионов La^{3+} из всех исследованных матриц, как правило, составляла 10^{-8}–10^{-9} г/(см^2 сут). При выходе кривой зависимости скорости выщелачивания от времени в область примерно постоянных (стационарных) значений, наблюдались величины $\approx 1.3 \times 10^{-9}$ г/(см^2 сут), вне зависимости от содержания $LaPO_4$ в композициях матриц (рис. 3). Скорость выщелачивания ионов Zr^{4+} была еще ниже (10^{-8}–10^{-10} г/(см^2 сут) при стационарных значениях в интервале $(1–8) \times 10^{-10}$ г/(см^2 сут).

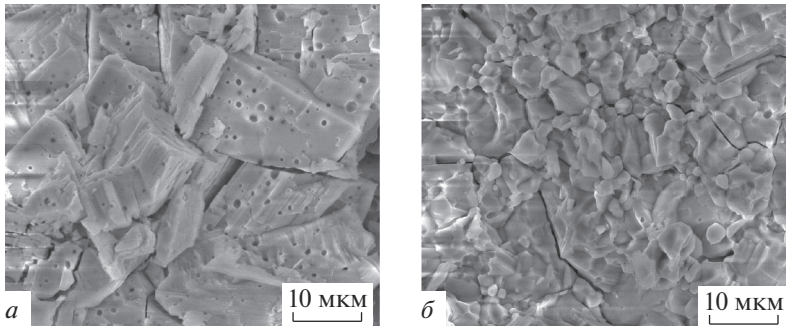

Рис. 2. СЭМ изображения поверхности излома керамических образцов, спеченных при 1600°C, 1 ч: $LaPO_4$ (*а*); $0.8LaPO_4$–$0.2ZrO_2$ (до выщелачивания) (*б*).

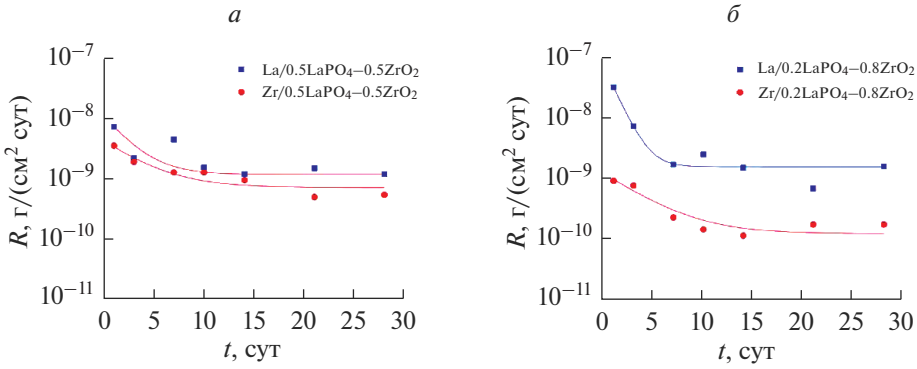

Рис. 3. Зависимости скорости выщелачивания (*R*) ионов La^{3+} и Zr^{4+} из керамических композитов: $0.5LaPO_4$–$0.5ZrO_2$ (*а*) и $0.2LaPO_4$–$0.8ZrO_2$ (*б*) от продолжительности процесса (*t*) в дистиллированной воде.

Кроме того, зависимость стационарных значений скорости выщелачивания циркония (R_{Zr}) от его массовой доли в матрице (w_{Zr}), построенная по данным для трех исследованных матриц ($0.8LaPO_4$–$0.2ZrO_2$, $0.5LaPO_4$–$0.5ZrO_2$ и $0.2LaPO_4$–$0.8ZrO_2$), представляет собой нисходящую прямую вида $R_{Zr} = 1.3 \times 10^{-9}$–$2.2 \times 10^{-9} \cdot w_{Zr}$ с высоким коэффициентом детерминации (0.9991) (рис. 4). Следует также отметить, что при $w_{Zr} = 0$ это уравнение дает значение R_{Zr}, равное стационарному значению скорости выщелачивания La^{3+}. Таким образом, при низком содержании ZrO_2 в керамической матрице скорость выщелачивания Zr^{4+} приближается к скорости выщелачивания La^{3+}, т.е. выход обоих компонентов в воду наблюдается почти с одинаковой скоростью, но по мере увеличения доли ZrO_2 в матрице сопротивление этой фазы выщелачиванию водой увеличивается по сравнению с $LaPO_4$, поэтому выщелачивание протекает неравномерно.

Эти результаты могут быть сопоставлены с нашими предыдущими результатами, полученными для скоростей выщелачивания ионов La^{3+} и Zr^{4+} в насыщенных водных растворах NaCl и Na_2SO_4 из керамической композитной матрицы $0.8LaPO_4$–$0.2ZrO_2$

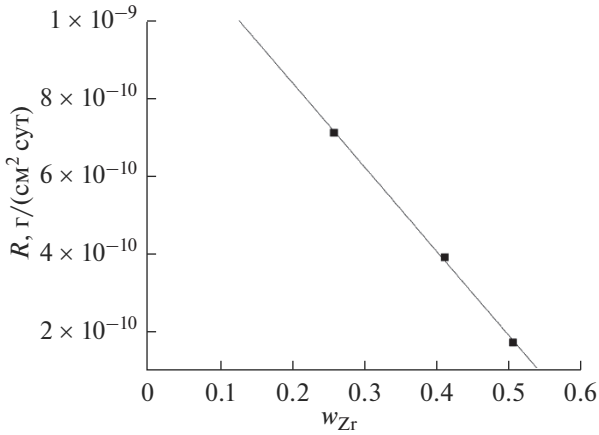

Рис. 4. Зависимость скорости выщелачивания ионов Zr^{4+} (R_{Zr}) от массовой доли циркония (w_{Zr}) в керамических композитах.

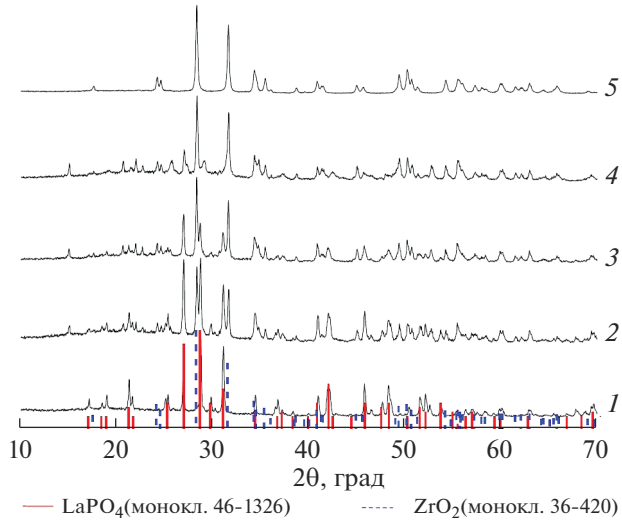

Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы керамических матриц $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$, где x = 0.0 (*1*), 0.5 (*2*), 0.7 (*3*), 0.8 (*4*), 1.0 (*5*), после выщелачивания и штрих-диаграммы моноклинных $LaPO_4$ и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

(10^{-10}–10^{-11} г/(см^2 сут) (см. публикацию Мезенцевой Л.П. и др. в журнале “Физика и химия стекла” за 2019 г.). В свою очередь, в [22] скорости выщелачивания Pr и Ce керамики $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ при pH = 7 (дистиллированная вода) определены как ~10^{-7} г м$^{-2}$ сут$^{-1}$) (10^{-11} г/(см^2 сут)).

Результаты РФА и электронной микроскопии керамических матриц после выщелачивания представлены на рис. 5 и 6.

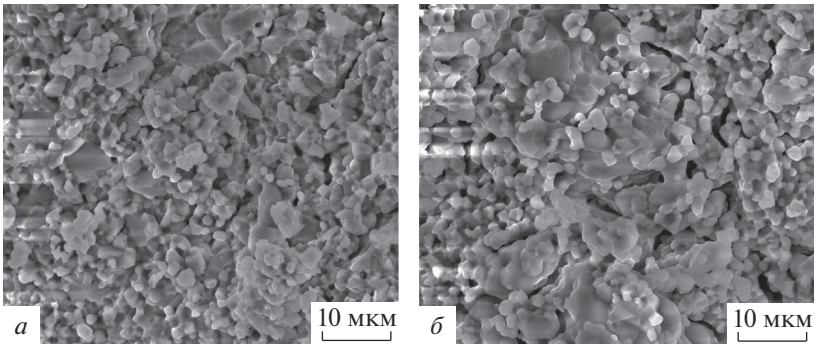

Рис. 6. СЭМ изображения поверхности излома керамических матриц после выщелачивания: $0.5LaPO_4$–$0.5ZrO_2$ (*а*), $0.2LaPO_4$–$0.8ZrO_2$ (*б*).

Из этих рисунков видно, что рентгеновские дифрактограммы показывают наличие моноклинных $LaPO_4$ и ZrO_2, а микрофотографии поверхности излома не демонстрируют каких-либо заметных изменений по сравнению с исходными керамическими материалами (рис. 2).

Следовательно, керамические композитные матрицы на основе $LaPO_4$ с добавками ZrO_2 являются перспективными материалами для дальнейшего захоронения радиоактивных отходов некоторых изотопов актинид-редкоземельной фракции, поскольку матрицы обладают высокой химической стойкостью, изоморфной емкостью $LaPO_4$ и термостойкостью по крайней мере до 1600°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с уникальным подходом к золь-гель методике были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)LaPO_4 \cdot nH_2O$–$xZrO(OH)_2$ для дальнейшего получения керамических композитных матриц $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ (x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0). Порошки $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ были получены путем предварительной термической обработки некомпактированных порошков-прекурсоров при температуре 850°C при сохранении их высокой степени дисперсности, обеспечивающей их хорошее спекание от 1000 до 1600°C. Спеченные керамические композитные матрицы представляли собой моноклинные $LaPO_4$ и ZrO_2, которые не взаимодействовали друг с другом даже при высоких температурах.

Установлено, что скорость выщелачивания ионов La^{3+} и Zr^{4+} из керамических матриц в дистиллированной воде была низкой, а поверхность разрушения композитов не имела заметных изменений.

Поэтому мы считаем, что керамические матрицы $(1 - x)LaPO_4$–$xZrO_2$ могут быть перспективными материалами для отверждения и утилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Работа выполнена по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y., Heuser J.M., Kowalski P.M., Kegler P., Schlenz H., Bosbach D., Deissmann G.* New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinides // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961–984.
2. *Ji Y., Kowalski P.M., Neumeiera S., Deissmanna G., Kulriyac P.K., Gale J.D.* Atomistic modeling and experimental studies of radiation damage in monazite-type $LaPO_4$ ceramics // Nucl. Instrum. Meth. B. 2017. V. 393. P. 54–58.
3. *Rayat M.S., Tech S.S.G.M., Singh R., Sharma L.* Fabrication and machining of ceramic composites – A review on current scenario // Mater. Manuf. Process. 2017. V. 32. № 13. P. 1451–1474.
4. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* An investigation of the chemical durability of hydrous and anhydrous rare-earth phosphates // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 631–643.
5. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* Probing the effect of radiation damage on the structure of rare-earth phosphates // J. Alloys Compd. 2015. V. 653. P. 279–289.
6. *Teng Y., Wang X., Huang Y.*, [*Wu L., Zeng P.* Hot-pressure sintering, microstructure and chemical durability of $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$ monazite ceramics // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10057–10062.
7. *Teng Y., Zeng P., Huang Y., Wu L., Wang X.* Hot-pressing of monazite $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ ceramic and its chemical durability // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 482–487.
8. *Dacheux N., Clavier N., Podor R.* Versatile monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833–847.
9. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* Crystal chemistry of the monazite structure // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941–976.
10. *Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C.* Radiation damage in zircon and monazite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 14. P. 2509–2520.
11. *Montel J.-M.* Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste // C. R. Geosci. 2011. V. 343. № 2–3. P. 230–236.
12. *Neumeier S., Kegler P., Arinicheva Y., Shelyug A., Kowalski P.M., Schreinemachers C., Navrotsky A., Bosbach D.* Thermochemistry of $La_{1-x}Ln_xPO_4$-monazites (Ln = Gd, Eu) // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 105. P. 396–403.
13. *Zhao X., Li Y., Teng Y., Wu L., Bi P., Yang X., Wan L.* The effect of Ce content on structure and stability of $Gd_{1-x}Ce_xPO_4$: Theory and experiment // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 1555–1563.
14. *Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A.* Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highy radioactive nuclear wastes // In: Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics. *D. Caurant* Ed., 2009. Nova Science Publishers, Inc., P. 1–445.
15. *Fox K., Hoffman E., Manjooran N., Pickrell G.* Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Book Series: Ceramic Transactions. 2010. V. 222. 312 p.
16. *Lu X., Deng L., Kerisit S., Du J.* Structural role of ZrO_2 and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses // Materials Degradation. 2018. V. 2. Article N 19. (10 p.).
17. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
18. *Zubekhina B., Burakov B.* Leaching of plutonium from "old" samples of single phase ceramics based on $Zr_{0.79}Gd_{0.14}Pu_{0.04}O_{1.93}$ and $La_{0.9}Pu_{0.1}PO_4$ doped with ^{238}Pu // MRS Advances. 2017. V. 1. P. 4249–4253.
19. *Зубехина Б.Ю.* Влияние радиационных эффектов на гидрохимическую устойчивость матриц, содержащих актиниды. Автореф. дисс. ... к. х. н. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. 23 с.
20. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L.* Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
21. *Li Z., Liu J., Li S., Du H.* Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of ZrO_2–$LaPO_4$ composites // J. Alloy. Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 863–866.
22. *Ma J., Teng Y., Huang Y., Wu L., Zhang K., Zhao X.* Effects of sintering process, pH and temperature on chemical durability of $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ ceramics // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 550–555.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 52–62

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ШИХТЫ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА, ДОПИРОВАННОЙ БОРОМ

© 2022 г.
О. А. Шилова[1, 2], Г. П. Копица[1, 3], Т. В. Хамова[1, *], Ю. Е. Горшкова[4], А. Е. Баранчиков[5], В. Ю. Долматов[6]

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

[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

[3]*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт", мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Ленинградская обл., 188300 Россия*

[4]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия*

[5]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия*

[6]*СКТБ "Технолог", Советский пр., 33-А, Санкт-Петербург, 192076 Россия*

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

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.
После доработки 06.10.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Два варианта порошков шихты детонационного наноалмаза, легированной 0.96 и 0.73 мас. % бора, получали взрывом с использованием смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила соответственно. Их морфология, текстура и мезоструктура были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и низкотемпературной адсорбции азота. Обнаружено значительное влияние прекурсора взрыва на структуру и морфологию полученных углеродных нанопорошков.

Ключевые слова: углеродные наночастицы, детонационный наноалмаз, заряд подрыва, допированная шихта детонационного наноалмаза, морфология поверхности, мезоструктура

DOI: 10.31857/S0132665122010140

ВВЕДЕНИЕ

Детонационный наноалмаз, начиная с середины XX в., не перестает быть объектом научных исследований, поскольку обладает рядом технически ценных свойств, а также биологической активностью, в том числе фунгицидной [1–12]. Его стоимость достаточно высока. Существенно дешевле в ряде случаев использовать шихту детонационного наноалмаза. Это промежуточный продукт, который получен в процессе взрыва, но не прошел все степени дорогостоящей очистки от графита и других примесей. Стоимость алмазной шихты в 3–5 раз меньше, чем стоимость очищенного наноалмаза (~$300 за 1 кг). В то же время именно шихта может представлять практический интерес, например, при синтезе композиционных материалов и покрытий [13]. Она может найти применение в сельском хозяйстве в качестве недорогого реагента, обладающего полезными для растений свойствами [14]. Особенно интересна шихта детонационно-

Таблица 1. Состав порошков шихты детонационного наноалмаза, обогащенной бором, полученной из зарядов подрыва разного состава

Заряд подрыва	Содержание компонентов, % мас.			
	ДНА	Несгораемые примеси	Бор	Неалмазные формы углерода
Тротил–гексоген, 50/50	14.7	3.5	0.96	80.84
Тетрил	39	33.3	0.73	26.97

го наноалмаза, обогащенная полезными для растений элементами, например, бором. Такая шихта была синтезирована в СКТБ “Технолог” (Санкт-Петербург, Россия) [10]. В качестве заряда подрыва были использованы два варианта исходных веществ – смесь тротила и гексогена (1-ый) или тетрил (2-ой).

Алмазная шихта имеет сложную структуру. Этот инновационный продукт до настоящего времени изучен недостаточно.

Цель данной работы было – изучение структуры шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, в зависимости от состава заряда, использованного для подрыва.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез шихты детонационного наноалмаза, обогащенной бором. Шихта детонационного наноалмаза, обогащенная бором, была получена взрывом с использованием в качестве заряда подрыва смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила (2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилин).

В качестве допанта использовали некристаллический аморфный порошок бора, который получали спеканием борной кислоты с магнием по методике [15]. Полученный агломерат обрабатывали 15–20% раствором соляной кислоты при 70 ± 2°C. Осадок промывали, сушили и прокаливали в вакууме. Результирующий порошок плотностью 2.3 г/см^3 содержал ~92–94 мас. % бора.

Допант вводили во взрывчатое вещество – тротил с гексогеном (ТГ) или тетрил в количестве 2.5 мас. %. Порошковую смесь тщательно перемешивали и прессовали при давлении 1500 кг/см^2. Заряды имели диаметр 60 мм, длину 107–110 мм и массу 0.5 кг. Взрыв зарядов производили во взрывной камере Alfa-2M объемом 2.14 м^3. Каждый заряд (ВВ) имел водную оболочку (ВВ : H_2O = 1 : 10). Полученный состав шихты детонационного наноалмаза после взрыва, приготовленный с использованием как тротила и гексогена, так и тетрила представлен в табл. 1.

Методы анализа

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию поверхности порошков шихты изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Carl Zeiss N Vision 40, оснащенном детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм^2), при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Низкотемпературная адсорбция азота. Анализ текстурных характеристик образцов шихты проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 100°C в вакууме в течение 15–17 ч. Определение удельной площади поверхности образцов ($S_{БЭТ}$) проводили с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 = 0.07–0.25. Расчет распределения пор по размерам проводили анализом десорбционных ветвей полных

изотерм адсорбции–десорбции (в диапазоне парциальных давлений азота 0.01–0.99) с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов на образцах алмазной шихты проводили на спектрометре ЮМО, расположенном на 4-м канале импульсного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия), в двух-детекторной конфигурации по методу времени пролета [16]. Поток тепловых нейтронов формировался системой коллиматоров так, что попадающие на образец нейтроны образовывали пучок 14 мм в диаметре с интенсивностью до 4×10^7 нейтронов. Диапазон по переданному импульсу q составлял 6.5×10^{-3}–0.4 $Å^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где λ – длина волны нейтрона и θ – угол рассеяния), что соответствует анализу структуры в интервале характерных размеров от 10 до 500 Å. Порошки шихты помещали в алюминиевые ячейки с углублением 1 мм. Обработку исходных экспериментальных данных проводили программой SAS [17], позволяющей проводить нормировку полученного спектра на независимый ванадиевый рассеиватель, с учетом рассеяния арматурой установки и алюминиевой ячейкой, а также фона зала [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и текстура порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором. На рис. 1 приведены СЭМ изображения для двух вариантов шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, полученных подрывом зарядов тротила с гексогеном (рис. 1*а*) или тетрила (рис. 1*б*). Как видно из данных рисунков, порошки алмазной шихты состоят из несферических, близких к пластинчатой форме, частиц.

На рис. 2*а* приведены полные изотермы адсорбции–десорбции азота для порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором. Обе полученные изотермы характеризуются выраженным капиллярно-конденсационным гистерезисом и относятся к IV типу по классификации ИЮПАК (IUPAC. The International Union of Pure and Applied Chemistry Classification). Это соответствует адсорбции на мезопористых (содержащих поры диаметром 2–50 нм) материалах.

Форма петли гистерезиса, в обоих случаях, соответствует классическому типу H3, который обычно связывают с наличием щелевидных пор, характерных для материалов, состоящих из пластинчатых частиц. Тот факт, что точка смыкания адсорбционных и десорбционных ветвей полных изотерм лежит выше парциальных давлений азота $P/P_0 \approx 0.3$, свидетельствует о практически полном отсутствии микропор ($d \leq 2$ нм) в обоих порошках шихты, вне зависимости от состава использованного заряда подрыва.

Полная изотерма адсорбции–десорбции азота для порошка шихты, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном, лежит значительно выше (во всем диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 = 0.01–0.99), чем полная изотерма для порошка шихты, полученной подрывом заряда тетрила. Это явно свидетельствует о том, что при подрыве заряда тротила с гексогеном образуется шихта с существенно большими значениями удельной площади поверхности и удельного объема пор, чем при использовании тетрила в качестве заряда подрыва.

Математическая обработка полных изотерм адсорбции–десорбции азота в рамках модели БДХ позволила получить распределения пор по размерам $dV(d)$, приведенные на рис. 2*б*. Из данного рисунка видно, что вид распределений $dV(d)$, в первую очередь, зависит от типа используемого заряда подрыва. Так, для шихты, полученной подрывом тротила и гексогена, характерно практически нормальное распределение $dV(d)$ с максимумом $d_p \approx 9$ нм. Использование тетрила в качестве заряда подрыва привело к бимодальному распределению $dV(d)$ пор по размерам с максимумами $d_{p1} \approx 2.6$ нм и $d_{p2} \approx 11$ нм соответственно.

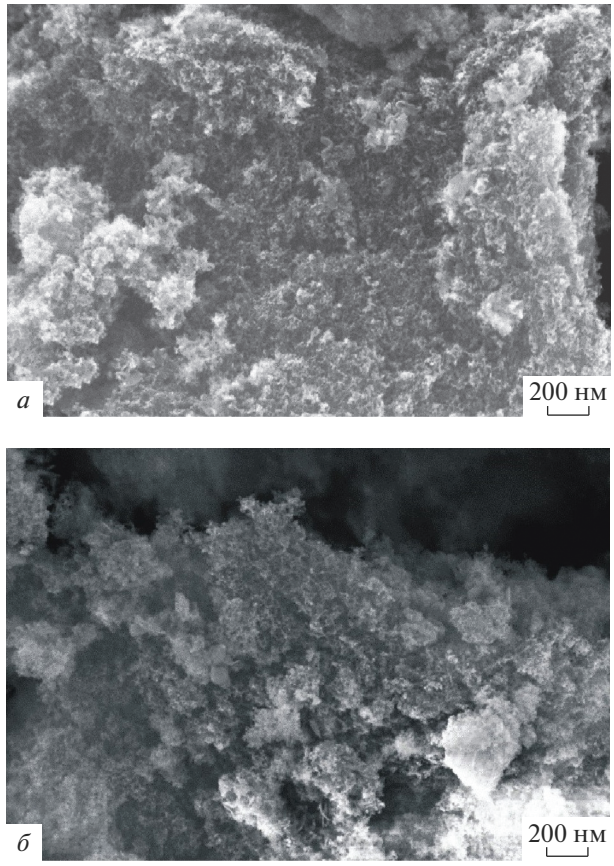

Рис. 1. Состояние поверхности порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном (*а*) и тетрила (*б*).

Результаты определения текстурных параметров двух порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, приведены в табл. 2. Согласно полученным данным, оба порошка обладают развитой удельной поверхностью $S_{БЭТ}$ и большим удельным объемом пор $V_{уд}$. В то же время, использование в качестве заряда смеси тротила с гексогеном приводит к существенно большим, практически в 1.5 раза, значениям $S_{БЭТ}$ и $V_{уд}$, чем в случае тетрила.

Мезоструктура порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором. На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН для порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, полученной подрывом зарядов тротила с гексогеном (1) или тетрила (2). Из приведенного рисунка видно, что интенсивность МУРН для порошка шихты, полученной подрывом заряда тетрила, выше, чем для образца шихты, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном, во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов q. Это свидетельствует о ее меньшей гомогенности по ядерной плотности на мезоскопическом масштабе (10–500 Å).

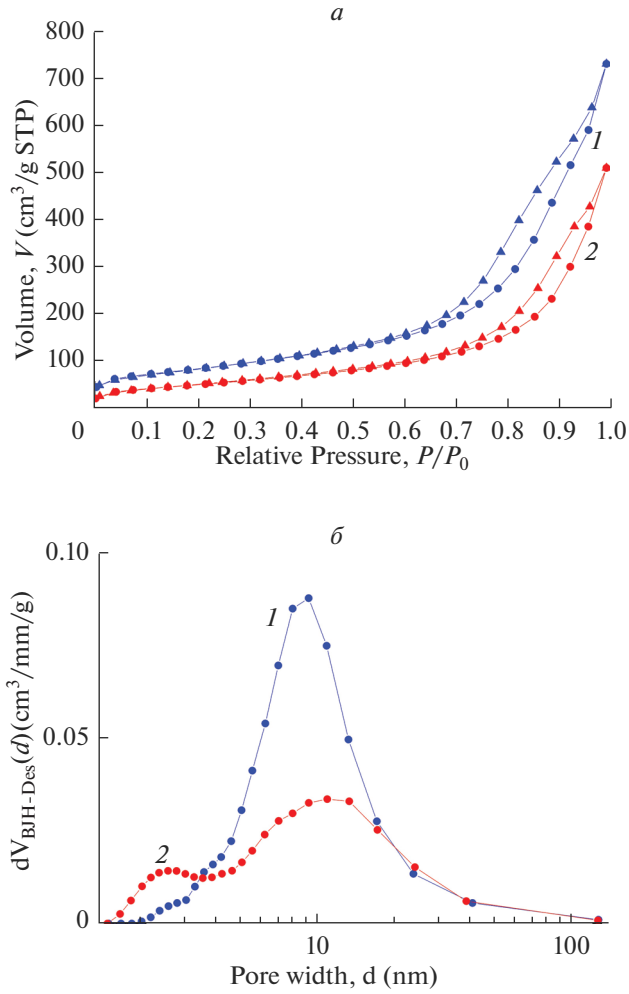

Рис. 2. Полные изотермы адсорбции–десорбции азота (*а*) и распределения пор по размерам $dV(d)$, полученные в рамках модели БДХ (*б*), для порошков шихты, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном (*1*) и тетрила (*2*), соответственно.

В тоже время, на качественном уровне, наблюдаемая для всех порошков шихты картина малоуглового рассеяния нейтронов типична для рассеяния в пористых системах (твердая фаза–пора) [19–24], состоящих из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) объектов, например, для сильно вытянутых или сплюснутых частиц или пор. Это явно согласуется с результатами, полученными методами растровой микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. В таком случае, для описания рассеяния в области Гинье, в которой оно определяется размером и формой рассеивающих неоднородностей, необходимо использовать обобщенное выражение [25]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s}\exp\left(-\frac{q^2R_g^2}{3-s}\right), \quad (1)$$

Таблица 2. Текстурные параметры порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, полученной с использованием зарядов подрыва разного состава

Характеристики	Состав заряда подрыва	
	Тротил–гексоген, 50/50	Тетрил
S_{BET}, м^2/г	296 ± 6	184 ± 7
$V_{P/P0 \cong 0.995}$, см^3/г	1.14	0.80
d_{p1} (нм) BJH (des)	–	2.6
d_{p2} (нм) BJH (des)	9.3	11

Примечание: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, $V_{уд}$ – удельный объем пор, d_p – средний диаметр пор.

где G – коэффициент Гинье, который прямо пропорционален произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и квадрату средней плотности ρ амплитуды рассеяния на них нейтронов [26], R_g – радиус гирации рассеивающих неоднородностей, параметр s определяется формой рассеивающих неоднородностей (например, для сферических объектов $s = 0$, для одномерных частиц или пор $s = 1$, для двумерных неоднородностей $s = 2$). Параметр s может принимать не только целые, но и дробные значения, в том случае, если рассеивающие неоднородности имеют, например, форму эллипсоида вращения, либо если рассеивающая система состоит из неоднородностей близких по размеру, но различной формы.

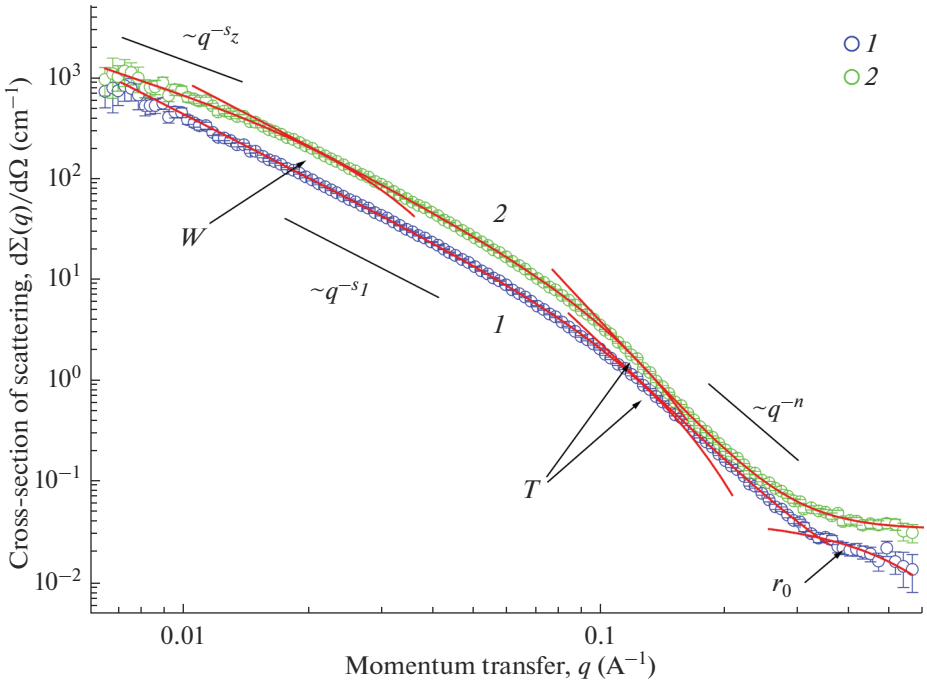

Рис. 3. Зависимости сечения малоуглового рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q для порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном (1) и тетрила (2) соответственно. Сплошные линии – результат описания экспериментальных данных по формуле (1).

Поскольку, несферические объекты определяются не одним, а двумя (радиус R_c и длина L в случае вытянутых объектов) или тремя (толщина T, ширина W и длина L для объектов уплощенной формы) характерными размерами, то отвечающая им область Гинье может включать в себя не один, а вплоть до трех поддиапазонов по переданному импульсу q. Наличие одного (рис. 3, кривая *1*) или двух (рис. 3, кривая *2*) степенных участков в области Гинье свидетельствует о том, что длина L (в случае вытянутых неоднородностей) или ширина W и длина L (для неоднородностей уплощенной формы) превышают максимальный размер, который может быть определен с помощью использованной в эксперименте установки. С использованием соотношения $R_{max} \approx 3.5/q_{min}$ [27] можно провести оценку данного размера, который составил $R_c > 550$ Å.

Для исследуемых порошков шихты на зависимостях сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ (рис. 3) можно выделить два диапазона по переданному импульсу q: диапазон в области больших $q > q_c$ (где q_c – точка кроссовера, то есть перехода из одного режима в другой), который отвечает за рассеяние на локальной структуре неоднородностей и описывается степенной зависимостью q^{-n} (режим Порода) и диапазон при $q < q_c$, где рассеяние определяется характерными размерами и формой рассеивающих неоднородностей (режим Гинье). В случае порошка шихты, полученной с использованием заряда тетрила, область Гинье состоит из двух поддиапазонов (рис. 3, кривая *2*).

Учитывая вышесказанное, для анализа кривой *1* на рис. 3 (порошок шихты, полученной с использованием заряда из смеси тротила с гексогеном) мы использовали обобщенную эмпирическую модель Гинье–Порода с одним поддиапазоном в области Гинье [25]:

$$\frac{d\sum(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \dfrac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\dfrac{q^2 R_{g_1}^2}{3 - s_1}\right), & q < q_c \\ \dfrac{B}{q^n} + I_{inc}, & q_c < q < 0.35\ \text{Å}^{-1} \end{cases} \tag{2}$$

В случае образца алмазной шихты, полученной с использованием заряда тетрила, (кривая *2* на рис. 3) в выражение (2) добавлен еще один поддиапазон в области Гинье [25]:

$$\frac{d\sum(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \dfrac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(-\dfrac{q^2 R_{g_2}^2}{3 - s_2}\right), & q < q_{c_2} \\ \dfrac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\dfrac{q^2 R_{g1}^2}{3 - s_1}\right), & q_{c_2} < q < q_{c_1}, \\ \dfrac{B}{q^n}, & q_{c_1} < q \end{cases} \tag{3}$$

где $(3 - s_1)$ и $(3 - s_2)$ – размерные факторы ($s_1 > s_2$); R_{g1} и R_{g2} – характерные размеры несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g1} < R_{g2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [24]; B – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей [28]; I_{inc} – некоторая, не зависящая от q, константа, обусловленная, по-видимому, некогерентным рассеянием на неоднородностях порядка используемой в эксперименте длины волны нейтронов λ. Отметим, что $R_{g1} = T/(12)^{1/2}$, $R_{g2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$ для сплюснутых неоднородностей толщиной T и шириной W.

Следует отметить, что для порошка шихты, полученной с использованием заряда из смеси тротила с гексогеном, на кривой рассеяния в диапазоне $q > 0.35$ Å^{-1} наблюдается появление так называемого “плеча”, которое свидетельствует о наличии в системе небольших сферических неоднородностей, возможно частиц несгораемых примесей,

Таблица 3. Структурные параметры порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной аморфным бором, полученные из анализа данных МУРН

Параметры	Состав заряда подрыва	
	Тротил–гексоген, 50/50	Тетрил
$G_2 \times 10^1$, см$^{-1}$ Å^{-s2}	–	18.4 ± 1.6
s_2	–	1.30 ± 0.06
$W = \sqrt{12R_{g_2}^2 - T}$, Å	> 550 Å	136.2 ± 9.5
$G_1 \times 10^2$, см$^{-1}$ Å^{-s1}	4.6 ± 0.3	5.5 ± 0.2
s_1	2.08 ± 0.02	2.11 ± 0.02
$T = \sqrt{12}R_{g_1}$, Å	24.9 ± 0.4	27.9 ± 0.5
$B \times 10^4$, см$^{-1}$ Å^{-n}	2.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1
n	3.92 ± 0.04	4.47 ± 0.04
$G_0 \times 10^1$, см$^{-1}$	0.56 ± 0.10	–
$r_0 = \sqrt{\frac{5}{3}}r_g$, Å	4.7 ± 0.5	–
I_{inc}, cm^{-1}	–	0.035 ± 0.001

Примечание: G_0, G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье, которые прямо пропорциональны произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и квадрату средней плотности ρ амплитуды рассеяния на них нейтронов [25], B – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей, в данном случае от морфологии их поверхности [27], s_1 и s_2 – параметры, определяющиеся формой рассеивающих объектов, T – толщина наночастиц пластинчатой формы и W – ширина неоднородностей (пор) сплюснутой формы, n – показатель степени, r_0 – характерный размер неоднородностей сферической формы, I_{inc} – константа, обусловленная некогерентным рассеянием на неоднородностях масштаба длины волны нейтронов λ.

с характерным размером r_0. Поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в данном случае также описывается приближением Гинье (1) с параметром $s = 0$ и $r_0 = \sqrt{5/3}r_g$ [25].

Для получения окончательных результатов выражения (1), (2) и (3) сворачивали с функцией разрешения установки. Экспериментальные данные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались по МНК во всем исследуемом диапазоне q. Результаты обработки представлены на рис. 3 и в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что образцы допированной бором шихты детонационного наноалмаза, полученной подрывом зарядов тротила с гексогеном и тетрила, состоят из частиц пластинчатой формы с характерными размерами: $T \approx 25$ и 28 Å и $W > 550$ и ≈ 136 Å соответственно. При этом, как видно из табл. 3, природа заряда, используемого для подрыва, оказывает существенное влияние на формирование локальной структуры поверхности раздела фаз (твердая фаза–пора). Так при использовании стандартной смеси тротила с гексогеном показатель степени $n = 3.92 \pm 0.04$, что соответствует рассеянию на частицах (порах), обладающих близкой к гладкой поверхностью с размерностью $D_s = 6 - n = 2.08 \pm 0.04$ [29].

В случае применения в качестве заряда тетрила, показатель степени $n = 4.47 \pm 0.04$. Это соответствует рассеянию на частицах (порах), обладающих так называемой диффузной поверхностью, для которых $n = 4 + 2\beta > 4$, где $0 \le \beta \le 1$ – показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое неоднородностей [30]. Если предположить, что неоднородности обладают гладкой поверхностью, в таком случае ядерная плотность ρ будет зависеть лишь от расстояния x от

точки на поверхности. Таким образом, ядерная плотность $\rho(x)$ может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \rho(x) = 0, & x < 0 \\ \rho(x) = \rho_0 (x/\alpha)^{\beta}, & 0 \le x \le \alpha, \\ \rho(x) = \rho_0, & x \ge \alpha \end{cases} \quad (4)$$

где α – толщина диффузного слоя, в котором ядерная плотность ρ возрастает от 0 до ρ_0. Появление такого слоя наблюдается для пористых систем (ксерогели, нанопорошки, аэрогели) [21, 24, 31, 32], в том числе после высокотемпературной обработки [33, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием взаимодополняющих методов СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния нейтронов выполнен сравнительный анализ организации надмолекулярной структуры порошков допированной бором шихты детонационного наноалмаза, полученных взрывом с использованием в качестве заряда подрыва смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила.

Комплексный анализ полученных данных показал, что использование в качестве заряда подрыва двух разных прекурсоров – смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила позволяет получать мезопористые порошки, состоящие из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) наночастиц пластинчатой формы примерно одинаковой толщины ($T \approx 25$ Å – при использовании тротила и гексогена и 28 Å – для тетрила), отличающиеся существенно меньшей шириной при использовании тетрила ($W > 550$ и ≈ 136 Å соответственно).

Установлено, что шихта, полученная из смеси тротила с гексогеном отличается в 2 раза бóльшим удельным объемом пор (1.14 vs. 0.8 см^3/г) и в 1.5 раза бóльшей удельной площадью поверхности (296 vs. 184 м^2/г).

Выявлено, что для порошка шихты, полученной из тетрила, характерны: меньшая однородность, диффузная поверхность наночастиц и бимодальное распределением пор по размерам ($d_{ср.}$ ~3 и 11 нм), – в отличие от шихты, полученной из смеси тротила с гексогеном, для которой характерно нормальное распределение пор по размерам ($d_{ср.}$ ~9 нм) и более гладкая поверхность наночастиц.

Таким образом, показано, что состав зарядов подрыва оказывает существенное влияние на морфологию, текстуру и мезоструктуру порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-13-00442).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ho D.* Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Springer US, 2010.
2. Detonation Nanodiamonds. Science and Applications. *A. Vul'*, *O. Shenderova* (Ed.). 1st Ed. N.Y., Jenny Stanford Publishing, 2014.
3. *Shenderova O.A., McGuire G.E.* Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications // Biointerphases. 2015. V. 10. P. 030802.
4. *Passeri D., Rinaldi F., Ingallina C., Carafata M., Rossi M., Terranova M.L., Marianecci C.* Biomedical applications of nanodiamonds: an overview // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. № 2. P. 972–988.
5. *Szunerits S., Barras A., Boukherroub R.* Antibacterial applications of nanodiamonds // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13. № 4. P. 413.
6. *Solarska-Ściuk K., Kleszczy-Ska H.* Possibilities of nanodiamonds application–biological and medical aspects // Acta Pol. Pharm. Drug Res. 2019. V. 76. № 5. P. 779–796.

7. *Gutiérrez J.M.B., Conceição Katia, Andrade Vitor Martinsde, Trava-Airoldi V.J., Capote G.* High antibacterial properties of DLC film doped with nanodiamond // Surf. and Coat. Techn. 2019. V. 375. P. 395–401.
8. *Norouzi N., Ong Y., Damle V.G., Najafi M.B.H., Schirhagl R.* Effect of medium and aggregation on antibacterial activity of nanodiamonds // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 112. P. 110930.
9. *Berdichevskiy G.M., Vasina L.V., Ageev S.V., Meshcheriakov A.A., Galkin M.A., Ishmukhametov R.R., Nashchekin A.V., Kirilenko D.A., Petrov A.V., Martynova S.D., Semenov K.N., Sharoyko V.V.* A Comprehensive Study of Biocompatibility of Detonation Nanodiamonds // J. Molec. Liq. 2021. V. 332. P. 115763.
10. *Dolmatov V.Yu., Ozerin A.N., Kulakova I.I., Bochechka O.O., Lapchuk N.M., Myllymäki V., Vehanen A.* Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1428–1462.
11. *Khamova T.V., Shilova O.A., Vlasov D.Y., Ryabusheva Y.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Marugin A.M., Mikhal'chuk V.M., Ivanov V.K., Dolmatov V.Yu.* Bioactive coatings based on nanodiamond-modified epoxy siloxane sols for stone materials // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 7. P. 702–708.
12. *Shevchenko V.Y., Perevislov S.N.* Reaction–Diffusion mchanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1107–1114.
13. *Soboleva O.A., Porodenko E.V., Sergeev V.G.* Oxidized nanodiamond batches as filler for composite films based on polyvinyl alcohol // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 1584–1590.
14. *Shilova O., Dolmatov V., Panova G., Khamova T., Baranchikov A., Gorshkova Yu., Udalova O., Zhuravleva A., Kopitsa G.* Nanodiamond batch enriched with boron: Properties and prospects for use in agriculture // Biointerface Res. Appl. Chem. (in press).
15. *Плышевский Ю.С., Херхер Т.Е., Кнышев Е.А., Липинский И.Е., Виноградов А.А.* Способ получения аморфного бора. Свидетельство об изобретении № 831727SU/ № 2716750, приоритет: 1979.01.25; подано: 1981.05.23.
16. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I.* Scientific Reviews: Two-detector system for small-angle neutron scattering instrument // Neutron News. 2006. V. 16. № 3. P. 16–18.
17. *Soloviev A.G., Solovieva T.M., Kuklin A.I.* SAS – Package for Small-Angle Neutron Scattering Data Treatment. Program Library JINRLIB. Joint Institute for Nuclear Research. http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/sas/indexe.html – Date of access: 21.06.2021.
18. *Ostanevich Yu.M.* Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 15. № 1. P. 91–103.
19. *Glatter O., Kratky O.* Small-Angle X-ray Scattering, London: Academic Press, 1982.
20. *Roe R.J.* Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science. N.Y.: Oxford University Press, 2000.
21. *Khodan A.N., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Feoktistov A., Pipich V.* Structural analysis of aluminum oxyhydroxide aerogel by small angle scattering // J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 2. P. 296–305.
22. *Yorov K.E., Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Almásy L., Skogareva L.S., Kozik V.V., Malkova A.N., Lermontov S.A., Ivanov V.K.* First rare-earth phosphate aerogel: sol-gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 3. P. 574–584.
23. *Ivanova L.A., Ustinovich K.B., Khamova T.V., Eneyskaya E.V., Gorshkova Y.E., Tsvigun N.V., Burdakov V.S., Verlov N.A., Zinovev E.V., Asadulaev M.S., Shabunin A.S., Fedyk A.M., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., Kulminskaya A.A.* Crystal and supramolecular structure of bacterial cellulose hydrolyzed by cellobiohydrolase from scytalidium candidum 3C: A basis for development of biodegradable wound dressings // Materials. 2020. V. 13. № 9. P. 2087.
24. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E., Sipyagina N.A., Lermontov S.A., Pavlova A.A., Kottsov S.Yu., Garamus V.M., Ryukhtin V., Ivanov V.K.* SiO_2–TiO_2 Binary Aerogels: A Small-Angle Scattering Study // Rus. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 874–882.
25. *Hammouda B.* A New Guinier-Porod Model // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 716–719.
26. *Guinier A., Fournet G.* Small-Angle Scattering of X-Rays. N.Y., John Wiley & Sons, Inc., 1955.
27. *Bale H.D., Schmidt P.W.* Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 38. P. 596–599.
28. *Schmidt P.W.* Some fundamental concepts and techniques useful in small-angle scattering studies of disordered solids. In: Modern Aspects of Small-Angle Scattering / H. Brumberger (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
29. *Teixeira J.* Experimental methods for studying fractal aggregates, in: Growth Form, Springer Netherlands, Dordrecht. 1986. P. 145–162.
30. *Schmidt P.W., Avnir D., Levy D., Höhr A., Steiner M., Röll A.* Small-angle X-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1474–1479.
31. *Chuvashova I.G., Vanetsev A.S., Gaitko O.M., Kopitsa G.P., Garamus V.M., Orlovskii Yu.V., Tret'yakov Yu.D.* Effect of Synthesis Conditions of the Micro- and Mesostructure of Monodisperse $Y(OH)CO_3$ Powders // Doklady Chemistry. 2012. V. 446. Part 2. P. 207–211.

32. *Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., Almásy L., Angelov B., Yapryntsev A.D., Rosta L., Ivanov V.K.* Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels // Ultrasonic Sonochem. 2015. V. 24. P. 230–237.
33. *Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye., Sharp M., Pranzas K., Grigoriev S.V.* Mesostructure, Fractal Properties and Thermal Decomposition of Hydrous Zirconia and Hafnia // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 14. P. 2091–2106.
34. *Putz A.M., Wang K., Len A., Plocek J., Bezdicka P., Kopitsa G.P., Khamova T.V., Ianăşi C., Săcărescu L., Mitróová S., Savii C., Yan M., Almásy L.* Mesoporous silica obtained with methyltriethoxysilane as co-precursor in alkaline medium. Mesoporous silica obtained with methyltriethoxysilane as co–precursor in alkaline medium // App. Surf. Sci. 2017. V. 424. Part 3. P. 275–281.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 63–68

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

© 2022 г. В. Н. Волов[1, *], С. П. Богданов[2]

[1]*ООО "Новые алмазные технологии", ул. Воскова, 2, лит. Ю, Сестрорецк, Санкт-Петербург, 197706 Россия*

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

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

Поступила в редакцию 08.06.21 г.
После доработки 24.07.21 г.
Принята к публикации 06.08.21 г.

Предложены инструментальные материалы, изготовленные из поликристаллических компактов, синтезированных из алмазных нанопорошков детонационного синтеза. После дробления и классификации компактов получено поликристаллическое зерно с выходом зернистости +250 мкм более 40%. Прочность зерен зернистостей от 315 мкм до 2.5 мм соответствует маркам алмазных порошков АРК4–АРС3. Методом шлифования изготовлены круглые режущие пластины 9.525 × 3.18 и 12.7 × 4.76 мм. Методом лазерной резки изготовлены распылительные сопла.

Ключевые слова: алмазные нанопорошки детонационного синтеза (ДНА), компакты-поликристаллы из ДНА (ПКДНА), микротвердость, прочность на сжатие

DOI: 10.31857/S0132665121060354

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] показано, что введение карбидов переходных металлов и бора в состав поликристаллов алмаза при прочих равных условиях позволяет повысить их прочность в 1.2–1.3 раза. Металлизация порошков алмаза титаном, бором, кремнием, в том числе детонационного синтеза (ДНА), методом йодного транспорта является эффективным способом изменения примесного состава поверхности порошков с целью активации спекания и повышения прочности поликристаллов [2]. Ранее были описаны синтез и свойства сверхтвердого композиционного материала из алмазных нанопорошков детонационного синтеза (ПКДНА, "Физика и химия стекла", № 6, 2021 г.). Наиболее прочные, плотные и твердые компакты получены при использовании порошков ДНА, модифицированных B и Ti, после спекания ПКДНА при температуре 1500–1550°C и давлении 5.5–6.5 ГПа: общая пористость 3–10%, плотность до 3.35 г/см^3, средняя микротвердость – до 86 ГПа, прочность на сжатие 8–12 ГПа (при микротвердости 30–40 ГПа) и 4–7 ГПа (для образцов с микротвердостью 50–90 ГПа), а также высокая трещиностойкость и термостойкость. Максимальная микротвердость на отдельных образцах достигала 105 ГПа. Полученный поликристаллический композиционный материал, благодаря сочетанию высокой твердости и прочности с малым размером составляющих его зерен, может быть использован для изготовления различного инструмента. Высокие твердость и прочность позволяют рекомендовать его для режущего инструмента. Сочетание высокой твердости с мелкозернистой структурой

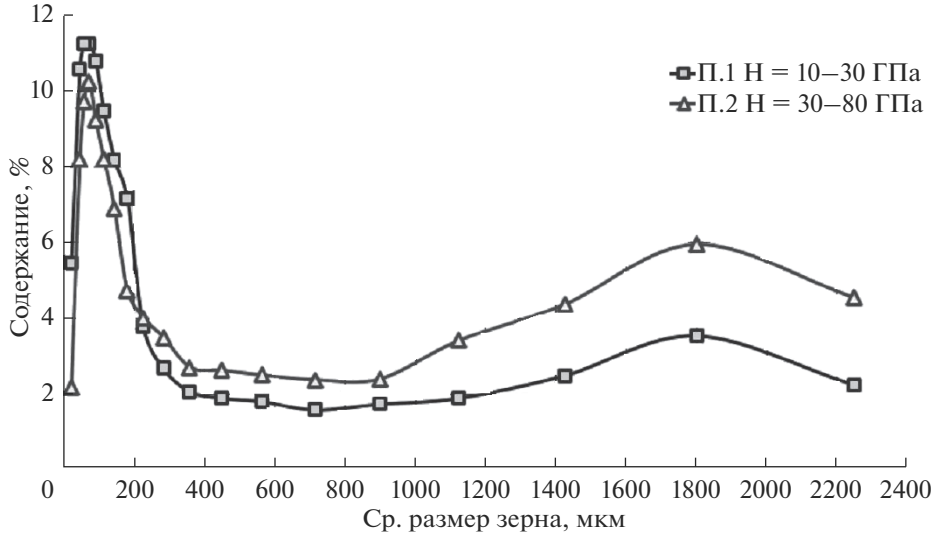

Рис. 1. Распределение по зернистости готовых порошков и зерна после дробления спеков ПКДНА, овализации и классификации. П.1 – партия порошков, полученных из ПКДНА с твердостью 10–30 ГПа, П.2 – партия порошков, полученных из ПКДНА с твердостью 30–80 ГПа.

может быть интересно при изготовлении абразивного инструмента. Важным требованием к материалам, используемым для изготовления волок, является также устойчивость к динамическим нагрузкам (высокая трещиностойкость), отсутствие металлических включений и высокая однородность их структуры [3]. Полученный ПКДНА обладает всеми этими качествами и может быть перспективным материалом для изготовления волок для вытягивания проволоки, в том числе из тугоплавких и твердых металлов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления инструментальных материалов использованы ПКДНА, спеченные в условиях высокой температуры и сверхвысоких давлений (HTHP): температура 1500–1550°С при давлении 5.5–6.5 ГПа из плакированных порошков ДНА.

Микротвердость компактов (H_μ) измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузке 1.962 Н по ГОСТ 9450-76.

Прочность абразивного зерна определяли двумя методами. Механическую прочность единичного зерна (Н/зерно) всех зернистостей измеряли по ГОСТ 9206. У порошков зернистостей менее 630/500 мкм также еще измеряли и прочности на истирание МПи по методике, разработанной В.И. Шеманиным (ТУ 3978-019-05748371-97 Материалы шлифовальные из эльбора). МПи – это остаток зерна на сите в % мас. после воздействия на 1–2 карата зерна путем истирания 10 оборотами в ступке ∅30 мм грузом весом 1 кг с последующей классификацией (отсевом разрушенного зерна на соответствующем сите).

Измерение прочности зерна на сжатие производили с помощью динамометров с максимальным усилием 0.5 и 2.0 кН. Для измерения прочности зерно помещали между двух параллельных шлифованных пластин из поликристаллов кубического нитрида бора марки КП3 производства ООО “ПАЗИ” с микротвердостью около 35 ГПа, которые в свою очередь помещали вместе с динамометром в рабочее пространство ручного

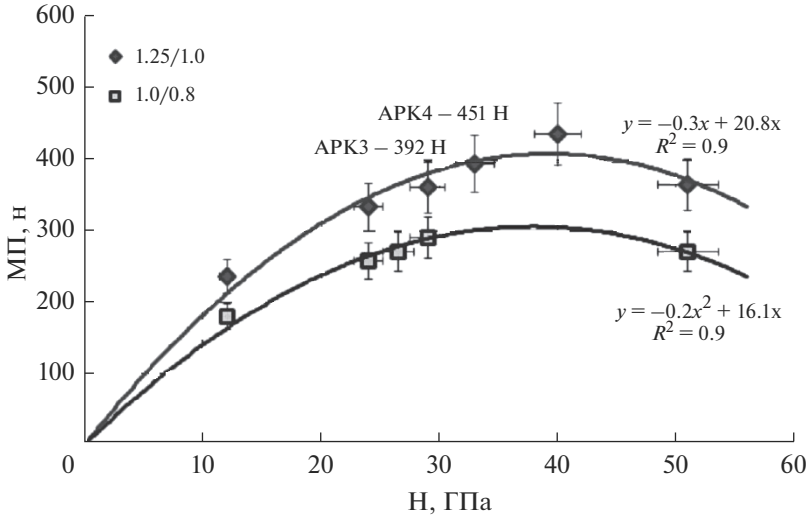

Рис. 2. Зависимость механической прочности зерна 1.25/1.0 и 1.0/0.8 мм от твердости исходных компактов ПКДНА.

гидравлического пресса усилием 5 т. Нагрузку на образцы увеличивали со скоростью 10–20 Н/с. Момент раздавливания зерна фиксировали визуально и по звуку. Для каждой зернистости для проведения измерений на прочность отбирали случайным образом не менее 50 зерен. Данные обрабатывали согласно требованиям ГОСТ 9206. Точность измерения прочности на сжатие ±10%.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АБРАЗИВНОГО ЗЕРНА

Для изготовления абразивного зерна в данной работе были использованы спеки с низкими характеристиками по плотности и твердости и наиболее дефектные трещиноватые спеки. Это несомненно отразилось на распределении порошков после дробления и снижении их прочности.

Спеки дробили раздавливанием в прессформе на прессе усилием 25 т.с. между твердосплавными дисками. После дробления компактов зерно было овализовано в “пьяной бочке” с твердосплавными шарами и классифицировано по размеру на ситах и по форме на вибростоле. Были получены шлифпорошки и зерно крупностью до 2.5 мм, а также микропорошки от 40 мкм и ниже (рис. 1).

На диаграмме представлены распределения по зернистостям двух партий порошков, для изготовления первой партии использовали спеки с твердостью от 10 до 30 ГПа (среднее значение около 25 ГПа), а для второй партии были использованы спеки с твердостью от 30 до 80 ГПа (среднее 45 ГПа). Во второй партии выход зерна зернистостей более 1.0 мм был в 2 раза выше, чем в первой.

Установлено, что прочность зерна на сжатие зависит от твердости исходных компактов и имеет максимум для материала из компактов с твердостью 40 ГПа. Зависимости прочности для зернистостей 1.25/1.0 и 1.0/0.8 мм для 6 опытов приведены на рис. 2. Такой характер совпадает с характером взаимосвязи прочности на сжатие с твердостью для исходных спеков [4]. Определение прочности зерна согласно ГОСТ 9206 показало, что по этому показателю материал соответствует маркам поликристаллических алмазов АРС3–АРК4.

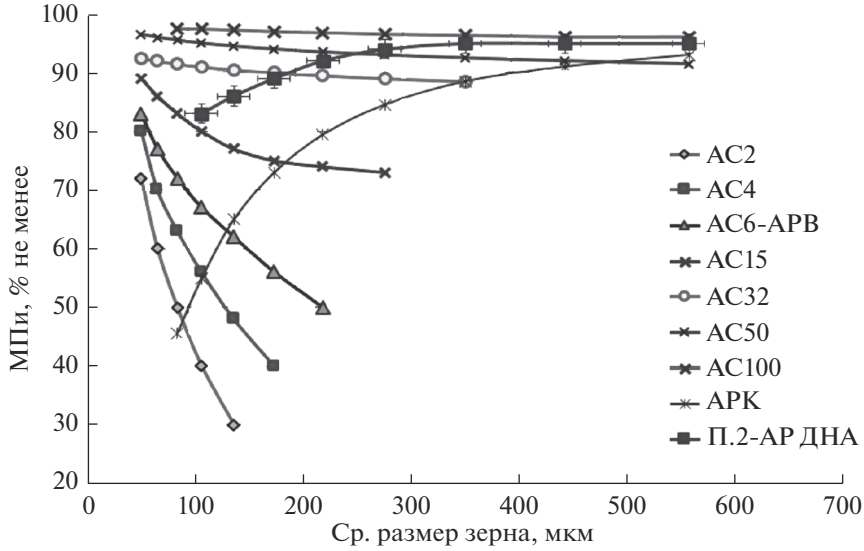

Рис. 3. Зависимость уровня механической прочности на истирание МПи для порошков АС разных марок для зернистостей от 63/50 мкм до 630/500 мкм. Приведены данные по МПи для П.2 – партии порошков, полученных из ПКДНА с твердостью 30–80 ГПа.

Дробленые порошки ПКДНА зернистости 250/100 мкм соответствуют по прочности порошкам АС15–АС32, зернистости 630/300 мкм – маркам АС50 и АРВ1. Дробленые порошки ПКДНА зернистости 1500/500 мкм соответствуют по прочности зерну АРС3 и приближаются к прочности порошков АС100. Полученное зерно 2.5/1.5 мм имеет показатели прочности выше, чем для зерна АРК4 [4, 5] (см. диаграммы на рис. 3, 4).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИНСТРУМЕНТА

Из-за очень высокой твердости и вязкости ПКДНА изготовление режущих пластин из этого композита сопряжено с низкой производительностью и повышенным расходом инструмента при шлифовке. Для повышения производительности была проведена работа по подбору специального инструмента и оптимизации технологии обработки ПКДНА. Лучшие результаты получены при шлифовке алмазным инструментом производства ООО “Петербургский Абразивный завод “Ильич” на керамической связке: шлифпорошок АС32, концентрация 125–150%, связка К11, твердость Т1–Т2. Для полировки шлифованных поверхностей использовали специальные чугунные диски с гальваническим закреплением микропорошков АСМ зернистости 10/7 мкм, используемые для огранки бриллиантов. В результате была изготовлена партия круглых режущих пластин размером 9.525 × 3.18 и 12.7 × 4.76 мм по ГОСТ 28762-90 “Пластины режущие сменные из сверхтвердых материалов. Технические условия”. Испытания пластин на износ по задней поверхности показали, что они полностью удовлетворяют требованию ГОСТ, таким образом, ПКДНА может быть успешно использован в качестве режущего материала.

Спеки-компакты из ДНА не содержат металлических примесей, благодаря чему хорошо поддаются лазерной резке. Этим методом из ПКДНА в ООО “Новые Алмазные Технологии” были изготовлены распылительные сопла. Из одной пластины ∅13 × 3.2 мм с

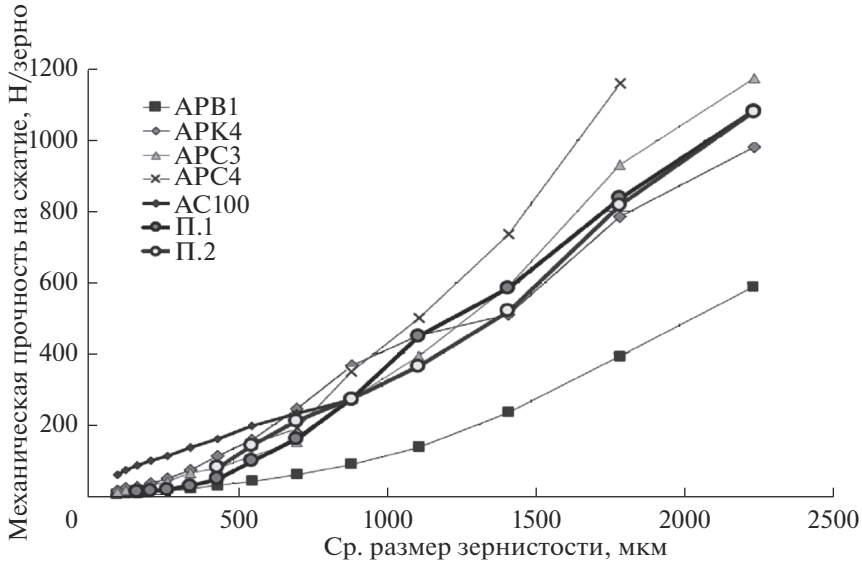

Рис. 4. Зависимость механической прочности единичного зерна (Н/зерно) по ГОСТ 9206 для порошков и зерна АС разных марок для зернистостей от 63/50 мкм до 2.5/2.0 мм.

помощью лазера вырезали по 7 распылительных сопел ∅3.5 × 3.2 мм с отверстиями от ∅0.15 до 0.5 мм. Данные изделия были успешно использованы в установке для дезинтеграции нано- и микропрошков алмаза в пульпе для их последующей классификации по размеру в центрифугах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уровень характеристик произведенного абразивного зерна 2.5/1.0 мм сопоставим по прочности с уровнем поликристаллических алмазов марки АРК4, а порошки фракции 1000/630 мкм приближаются к прочности порошков алмаза марки АС100.

Абразивное зерно и шлифпорошки из ПКДНА можно рекомендовать для изготовления буровых коронок и шлифовального инструмента для обработки высокотвердой керамики. Микропорошки из ПКДНА можно рекомендовать для полирования высокотвердой керамики (например, сапфира).

Подтверждено, что сверхтвердый композиционный материал, полученный спеканием алмазных нанопорошков детонационного синтеза (ПКДНА), может быть использован для изготовления как поликристаллического абразивного зерна, так и монолитного инструмента. Из ПКДНА изготовлены резцы и распылительные сопла, которые прошли успешные испытания .

На основании опыта применения аналогичных по качеству поликристаллических алмазов, пластины из ПКДНА с твердостью 30–40 ГПа (и повышенной прочностью) можно рекомендовать для обработки материалов (кроме сталей) с высокой вязкостью и при точении с ударом. Пластины с твердостью более 50 ГПа можно использовать для обработки твердых керамических материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елютин В.П., Поляков В.П., Лапин В.В., Калашников А.Я., Никольская И.В., Митоян К.В., Митоян М.А.* Влияние переходных металлов 4–5 групп на физико-механические свойства алмазных поликристаллов. В кн.: Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара / Под ред. Н.В. Новикова // Киев: Наук. думка, 1983. С. 93–97.
2. *Ефименко Л.П., Богданов С.П., Сычев М.М.* Металлизация алмаза как способ повышения работоспособности сверхтвердых материалов // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 65–77.
3. *Бочечка А.А.* Спекание алмазных заготовок для волок. В сб. науч. тр.: Сверхтвердые материалы в ускорении научно-технического прогресс // Киев, ИСМ АН УССР, 1987. С. 7–11.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 69–74

ИЗУЧЕНИЕ И РАЗРАБОТКА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

© 2022 г. А. С. Дринберг[1, *], Г. К. Ивахнюк[1], Т. Э. Маметнабиев[1], Г. Р. Недведский[1]

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

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

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 13.09.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Установлено, что химический состав поверхности не может полностью обеспечить супергидрофобность, а требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Определено, что для создания супергидрофобного покрытия необходимо, чтобы жидкость на поверхности находилась в состояния Касси–Бакстера. Разработаны супергидрофобные покрытия, имеющие упорядоченную микроструктурированную поверхность. Установлено, что размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия (СГП), угол контакта, угол Янга, энергия поверхности, состоянии Венцеля, состоянии Касси–Бакстера, эффект лотоса, микроструктурированная поверхность, аэросил метод

DOI: 10.31857/S0132665122010036

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобные покрытия (СГП) это наиболее перспективные материалы, оказывающие максимальный водо-грязеотталкивающий эффект, который называется “эффектом лотоса”.

Этот эффект проявляется в том, что при контакте с таким материалом капля воды принимает форму, близкую к шарообразной, и при небольшом наклоне материала по отношению к горизонту капля с поверхности скатывается, захватывая при движении все загрязнения поверхности. СГП характеризуются одновременно тремя свойствами: капля воды образует на них угол смачивания более 140°, угол скатывания, т.е. угол наклона поверхности к горизонту, при котором капля с диаметром 2–3 мм начинает скатываться, не превышает десятка градусов и такие покрытия имеют эффект самоочистки поверхности при контакте с каплями воды.

Супергидрофобные поверхности характеризуются сильными водоотталкивающими свойствами. В последнее время они привлекают к себе большое внимание, выходит множество статей, посвященных вопросам супергидрофобности, что связано с перспективами использования этого свойства в разных областях производства [1]. Ниже рассматриваются основные принципы явления супергидрофобности.

Угол контакта и состояние капли воды на поверхности. Поверхность любого материала обладает избытком энергии, которая обусловлена значительно большим содержанием свободных связей поверхностных атомов, чем у атомов в объеме. Эта избыточная энергия называется поверхностным напряжением и измеряется либо в энергии на

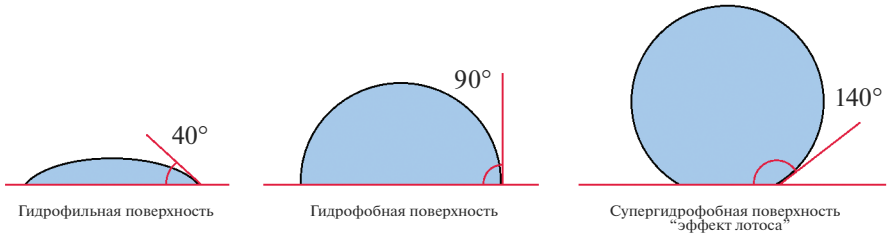

Рис. 1. Поверхности с различным углом контакта (угол Янга).

единицу площади, либо в силе на единицу длины в Дж/м^2 или Н/м. Капли, распределенные в газовой фазе, подвергаются действию двух сил, определяющих их форму – это поверхностное натяжение, которое стремится минимизировать площадь поверхности капли, т.е. сделать ее сферической, и сила гравитации, которая стремится укрупнить ее. Силой гравитации можно пренебречь, как только размер капли становится меньше, чем так называемая капиллярная длина [2]. Когда капля воды контактирует с очень гладкой и химически гомогенной поверхностью, часть поверхности раздела твердое–воздух замещается поверхностью раздела твердое–жидкое той же площади. Энергия системы твердое–жидкое–воздух теперь уменьшается, так как появляется новая поверхность раздела. Благодаря этому изменяется форма капли. В случае, когда энергия поверхности раздела твердое–жидкое меньше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух, капля будет стремиться сразу растечься по поверхности. Если энергия поверхности раздела твердое–жидкость выше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух, в этом случае капля стремится стать более сферической. На гладкой и химически однородной поверхности этот угол контакта называется углом Янга (рис. 1).

Поверхности, которые имеют низкое значение энергий поверхности раздела твердое–воздух, обычно характеризуются тем, что на них отсутствуют или имеется небольшое количество полярных поверхностных групп. Угол контакта часто используется в качестве меры гидрофобности поверхности, т.е. ее тенденции отталкивать воду. При нулевом значении угла контакта поверхность полностью смачивается, а при значении 180° поверхность полностью не способна смачиваться.

Поверхности с углом контакта более 90° классифицируются как гидрофобные, и наоборот – с углом контакта менее 90° – как гидрофильные. Когда угол контакта составляет более 140°, поверхность считается супергидрофобной [3]. Как показывает практика, на плоских поверхностях наиболее гидрофобных материалов типа политетрафторэтилена (тефлона) наиболее высокое значение угла контакта для воды, которое может быть достигнуто максимум 110°–120°.

Это означает, что один химический состав поверхности не может обеспечить супергидрофобность, требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Если плоскую поверхность сделать не гладкой, а шершавой, то поверхностное напряжение не является единственным фактором, действующим на смачиваемость водяными каплями, структура поверхности также вносит свой вклад в формирование угла контакта.

На шершавой текстурированной поверхности осажденная водяная капля может преобразоваться в две основные конфигурации. Первая возможность для капли – это принять контур твердой поверхности, т.е. смочить пазы или канавки поверхности. Это явление названо состоянием Венцеля, который доказал, что поскольку площадь контакта твердое–жидкое под каплей больше в случае грубой поверхности, чем глад-

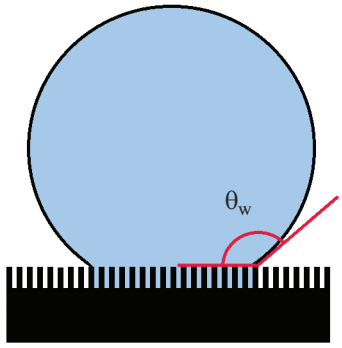

Рис. 2. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Венцеля.

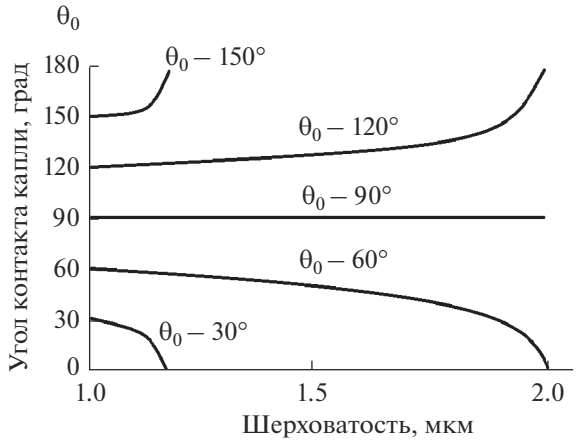

Рис. 3. Величины углов контакта как функция фактора шероховатости согласно модели Венцеля.

кой, то при гладкой поверхности смачивание произойдет быстрее, а это значит, что будет снижаться затрата энергии на смачивание (рис. 2). Таким же образом, поверхности, для которых энергия поверхности раздела твердое–жидкое выше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух (т.е. поверхности, которые в действительности гидрофобны, будут даже труднее смачиваться, чем поверхности грубые) [2].

Капли в состоянии Венцеля обладают тенденцией усиливать присущее поверхности свойство. Гидрофильная ($\theta y < 90°$) становится более гидрофильной, что влечет за собой уменьшение угла контакта, в то время, как гидрофобная поверхность ($\theta y > 90°$) становится более гидрофобной и соответственно увеличивается угол контакта. Зависимость углов контакта от фактора шероховатости поверхности К схематически показано на рис. 3.

Можно видеть, что с увеличением фактора шероховатости углы контакта понижаются для гидрофильных поверхностей и повышаются для гидрофобных поверхностей.

Другая возможность существования капли на шероховатой поверхности рассматривалась Касси–Бакстером. При суспендировании капель на такую поверхность они задерживаются на верхних частях бугорков поверхности и таким образом захватывают

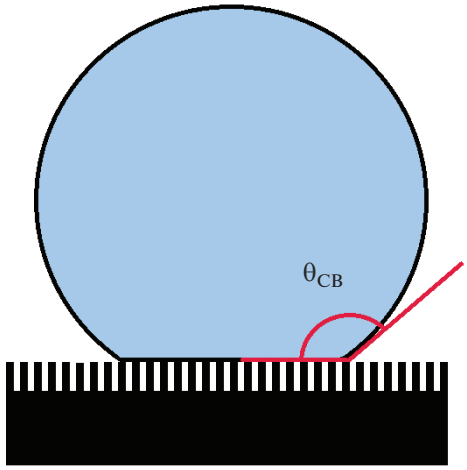

Рис. 4. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Касси–Бакстера.

воздух в изолированные впадины ниже себя. Это условие известно под названием состояние Касси–Бакстера. В этом состоянии капля располагается как бы на микрогвоздях, как видно из рис. 4.

Когда водяная капля остается на вершине бугорка, то поверхностное напряжение понижается и это приводит к росту угла контакта. Когда капля на поверхности находится в состоянии Касси–Бакстера, то площадь твердое–воздух замещается на площадь твердое–жидкость. Касси и Бакстер обозначили фракции поверхности под каплей как f_1 и f_2 соответственно для жидкого–твердого и жидкого–воздуха $f_1 + f_2 = 1$. Чем больше фракция жидкость–воздух f_2 под каплей, тем выше угол контакта и тем больше гидрофильность [2].

Обе модели поведения капли воды на поверхности – Венцеля и Касси–Бакстера представляют собой энергетически равновесные состояния, но в то время, как одно из состояний (обычно состояние Венцеля) представляет собой минимум глобальной энергии, другое состояние соответствует минимуму локальной энергии и поэтому последнее является только мета стабильным состоянием.

Во всех переходах между различными энергетическими минимумами поверхность раздела между каплей и поверхностью должна перейти энергетический барьер, который для двух положений, которые достигнуты, зависит от большого числа факторов, кроме шероховатости поверхности. К этим факторам относятся давление, вибрация, влажность, текстура, размер капли и как капля переходит на поверхность. Например, если капля спокойно располагается на верхних частях столбиков гидрофобной поверхности, то энергетический барьер часто слишком высок, чтобы изменить положение, и поверхность останется в состоянии Касси–Бакстера (минимум локальной энергии). Если же водяная капля получается путем конденсации пара или если водяная капля оказывается на структурированной поверхности с кинетической энергией или подвергается вибрации, или действию электроэнергии, то в этом случае более реально достижение состояния Венцеля. Многочисленные работы проводятся с целью нахождения способов предотвращения перехода из состояния Касси–Бакстера в состояние Венцеля [4–11].

Разработка материала с супергидрофобной поверхностью. В СПбГТИ(ТУ) ведутся исследования по разработке супергидрофобных покрытий (СГП), в которых данный эффект достигается за счет и химической природы поверхности материала и за счет при-

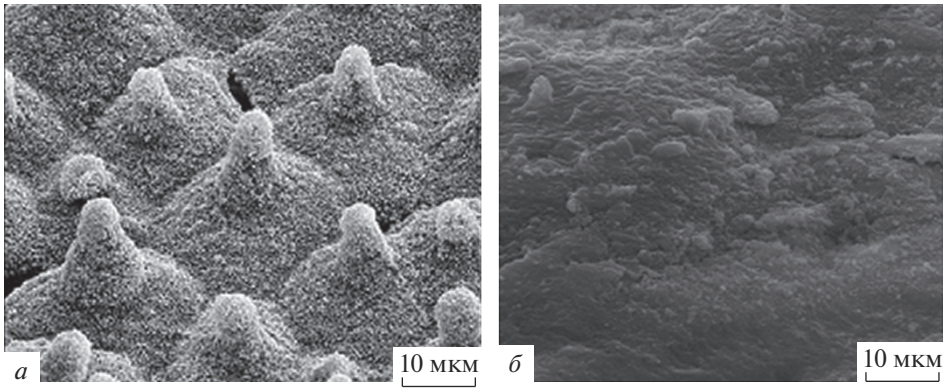

Рис. 5. Микрофотография поверхности покрытия: листа лотоса (*а*), разработанного в СПбГТИ(ТУ) супергидрофобного покрытия (*б*).

дания ему определенного рельефа поверхности с микроструктурированием. Предварительные данные показывают возможность получения покрытий с углом конката с поверхностью более 160°.

СГП разрабатываются на основе эпоксидных олигомеров, акрилатов и эластомеров [12]. Покрытие наносится на подложку в два соя: первый сой грунтовочный, второй слой верхний при нанесении образует микроструктуру на поверхности (рис. 5).

На рис. 5 представлены электронные фотографии поверхности листа лотоса (*а*) и разработанное нами СГП (*б*). Как видно, оба покрытия имеют микроструктурированную поверхность, которая и обеспечивает им “эффект лотоса”. Основным элементом, обеспечивающим придания микроструктурирования поверхности, является нано SiO_2, полученный по специальной “аэросил технологии” [13]. Размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм, иначе эффект лотоса и угол контакта уменьшаются.

На основании данной технологии нами было сделан лакокрасочный материал (рис. 6).

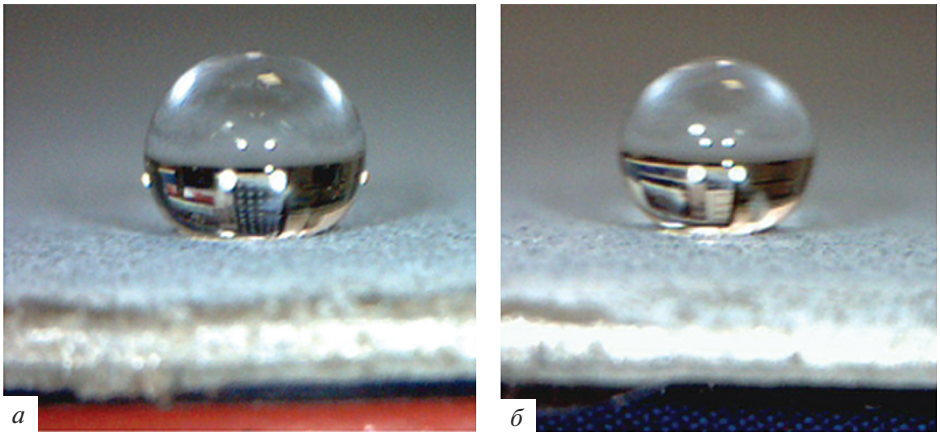

Рис. 6. Образцы супергидрофобных покрытий: капля воды на подложке с покрытием ultra-ever-dry (США) (*а*), капля воды на подложке с покрытием СПбГТИ(ТУ) (Россия) (*б*).

На рис. 6 представлены два образца покрытий: американское супергидрофобное покрытие фирмы “Ultra guard” ultra-ever-dry (http://ultra-ever-dry.info (05.11.2020)) (*а*) и покрытие, разработанное в СПбГТИ(ТУ) СГП (*б*). Такие покрытия имеют угол контакта более 160°, поэтому могут считаться супергидрофобными. Такие материалы могут наноситься почти на любую поверхность с формированием СГП.

На данный момент исследования продолжаются с целью изучения защитных свойств разработанных покрытий, в том числе на светостойкость и водостойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав поверхности полностью не может обеспечить супергидрофобность, а требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Для максимального достижения эффекта лотоса необходимо, чтобы жидкость на поверхности находилась в состояния Касси–Бакстера. С увеличением шероховатости поверхности углы контакта понижаются для гидрофильных поверхностей и повышаются для гидрофобных поверхностей. Для увеличения угла контакта на поверхности нужна упорядоченная микроструктурированная поверхность. Размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дринберг А.С., Калинская Т.В., Уденко И.А.* Технология судовых покрытий М.: ООО “Издательство "ЛКМ-пресс”, 2016. 672 с.

2. *Kjetil Knausgard*. Superhydrophobic Anti-Ice Nanocoatings. Norvegian University of Science and Technology // Department of Structural Engineering. Oslo. August 2012. P.127.

3. *Калинская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф.* Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: Издательство “ЛКМ-пресс”, 2011. 184 с.

4. *Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K., Mabry J.M., McKinley G.H., Cohen R.E.* Relationship between Water Wettability and Ice Adhesion // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2(11). P. 3100–3110.

5. *Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W.* Superhydrophobicc Surfaces: Are they Really Ice-Repellent // Langmuir. 2011. V. 27(1). P. 25–29.

6. *Cao L., Jones A.K., Sikka V.K., Wu J., Cao D.* Anti-icing superhydrophobic coatings // Langmuir. 2009. V. 25(21). P. 12444–12448.

7. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces. // Applied Surface Science. 2009. V. 256. V. 18. P. 8153–8157.

8. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // Cold Region Science and Technology. 2011. V. 65. 1. P. 60–64.

9. *Jafavi R., Menini R., Farzaneh M.* Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings // Appl. Surface Science. 2010. V. 257. 5. P. 1540–1543.

10. *Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A.* Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. // Appl. Surface Science. 2011. V. 257. 14. P. 6264–6269.

11. *Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W.* Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent // Langmuir. 2011. V. 27(1). P. 25–29.

12. *Дринберг А.С.* Супергидрофобные лакокрасочные материалы // Промышленная окраска. 2015. № 6. С. 33–39.

13. *Schubert U., Husing N.* Synthesis of inorganic materials // Wiley-VCH, 2019. 4-th Edition, P. 424.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛОКОН SiC В КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ МАТЕРИАЛЕ НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г.
С. Н. Перевислов[1, *], Т. Л. Апухтина[2], А. С. Лысенков[3], М. Г. Фролова[3], М. В. Томкович[4]

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

[2]*Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия*

[3]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия*

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

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

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.
После доработки 22.09.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Получены SiC-материалы методом пропитки жидким кремнием пористой заготовки, состоящей из карбида кремния и углерода. В состав материала, на стадии подготовки шихтовых композиций, вводили до 18 об. % SiC_f, армирующих материал и придающих ему высокий уровень механических характеристик. При увеличении содержания волокон (>10 об. % SiC_f) снижается плотность и уменьшается прочность материала, тем не менее трещиностойкость его повышается. Максимальное значение критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксировано у материала, содержащего 15 об. % SiC_f – $K_{1C} = 6.0 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$.

Ключевые слова: карбид кремния, волокна, армирование, механические характеристики, трещиностойкость

DOI: 10.31857/S0132665122010103

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния обладает уникальными свойствами: низкой плотностью ($\rho = 3.21$ г/см^3) и коэффициентом термического расширения ($a = 4.5 \times 10^{-6}$ K^{-1}), высокой твердостью ($H_\mu = 31$ ГПа) и высокотемпературной стойкостью, а также устойчивостью к действию многих кислот и щелочей, что позволяет использовать материалы на основе SiC при работе в экстремальных условиях высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Широкое распространение в промышленности SiC получил при изготовлении на его основе узлов трения, абразивных материалов и элементов брони [1].

Высокий уровень свойств достигается на материалах, полученных методами: горячего прессования ($\sigma_{изг} = 700 \pm 50$ МПа; $HV = 25 \pm 1$ ГПа; $K_{1C} = 6.5 \pm 0.5$ МПа · м$^{1/2}$); горячего изостатического прессования ($\sigma_{изг} = 800 \pm 30$ МПа; $HV = 26.0 \pm 0.5$ ГПа; $K_{1C} = 8.0 \pm 0.4$ МПа · м$^{1/2}$); плазменного спекания ($\sigma_{изг} = 730 \pm 10$ МПа; $HV = 26.0 \pm$ ± 0.3 ГПа; $K_{1C} = 7.5 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$); твердофазного спекания ($\sigma_{изг} = 400 \pm 20$ МПа;

$HV = 26.0 \pm 0.3$ ГПа; $K_{1C} = 4.5 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$) и жидкофазного спекания ($\sigma_{изг} = 550 \pm \pm 20$ МПа; $HV = 21.0 \pm 0.3$ ГПа; $K_{1C} = 5.2 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$) [2], однако низкая производительность методов, высокая трудоемкость и большая усадка при спекании приводят к поиску альтернативных технологий и повышению локальных свойств реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов (SiSiC).

Реакционно-спеченный карбид кремния широко распространен в промышленности благодаря практически безусадочной технологии производства и низкой температуре спекания. SiSiC-материалы получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, включающих первичный карбид кремния SiC^{I} (исходные частицы SiC) и углерод, за счет транспорта углерода через расплав кремния и образования на поверхности первичных частиц вторичного карбида SiC^{II} [3, 4].

Хорошее смачивание углерода расплавом Si с низкой вязкостью и экзотермический характер реакции взаимодействия расплава кремния с твердым углеродом позволяют быстро пропитать пористую заготовку и заполнить все поры. Этот метод приводит к получению плотных SiC/SiC композитов при температурах выше температуры плавления Si (1414°C), при условии формирования исходных заготовок с определенными размером, формой и объемным содержанием пор [5–7]. Чем больше объемное содержание и размер пор в заготовке, тем выше количество свободного кремния в спеченном изделии и тем больше хрупкость материала. Свободный кремний в спеченном материале (выше 15 об. %) снижает вязкость разрушения (ниже 2 МПа · м$^{1/2}$) и уменьшает механические характеристики как при комнатной, так и при высоких температурах [8–11]. Для снижения количества свободного кремния и повышения жесткости материала в его состав вводят Mo, Nb, Ni и др., а также волокна углерода, которые при взаимодействии с кремнием образуют SiC [11, 12]. Введение волокон углерода, карбида кремния и других материалов, армирующих структуру, повышает механические характеристики материала и в частности трещиностойкость. Сложность измельчения исходных углеродных волокон и их гомогенного перемешивания, а также высокая вероятность разрушения их целостности при пропитке расплавом кремния, приводят к поиску новых подходов при получении армированных углеродными волокнами композиционных SiSiC-материалов. В работе [13] методом горячего шликерного литья с последующим высокотемпературным спеканием получены материалы на основе карбида кремния с добавлением в качестве армирующих компонентов 20 об. % волокон SiC_f с высокой относительной плотностью ($\rho_{отн} = 97–98\%$). Введение в состав оксида алюминия волокон SiC_f позволяет, методом горячего прессования, получить материал с высоким уровнем свойств: $E = 421$ ГПа; $K_{1C} = 7.1$ МПа · м$^{1/2}$; $\sigma_{изг} = 480$ МПа [14–16]. В работе [17] получены армированные (до 16 об. % SiC_f) реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы. В качестве волокон использовали керновые SiC_f диаметром до 140 мкм, что привело к их неравномерному распределению в структуре материала, худшей пропитке жидким кремнием и уменьшению уровня механических характеристик керамики. Введение 16 об. % SiC_f приводит к увеличению пористости материала до 12.3% и уменьшению уровня основных механических характеристик (прочности на изгиб, твердости и модуля упругости). Трещиностойкость композита возрастает до 5.2 МПа · м$^{1/2}$ при увеличении содержания волокон до 8 об. %, а затем уменьшается. Представляет интерес исследование структуры и механических характеристик реакционно-спеченного карбидокремниевого материала, армированного бескерновыми волокнами SiC_f.

Целью работы является получение армированных бескерновыми волокнами SiC_f реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов, исследование фазового состава и микроструктуры, а также влияния введения волокон в материал на его механические характеристики.

Таблица 1. Составы исследуемых образцов

№ состава	Карбид кремния, мас. %		Углерод*, мас. %	Волокна SiC_f*, об. %
	марки М40	марки М5		
1				0
2				5
3	70	30	13	10
4				15
5				18

* Углерод и волокна SiC_f вводили в состав исходной шихтовой композиции в количестве сверх 100% основных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как показано в работе [18] для максимальной упаковки частиц при формовании заготовок изделий необходимо использовать порошки разного гранулометрического состава. Составы материалов, исследуемых в работе представлены в табл. 1.

Размер частиц порошка карбида кремния определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 3000: марки М40 – $d_{0.5}$ = 28.8 мкм; марки М5 – $d_{0.5}$ = 3.7 мкм (“Волжский абразивный завод”, Россия). В работе использовали углерод марки К-354. Волокна SiC_f в виде непрерывных нитей получены методом карбонизации поликарбосиланового волокна [18]. Волокна диаметром $d = 44 \pm 3$ мкм (рис. 1) измельчали в планетарной мельнице до размера $d = 44 \pm 3$ мкм, $l = 0.5–1.0$ мм. Плотность волокон ρ = 2.708 г/см^3, прочность на растяжение разных партий волокон $\sigma_{раст}$ = 1242.7–2112.5 МПа [19]. Элементный состав волокна (табл. 2) подтверждает его однородность во всем объеме SiC_f.

Исходные порошки карбида кремния в необходимом соотношении (табл. 1) смешивали в барабанном смесителе с углеродом в течении 20 ч, затем в шихту добавляли волокна карбида кремния. Общее время перемешивания шихтовых компонентов 40 ч. Перемешанные порошки пластифицировали 2% раствором органического связующего и гранулировали. Методом полусухого формования при давлении 100 МПа прессо-

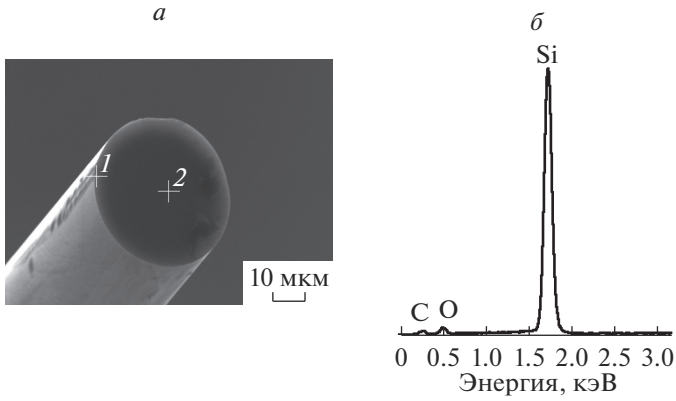

Рис. 1. Микрофотография поверхности волокна (*1*), центр волокна (*2*) и элементный рентгенофлуоресцентный анализ волокна SiC_f.

Таблица 2. Элементный состав волокна SiC_f

№ участка	Содержание элементов в составе волокон SiC_f, мас. %		
	Si*K*	C*K*	O*K*
1	44.01	47.52	8.47
2	56.81	36.92	6.27

вали образцы размером 6 × 6 × 45 мм, которые сушили при температуре 100–110°C в течение 5 ч и укладывали в графитовые контейнеры, обмазанные гексагональным нитридом бора, во избежание прилипания жидкого кремния к стенкам контейнера, затем засыпали кусковым кремнием d = 3.0–5.0 мм из расчета 0.7 массы кремния от массы заготовки. Пропитку кремнием (реакционное спекание) осуществляли при температуре 1600°C в течение 10 мин в вакууме. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа на установке Rigaku Smartlab 3. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Прочность на изгиб измеряли на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX. Модуль упругости определяли на установке ЗВУК-130. Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3М; критический коэффициент интенсивности напряжений материалов – по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечатка Виккерса. Исследование микроструктуры образцов проводили на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Оборудование частично предоставлено “Инжиниринговым центром” СПбГТИ(ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реакционно-спеченных изделий характерна структура практически беспористого (П ≤ 0.5%) материала (рис. 2), в которой основной фазой являются зерна первичного карбида кремния SiC^{I}, фаза между ними – вторичный карбид SiC^{II} (образованный по реакции взаимодействия углерода с кремнием), занимающий 20–30% объема всего материала и напрямую зависящий от количества вводимого в исходную шихту углерода. В составе готового изделия также присутствует непрореагировавший (свободный) кремний, частично растворенный в SiC^{II} (рис. 2).

При изучении результатов РФА видно, что интенсивность пиков Si возрастает при увеличении объемного содержания введенных в состав материала волокон SiC_f. Большое содержание SiC_f приводит к худшей уплотняемости, высокой пористости, большему содержанию свободного кремния и, как следствие, снижению уровня механических характеристик. Увеличение объема свободного кремния происходит за счет снижения содержания фазы карбида кремния (рис. 3). РФА образца, содержащего 5 об. % SiC_f, зафиксировал наличие небольшого количества фазы 15R-SiC, которая при увеличении содержания SiC_f в составе материала более 10 об. % частично переходит в более стабильную фазу 6H-SiC (рис. 3).

С возрастанием объемного содержания SiC_f в составе SiSiC-материалов их плотность уменьшается, достигая значений $\rho = 3.01 \pm 0.01$ г/см^3 (материал состава 5), что определяется высокой пористостью (П = 3.5 ± 0.2%) (рис. 4). Хаотичная упаковка SiC_f не позволяет получать заготовки с высокой плотностью при формовании, что приводит к возрастанию пористости спеченной армированной керамики, увеличению со-

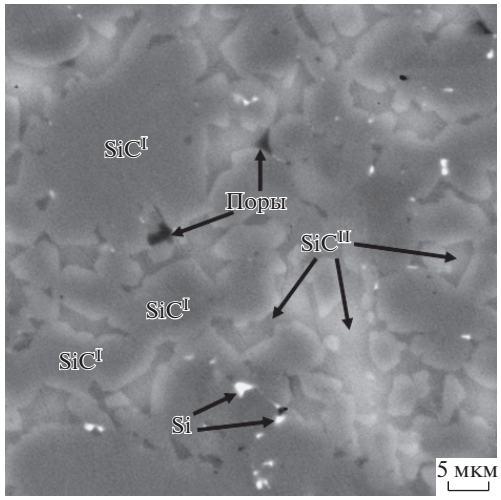

Рис. 2. Микроструктура реакционно-спеченного карбида кремния.

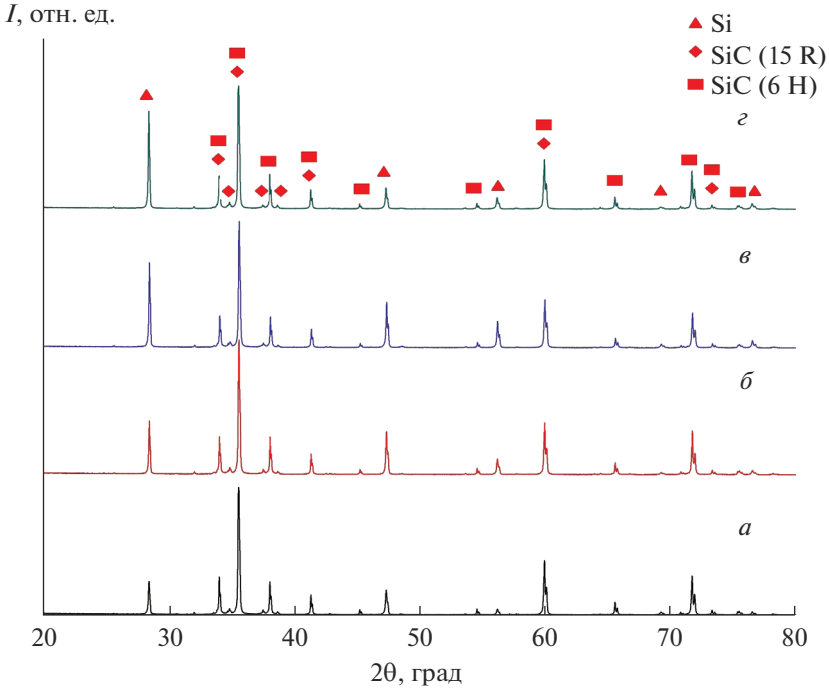

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы реакционно-спеченных SiC-материалов, содержащих 5 об. % SiC_f (*а*); 10 об. % SiC_f (*б*); 15 об. % SiC_f (*в*); 18 об. % SiC_f (*г*).

держания свободного кремния в материале и, как следствие, уменьшению уровня механических характеристик (рис. 5).

Прочность при изгибе армированного материала увеличивается с возрастанием содержания волокон (рис. 5), до максимального значения $\sigma_{изг} = 720 \pm 10$ МПа при 10 об. % SiC_f.

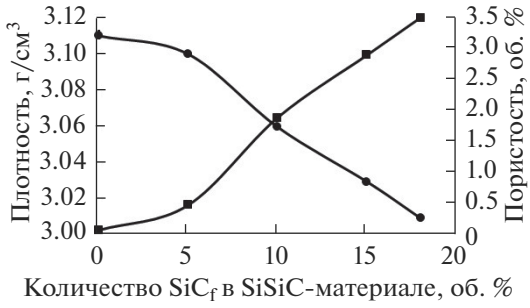

Рис. 4. Зависимости плотности и пористости SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f (● – плотность; ■ – пористость).

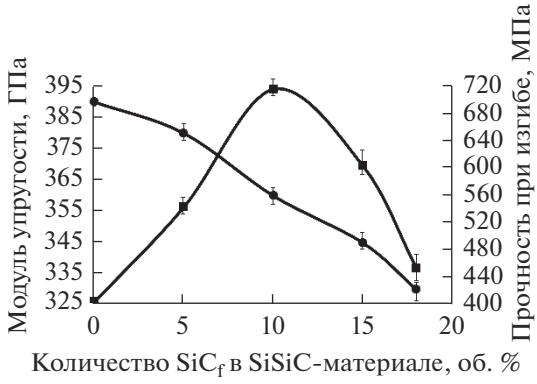

Рис. 5. Зависимости модуля упругости и прочности при поперечном изгибе SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f (● – модуль упругости; ■ – прочность при изгибе).

Снижение прочности (при введении >10 об. % SiC_f) объясняется повышением объемной пористости материала более 1.8%, высоким содержанием свободного кремния и, как следствие, хрупкостью керамики.

Модуль упругости зависит от дефектов структуры материала, т.е. микротрещин, объемной пористости и примесных фаз (свободный кремний). При введении в SiSiC-материал волокон (18 об. % SiC_f) его модуль упругости уменьшается до значений $E = 320 \pm 10$ ГПа (материал состава 5) (рис. 5).

Для керамики, спеченной из порошковых компонентов, критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{1C}) зависит от пористости и при ее повышении K_{1C} уменьшается до 5.5 МПа · м$^{1/2}$. Армирование структуры волокнами SiC_f повышает трещиностойкость керамики. Скорость распространения зародившейся трещины в SiSiC-материале ($V_{звука}$ = 10500 м/с) примерно равна 1/3 $V_{звука}$ – 3500 м/с. При соударении трещины с волокном ее энергии может быть недостаточно для разрушения волокна, поэтому трещина огибает волокна разрушая бóльший объем материала и уменьшая свою энергию, такой эффект называется “отклонение трещины” [20, 21]. Поэтому трещиностойкость армированных материалов, при увеличении объемного содержа-

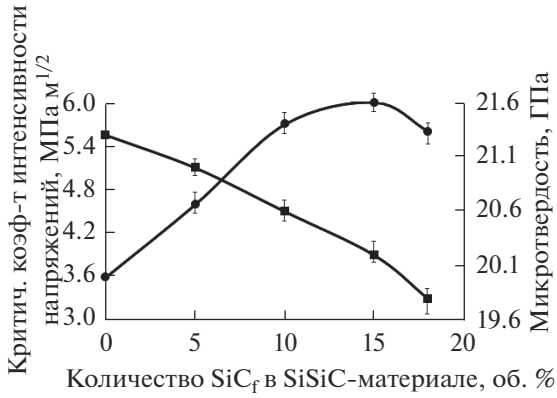

Рис. 6. Зависимости критического коэффициента интенсивности напряжений и микротвердости SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f (● – критический коэффициент интенсивности напряжений; ■ – Микротвердость).

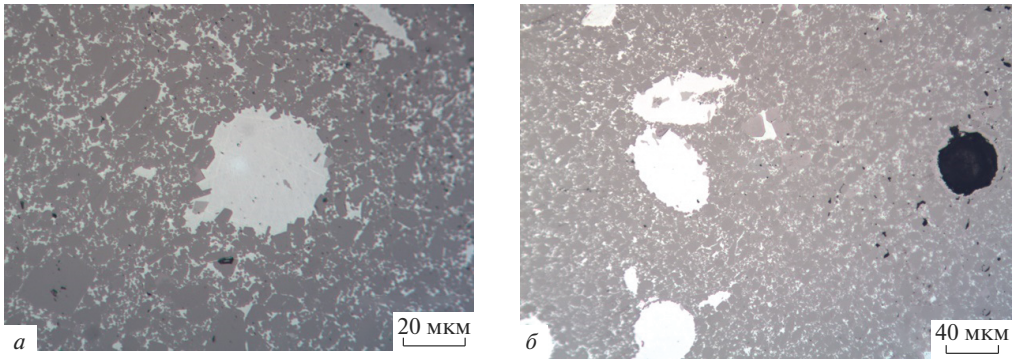

Рис. 7. Микроструктура SiSiC-материала с единичным волокном SiC_f (*а*) и несколькими волокнами (*б*).

ния SiC_f, увеличивается – $K_{1C} = 6.0 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$ (материал состава 4). При значительном содержании волокон (18 об. % SiC_f) увеличивается пористость материала и количество свободного кремния, из-за чего снижается его трещиностойкость (рис. 6). Введение до 15 об. % SiC_f повышает K_{1C}, т.е. трещиностойкость материала на 80% (по сравнению со стандартным SiSiC-материалом [9]).

Для составов с высокой пористостью и большим объемным содержанием волокон твердость уменьшается $HV = 19.8 \pm 0.2$ ГПа (материал состава 5) (рис. 6).

Микроструктура SiSiC-материала, армированного SiC_f, представлена на рис. 7.

Кремний, пропитывая пористую заготовку, частично по поверхности растворяет волокна SiC_f (рис. 7*а*). Частичное растворение волокон и насыщение фазой SiC пористой заготовки способствует более прочному сцеплению SiC_f с матрицей, что при небольшом объемном содержании волокон (≤10 об. % SiC_f) способствует повышению уровня механических характеристик керамики. Однако в местах малого контакта жид-

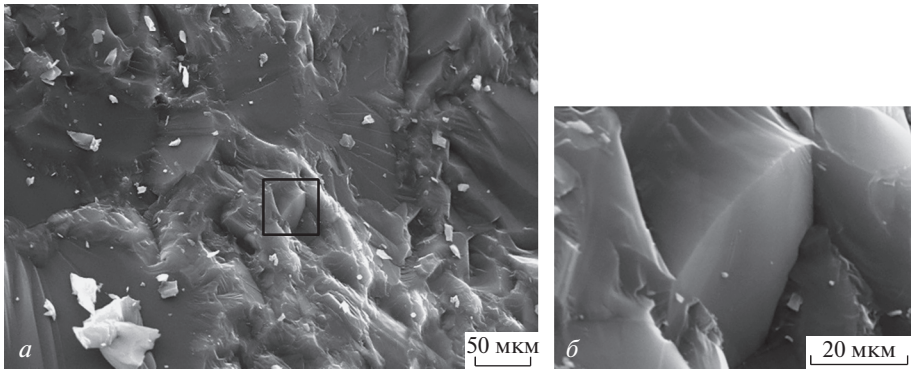

Рис. 8. Фрактограмма армированного SiSiC-материала (*а*), область материала, включающая волокно SiCf (*б*).

кого кремния с волокном прочность сцепления последнего с матрицей слабая и волокна могут вырываться из матрицы при небольшом механическом нагружении (рис. 7*б*).

Для SiSiC-материалов характерно хрупкое разрушение, трещина распространяется вдоль зерен SiC[I]. Однако, упрочненные волокнами материалы испытывают частично транскристаллитное разрушение (разрушение зерен (рис. 8*а*) и волокон (рис. 8*б*)), что значительно снижает энергию разрушения керамики и повышает K_{1C} (рис. 6).

Сравнивая свойства реакционно-спеченных нитрида кремния [22], карбида кремния [23] и карбида бора [24] со свойствами, полученных в работе армированных SiSiC-материалов (табл. 3), можно отметить высокую прочность и критический коэффициент интенсивности напряжений армированных карбидокремниевых материалов при достаточно низкой плотности, что определяет широкий спектр применения армированной керамики в качестве конструкционных материалов.

Таблица 3. Физико-механические свойства реакционно-спеченных материалов на основе нитрида кремния, карбида кремния, карбида бора

Материал	ρ, г/см^3	П, %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	$H\mu$, ГПа
Реакционно-спеченный Si_3N_4 [22]	2.85	10.0	230	280	3.0	14.0
Реакционно-спеченный SiC [23]	3.11	0.2	390	400	3.6	21.2
Реакционно-спеченный B_4C [24]	2.65	1.5	400	350	3.0	34.0
Реакционно-спеченный SiC + 10 об. % SiC_f	3.06	1.9	360	710	5.6	20.6

ρ – плотность; *П* – пористость; $E_{упр}$ – модуль упругости; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; K_{1C} – критический коэффициент интенсивности напряжений; $H\mu$ – микротвердость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены SiSiC-материалы методом пропитки жидким кремнием пористой заготовки, состоящей из карбида кремния и углерода. В состав материала, на стадии подготовки шихтовых композиций, вводили до 18 об. % волокон карбида кремния. Плотность материалов, при введении 18 об. % SiC_f, снижается с $\rho = 3.11 \pm 0.01$ г/см^3 до $\rho = 3.01 \pm 0.01$ г/см^3, а пористость повышается до $3.5 \pm 0.2\%$. Уровень механических характеристик снижается при возрастании пористости и свободного кремния в материале, однако значение K_{1C} увеличивается. Максимальное значение критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксировано у материала, содержащего 15 об. % SiC_f – $K_{1C} = 5.2 \pm 0.2$ МПа · м$^{1/2}$. Введение более 15 об. % SiC_f приводит к снижению уровня механических характеристик.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-17013\20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Briggs J.* Engineering ceramics in Europe and the USA. UK–Worcester. 2011. 331 p.
2. *Riedel R., Chen I.-W., Schmalzried C., Schwetz K.A.* Silicon carbide – and boron carbide-based hard materials (Chapter 4) // Ceram. Sci. Techn. Mater. Proper. 2010. V. 2. P. 131–227.
3. *Wilhelm M., Kornfeld M., Wruss W.* Development of SiC–Si composites with fine-grained SiC microstructures // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 2155–2163.
4. *Wilhelm M., Werdenich S., Wruss W.* Influence of resin content and compaction pressure on the mechanical properties of SiC–Si composites with sub-micron SiC microstructures // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 981–990.
5. *Yanxiang B., ShouHong T., Dongliang J.* The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // Ceram. Intern. 2004. V. 30. P. 435–439.
6. *Suyama S., Kameda T., Itoh Y.* Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. P. 1201–1204.
7. *Yanxiang W., Shouhong T., Dongliang J.* The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC // Carbon. 2004. V. 42. P. 1833–1839.
8. *Munoz A., Martinez-Fernandez J., Singh M.* High-temperature compressive strength of reaction-formed silicon carbide ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 65–68.
9. *Lim C.B., Iseki T.* Transport of fine-grained b-SiC in SiC liquid Si system // Adv. Ceram. Mater. 1988. V. 3. P. 291–293.
10. *Herrmanna M., Sempfa K., Kremmera K., Schneidera M., Michaelis A.* Electrochemical corrosion of silicon-infiltrated silicon carbide ceramics in aqueous solutions // Ceram. Intern. 2015. V. 41. P. 4422–4429.
11. *Zollfrank C., Sieber H.* Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphic SiSiC ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 51–58.
12. *Fu Z, Schlier L., Travitzky N., Greil P.* Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 560. P. 851–856.
13. *Lenk R., Kriwoschepov A.F., Grosse K.* Heissgiessen von drucklos gesintertem siliziumcarbid: herstellung der heissgiess schlicker. Hot-casting of pressureless-sintered silicon carbide: preparation of the casting slip // Sprechsaal. 1995. V. 128. P. 17–20.
14. *Chou Y.S., Green D.J.* Silicon carbide platelet/alumina composites (I): Effect of forming technique on platelet orientation // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 3346–3352.
15. *Chou Y.S., Green D.J.* Silicon carbide platelet/alumina composites (II): Mechanical properties // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1452–1458.
16. *Chou Y.S., Green D.J.* Silicon carbide platelet/alumina composites (III): Toughening mechanisms // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1985–1992.
17. *Perevislov S.N., Afanas'eva L.E., Baklanova N.I.* Mechanical properties of SiC-fiber-reinforced reaction-bonded silicon carbide // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 4. P. 425–429.
18. *Aroati S., Cafri M., Dilman H., Dariel M.P., Frage N.* Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 841–845.

19. *Apukhtina T.L., Shcherbakova G.I., Sidorov D.V., Varfolomeev M.S., Sidorov D.G., Drachev A.I.* Reinforcing silicon carbide fibers with protective glass-ceramic coatings // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 806–810.
20. *Hayun S., Paris V., Mitrani R., Kalabukhov S., Dariel M.P., Zaretsky E., Frage N.* Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS) // Ceram. Intern. 2012. V. 38. P. 6335–6340.
21. *Kim S.H., Kim Y.W., Mitomo M.* Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β-SiC containing β-SiC whiskers as seeds // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 1117–1121.
22. *Perevislov S.N.* Sintering behavior and properties of reaction-bonded silicon nitride // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 2. P. 143–151.
23. *Nesmelov D.D., Perevislov S.N.* Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // Glass Ceram. 2015. V. 71. № 9–10. P. 313–319.
24. *Perevislov S.N., Shcherbak V., Tomkovich M.V.* Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 2. P. 179–183.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 85–97

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, ТИТАНА И ИХ ОКСИДОВ

© 2022 г. В. В. Томаев[1, 3, *], Е. В. Сохович[1], С. В. Мякин[1], В. А. Полищук[2], А. А. Семёнова[1]

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

[2]*Санкт-Петербургский университет морского и речного флота им. С.О. Макарова, ул. Двинская, 5/7, Санкт-Петербург, 198035 Россия*

[3]*Санкт-Петербургский горный университет, Васильевский остров, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия*

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

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.
После доработки 09.08.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Исходные поликристаллические пленки вольфрама и титана, поверхность которых имеет преимущественно ультрананодисперсную морфологию и толщину 50–100 нм, получены методом магнетронного напыления на проводящие пленки FTO, которые соответственно были нанесены на подложки из стекла. На следующем этапе полученные пленки вольфрама и титана термически окислены в программируемой муфельной печи в атмосфере воздуха. Изучены морфология, структурные и оптические свойства как исходных пленок вольфрама и титана, так и их оксидов. Представлены некоторые предварительные результаты и обсуждаются перспективы использования полученных пленок WO_3 и TiO_2 в качестве электрохромных, фотохромных и сенсорных материалов.

Ключевые слова: пленки вольфрама, титана и их оксидов, проводящая пленка SnO_2, легированная фтором (FTO), электрохромные, фотохромные и сенсорные металооксидные материалы

DOI: 10.31857/S0132665122010152

ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектронной технике тонкие пленки вольфрама и титана на различных подложках помимо их прямого применения могут быть использованы для формирования оксидных слоев различного функционального назначения. Поэтому исследование процессов образования сопутствующих и основных фаз в пленках вольфрама и титана при окислении, а также контроль характеристик на межфазных границах во всей системе на различных этапах окисления является как научной, так и практической задачей.

Оксид вольфрама (WO_3) пользуется повышенным интересом исследователей как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения благодаря наличию у него необычных оптических и других электрофизических свойств [1–3]. Нанопорошки и пленки на основе WO_3, могут быть с успехом использованы при разработке электрохромных и фотохромных дисплеев, оптических модуляторов, окон с регулируемым светопропусканием [4–8], создании резистивных и полупроводниковых сенсоров взрывоопасных

(H_2, C_xH_y) и экологически вредных газов (CO, NO_2 и др.) [9–15], конструировании различных катализаторов [16–18] и т.д.

Наряду с различными методами получения металлооксидных полупроводниковых слоев [19–21], при получении нанопорошов и пленок оксида вольфрама (WO_{3-x}) [22–24], значительный интерес может вызывать контролируемое окисление в атмосфере воздуха конденсированных металлических пленок вольфрама, имеющих зернистую структуру и толщину нанометровых размеров [24]. Данный метод, отличающийся простотой и большой технологической гибкостью, предоставляет широкие возможности для получения нанопорошов и пленок оксида вольфрама (WO_{3-x}) и исследования процессов взаимодействия металл–кислород.

Диоксид титана (TiO_2), так же как и оксид вольфрама, благодаря наличию высокой фотокаталитической активности и ряду других особых свойств широко исследуется в отношении таких перспективных применений, как создание резистивных и полупроводниковых сенсоров, разработка электрохромных и фотохромных устройств и др. [25–30]. К примеру, разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO_2 – недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии.

Таким образом, задача исследования процессов окисления металлических пленок вольфрама и титана в атмосфере воздуха на проводящей пленке SnO_2, легированной фтором и нанесенной на подложку из стекла имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом подложки для нанесения слоев металлического вольфрама и титана являлись образцы K-стекла толщиной 3.8 мм производства фирмы Pilkington (Великобритания) с прозрачным проводящим слоем SnO_2:F (FTO) и поверхностным сопротивлением 20–25 Ом/□, который методом пиролиза [31] был нанесен на стеклянную подложку. Площадь подложек имела размер 30 × 30 мм^2. Нанесение слоев W и Ti осуществляли методом магнетронного напыления с использованием установки Q150TS/E/ES при скоростях нанесения 10–30 нм/мин, согласно методике, подробно описанной в [32]. Ток напыления в среднем составлял 100 мА, а время напыления в зависимости от материала мишени и толщины наносимой пленки варьировалось в диапазоне 5–20 мин.

В качестве мишеней были использованы пластины чистого W (99.99%) и Ti (99.99%) диаметром 57 мм и толщиной 1 мм каждая. Подложки были закреплены на вращающемся с постоянной скоростью (15 об./мин) держателе, а расстояние между мишенью и держателем составляло 5 см.

Эффективную толщину осаждаемых слоев определяли по времени нанесения частиц материала и контролировали с помощью встроенного измерителя по величине массы напыляемого металла.

В ходе экспериментов была получена серия образцов слоев вольфрама и титана толщиной 50–100 нм. Полученные образцы подвергали термическому окислению в электрической муфельной печи с программируемым нагреванием до 600°C, варьируя в каждом случае скорость нагревания (от 3.5 до 20°C/мин). Образцы выдерживали при постоянной температуре окисления в печи в течение определенного времени (30–120 мин), а затем муфельную печь с образцами естественным образом охлаждали в течение 20 ч.

Морфологию поверхности и размеры нанокристаллов в пленках исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием установки Zeiss Merlin (Zeiss, Germany).

Анализ структуры и фазового состава всех исследуемых пленок осуществляли в Инжиниринговом центре Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) с использованием рентгеновского дифрактометра SmartLab 3 (Rigaku Corporation). При измерениях на дифрактометре использовали рентгеновскую трубку либо с излучением CoK_α, либо с кобальтовым излучением CoK_α. Использовали детектор D/Tex Ultra 250. Динамический диапазон его превосходит 2×10^8 имп./с. Все измерения были произведены в диапазоне углов $2\theta = 20°–60°$.

Оптические характеристики синтезированных оксидных нанослоев исследовали посредством измерения их спектров пропускания в ближней УФ и видимой областях, с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

Полученные образцы были испытаны в конструкциях электрохромных устройств (ЭХУ) в качестве катодных вольфрамоксидных электрохромных слоев в сочетании с электролитом (1 М раствор перхлората лития $LiClO_4$ в пропиленкарбонате) и прозрачным противоположным электродом в виде стеклянной подложки с покрытием фторированного оксида олова (FTO). Электрохромную эффективность определяли по измерению снижения оптической прозрачности под действием напряжения 3 В и плотности тока 0.5–1.0 мА/см^2 с последующим обесцвечиванием под действием напряжения противоположной полярности. Для изготовленной электрохимической ячейки размером 2×2 см^2 были сняты спектры пропускания в диапазоне длин волн от 300 до 1100 нм в исходном, окрашенном и обесцвеченном состояниях.

Наблюдаемый электрохромный эффект характеризовался контрастом оптической модуляции, рассчитываемым как

$$K = \frac{T_{\text{об.}} - T_{\text{окр.}}}{T_{\text{об.}}} \times 100\%,$$

где $T_{\text{об.}}$ и $T_{\text{окр.}}$ – коэффициенты пропускания (%) в обесцвеченном и окрашенном состоянии соответственно.

Полученные результаты сопоставляли с аналогичными данными для электрохимического устройства на основе слоев WO_3 и TiO_2, полученных методами золь-гель синтеза и прямого магнетронного напыления [29–31].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы металлические пленки исходного вольфрама и титана, полученные методом магнетронного напыления поверх пленок SnO_2, нанесенных на подложки из стекла и окисленных термообработкой в атмосфере воздуха при 600°С, по методике, описанной выше. Полученные металлические пленки W и Ti были непрозрачными в видимой области оптического спектра и имели однородную зеркальную поверхность толщиной 50–100 нм.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

На рис. 1 представлены морфологии поверхностей исходной проводящей пленки FTO (*а*) и такая же поверхность после термообработки в атмосфере воздуха при 600°С в течение 2 ч (*б*).

Поверхность исходной поликристаллической пленки FTO (см. рис 1*а*) имеет преимущественно зернистую морфологию, с диапазоном изменения размера большинства отдельных кристаллов 100–200 нм.

На поверхности некоторых зерен можно наблюдать двойниковые швы, которые характерны для коленчатых двойников и часто наблюдаются не только у кристаллов

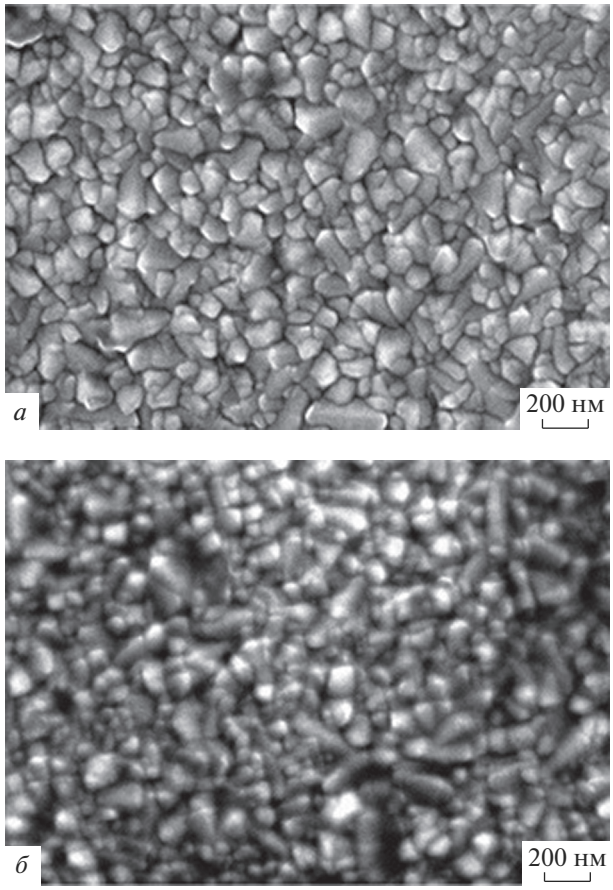

Рис. 1. Микрофотография СЭМ пленки FTO до (*а*) и после термообработки (*б*).

природного касситерита (SnO_2), но и у морфологии поверхности поликристаллических пленок касситерита, полученных лабораторным путем [33].

Поверхность окисленной поликристаллической пленки SnO_2, легированной фтором (см. рис. 1*б*) также имеет преимущественно зернистую морфологию. Можно наблюдать и существенные изменения, которые связаны с появлением большого количества продолговатых кристаллов, имеющих тетрагональную модификацию, наблюдаемую в минералах природного касситерита (SnO_2).

Если у исходной пленки SnO_2 количество продолговатых кристаллов не превышало ~10% от общего количества всех кристаллов на поверхности, то у окисленного SnO_2 это количество заметно увеличилось и составляет более 50%. Связано это, по всей видимости, с процессами рекристаллизации, которые типичны для случаев продолжительных термических воздействий на поликристаллические пленки.

На рис. 2 представлены микрофрагменты морфологии исходных пленок вольфрама (*а*) и титана (*б*) толщиной 100 нм каждая, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO_2, легированной фтором. Общей характерной особенностью наблюдаемых поверхностей исходных поликристаллических пленок вольфрама и титана является их нанодисперсность, которая выражена в том, что отдельные металлические частицы

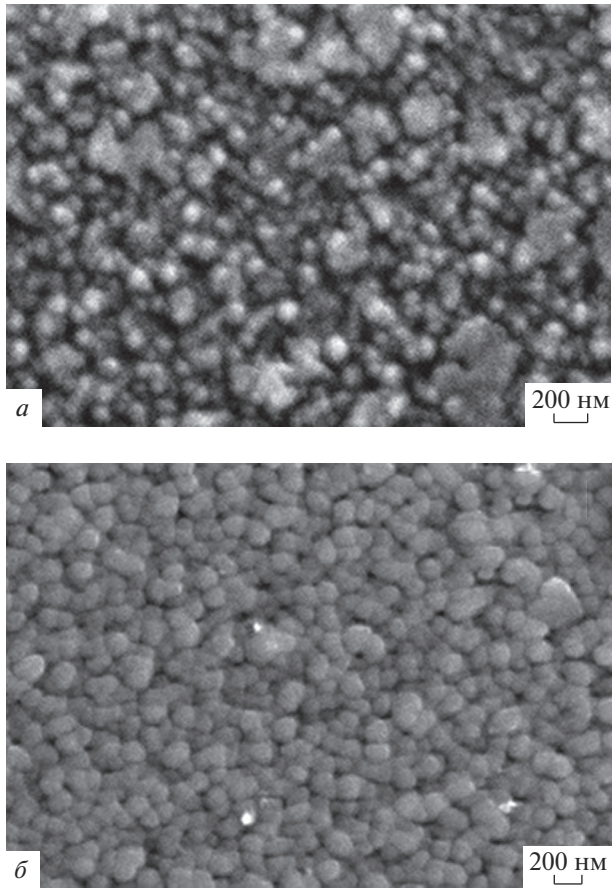

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ пленок W (*а*) и Ti (*б*) на поверхности FTO.

имеют размеры порядка единиц нм. Обнаружить реальные размеры таких мелких частиц с помощью используемого СЭМ затруднительно, но характер изменения морфологии поверхности после нанесения слоев вольфрама и титана и различия между ними очевидны.

Для поверхности пленок металлического вольфрама (см. рис. 2*а*) отдельные группы частиц объединены в агломераты случайным образом, которые достигают в некоторых случаях размеров в поперечнике ~200–600 нм. Поверхность пленок металлического титана (см. рис. 2*б*), состоящая из отдельных металлических частиц, имеющих размеры порядка нескольких нм, по всей видимости обволакивает плотным слоем поверхность более крупных кристаллических частиц SnO_2, в результате этого четкая огранка частиц диоксида олова становится менее контрастной (размытой), частицы кристаллических частиц SnO_2 с адсорбировавшими на поверхность более мелкими частицами титана принимают округлые формы, а “квазиразмер” “квазичастиц” SnO_2 + Ti увеличивается, достигая значений ~120–250 нм.

Такая форма морфологии металлических пленок может быть связана как с их гетерогенным взаимодействием с поверхностью пленки SnO_2, так и технологическими режимами магнетронного напыления.

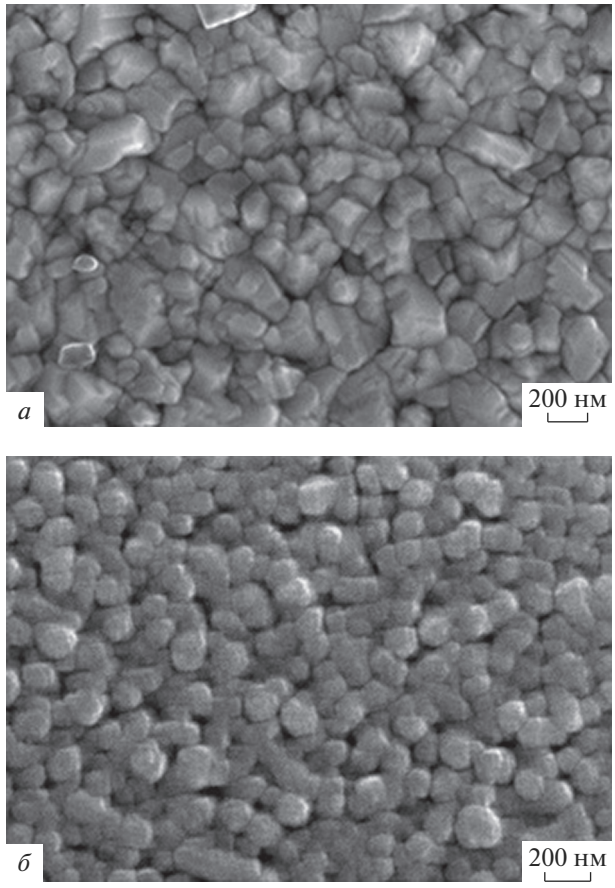

Рис. 3. Микрофотографии СЭМ окисленных пленок W (*а*) и Ti (*б*) на поверхности FTO.

На рис. 3 представлены микрофотографии морфологии окисленных термообработкой исходных пленок W и Ti в атмосфере воздуха.

Общей характерной особенностью на этих изображениях является наличие на поверхности пленок отдельных частиц, имеющих заметную кристаллическую огранку.

Морфология поверхности пленок вольфрама (см. рис. 3*а*), окисленных термообработкой в атмосфере воздуха, характеризуется наличием достаточно хорошо ограненных кристаллов. Кристаллы ориентированы случайным образом, а размер варьируется в пределах 100–400 нм.

Морфология поверхности пленок титана (см. рис. 3*б*), окисленных термообработкой в атмосфере воздуха, также характеризуется наличием ограненных кристаллов. Кристаллы ориентированы случайным образом, но размер варьируется в более узких пределах 100–150 нм. Отдельные группы кристаллов, состоящие из 3–5 кристаллов, выстроены в линию, но ориентированы случайным образом. Количество их не превышает 10–15% по отношению к количеству остальных кристаллов на поверхности.

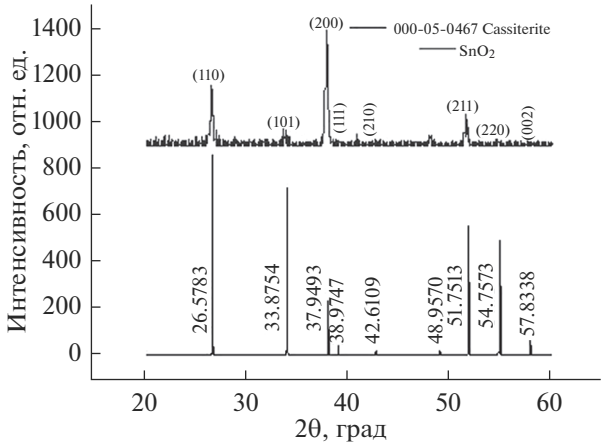

Рис. 4. Сравнение рентгенограммы пленки FTO с соответствующей рентгенограммой касситерита (SnO_2) из базы данных PDF [34].

Рентгенофазовый анализ (РФА)

На рис. 4 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CuK_α-излучение) исходной пленки SnO_2, легированной фтором (FTO), которая была нанесена на стеклянную подложку.

На рис. 4 (внизу) в качестве сравнения приведена соответствующая ей рентгенограмма касситерита (000-05-0467) из базы данных PDF [34], на которой изображены основные рефлексы в виде интенсивности линий и соответствующих углов 2θ, относящиеся к кристаллической фазе касситерита.

На рентгенограмме пленки FTO (верхний спектр), рядом с каждым рефлексом изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ.

На дифрактограмме пленки FTO наблюдается только набор основных рефлексов, относящихся к кристаллической фазе касситерита, который был идентифицирован с помощью базы данных.

С целью изучения структурного и фазового состава исходных пленок вольфрама и титана, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO_2, легированной фтором проведен соответствующий рентгенофазовый анализ.

На рис. 5 приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CuK_α-излучение) исходной пленки FTO, поверх которой была нанесена металлическая пленка вольфрама толщиной 100 нм.

Анализ рентгенограммы свидетельствует о том, что наблюдаемый набор рефлексов относится к кристаллической фазе касситерита, который был ранее идентифицирован с помощью базы данных, а отсутствие на зеркальной поверхности пленки вольфрама рефлексов кристаллического вольфрама свидетельствует о его рентгеноаморфности. Об экранирующем влиянии пленки вольфрама свидетельствует отсутствие некоторых более слабых рефлексов SnO_2, которые были ранее видны на предыдущей исходной пленке FTO.

На рис. 6 приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CoK_α-излучение) исходной пленки SnO_2, легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка титана толщиной 100 нм.

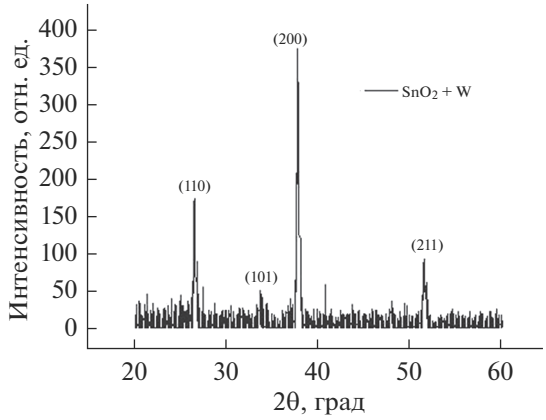

Рис. 5. Рентгенограмма двухслойной пленки FTO⟨F⟩ + W.

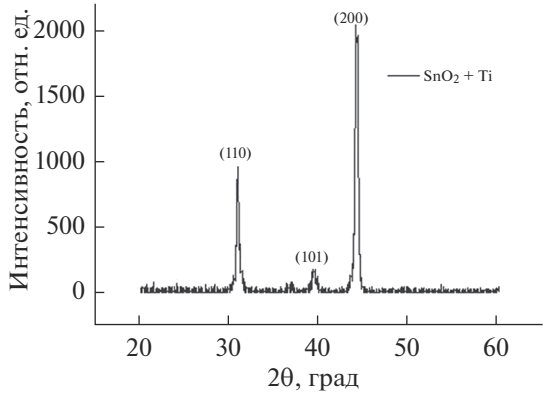

Рис. 6. Рентгенограмма двухслойной пленки FTO⟨F⟩ + Ti.

Видно, что общий характер наблюдаемых на рис. 6 рефлексов для двухслойной пленки SnO_2⟨F⟩ + Ti, их количество и приписанные им кристаллические направления плоскостей схожи с рентгеновским спектром, изображенным на рис. 5 для двухслойной пленки SnO_2⟨F⟩ + W. Принципиальное отличие состоит лишь в несовпадении углов 2θ на обоих спектрах, на которых наблюдаются рефлексы и которое объясняется использованием для снятия спектров двух разных рентгеновских трубок с разным излучением (CuK_α и CoK_α).

Далее, проведен РФА пленок вольфрама и титана, которые нанесены поверх проводящей пленки SnO_2 и окислены термообработкой в атмосфере воздуха при 600°C, с целью исследования состава и структуры.

На рис. 7 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CuK_α-излучение) исходной пленки SnO_2, легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка вольфрама (толщиной 100 нм), а затем окислена в атмосфере воздуха при 600°C.

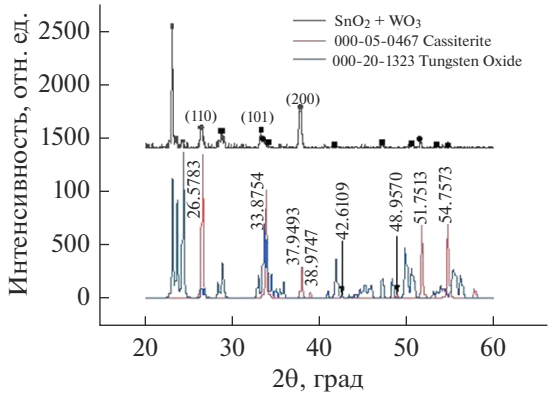

Рис. 7. Сравнение рентгенограммы двухслойной пленки FTO⟨F⟩ + WO_3, с соответствующими рентгенограммами касситерита (SnO_2) и оксида вольфрама (WO_3) из базы данных PDF.

На рис. 7 (внизу) в качестве сравнения приведены соответствующие ей рентгенограммы касситерита (SnO_2) (000-05-0467) и оксида вольфрама (WO_3) 000-20-1323 из базы данных PDF [34, 35], на которых изображены основные рефлексы в виде интенсивностей линий и соответствующих углов 2θ, относящиеся к кристаллическим фазам касситерита и оксида вольфрама.

На рентгенограмме пленки SnO_2⟨F⟩ + WO_3 (верхний спектр), рядом с тремя рефлексами изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ – все они относятся к основным рефлексам касситерита и согласуются с выбранной рентгенограммой для касситерита из базы данных (000-05-0467).

То, что других менее интенсивных рефлексов касситерита не видно, объясняется экранирующим действием толстой окисленной пленки вольфрама. На рассматриваемой рентгенограмме можно заметить ряд рефлексов, из которых самый интенсивный наблюдается при 24.3661° и согласуется с рентгенограммой оксида вольфрама (WO_3) 000-20-1323 из базы данных PDF [35].

Необходимо отметить, что на рентгенограмме двухслойной пленки SnO_2⟨F⟩ + WO_3 можно наблюдать набор из двух групп рефлексов, из которых одну группу можно отнести к кристаллической фазе касситерита, а другую группу – к фазе оксида вольфрама.

На рис. 8 (вверху) приведен рентгеновский спектр обзорной дифрактограммы (θ–2θ сканирование, CoK_α-излучение) исходной пленки SnO_2, легированной фтором (FTO), поверх которой была нанесена металлическая пленка титана (толщиной 100 нм), а затем окислена в атмосфере воздуха при 600°C.

На рис. 8 (внизу) в качестве сравнения приведены соответствующие ей рентгенограммы касситерита (SnO_2) (000-05-0467) и оксида титана (TiO_2) 000-21-1272 из базы данных PDF [34, 36], на которых изображены основные рефлексы в виде интенсивностей линий и соответствующих углов 2θ, относящиеся к кристаллическим фазам касситерита и оксида титана.

На рентгенограмме пленки SnO_2⟨F⟩ + TiO_2 (верхний спектр), над тремя рефлексами изображено обозначение направления плоскости, которому в сравниваемом спектре (нижний спектр) соответствует определенный угол 2θ – все они относятся к ос-

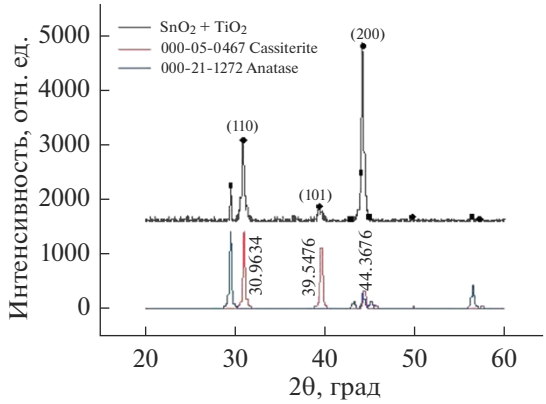

Рис. 8. Сравнение рентгенограммы двухслойной пленки FTO⟨F⟩ + TiO_2, с соответствующими рентгенограммами касситерита (SnO_2) и оксида титана (TiO_2) из базы данных PDF.

новным рефлексам касситерита и согласуются с выбранной рентгенограммой для касситерита из базы данных (000-05-0467).

Также на рассматриваемой рентгенограмме можно заметить ряд рефлексов, из которых самый интенсивный наблюдается при 29.4423°, а другие при 43.1684°, 44.1908°, 45.1100° и 56.4288° соответственно и которые удовлетворительно согласуются с рентгенограммой оксида титана (TiO_2) 000-21-1272 из базы данных PDF [36]. Необходимо отметить, что сложность в идентификации трех близко расположенных пиков со значениями 43.1684°, 44.1908°, 45.1100° и относящихся к оксиду титана может быть обусловлена влиянием на них более интенсивного пика диоксида олова, имеющего значение 44.3676°.

Оптические характеристики

На рис. 9 представлены спектры оптического пропускания пленок SnO_2:F, SnO_2:F + WO_3 и SnO_2:F + TiO_2. Две последние пленки были получены окислением в атмосфере воздуха при 600°C металлических пленок соответствующих металлов толщиной 100 нм, нанесенных поверх исходной пленки SnO_2:F.

Полученные образцы показали достаточно высокую прозрачность и их средняя степень светопропускания в видимом диапазоне длин волн от 380 до 780 нм (ГОСТ ЕН 410-2014) в исходном состоянии составила для SnO_2:F – 80%, для SnO_2:F + TiO_2 – 70%, а для SnO_2:F + WO_3 – 60%.

Такие показатели пропускания предопределяют хорошие перспективы использования указанных пленок в качестве электродов для электрохромных устройств.

Оксид олова SnO_2 представляет собой типичный прозрачный полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной, которая в зависимости от технологических условий получения материала изменяется в диапазоне 3.6–4.0 эВ [37]. В работе [38] ширина запрещенной зоны для наночастиц SnO_2 диаметром 30–40 нм имеет диапазон значений 3.76–4.24 эВ и была рассчитана на основании оптических спектров абсорбции.

Для непосредственной оценки ширины запрещенной зоны пленок SnO_2:F, SnO_2:F + WO_3 и SnO_2:F + TiO_2 использовали метод Тауца [39]. Соответствующие зависимости в координатах $(\lg T/\lambda)^2$–E приведены на рис. 10, где T – коэффициент пропускания образца, а $E = hc/\lambda$ – энергия фотонов (эВ). Оптическую ширину запрещен-

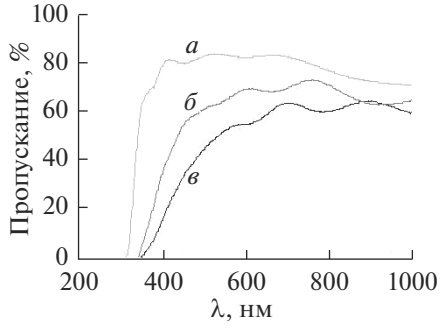

Рис. 9. Спектры оптического пропускания пленок SnO_2:F (*а*), SnO_2:F + WO_3 (*б*) и SnO_2:F + TiO_2 (*в*).

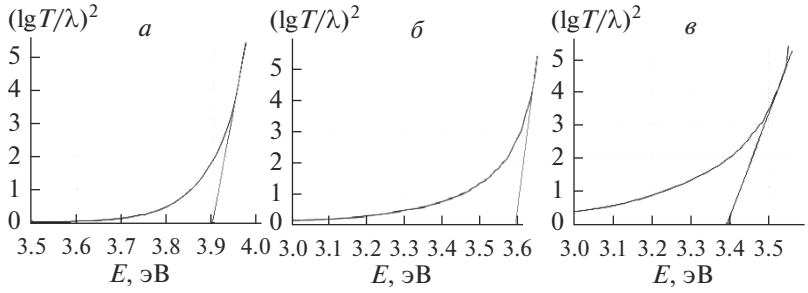

Рис. 10. Определение ширины запрещенной зоны для пленок SnO_2:F (*а*), SnO_2:F + WO_3 (*б*) и SnO_2:F + TiO_2 (*в*) по методу Тауца.

ной зоны определяли по экстраполяции линейных областей графиков Тауца на ось абсцисс.

В пределах точности эксперимента расчетные значения ширины запрещенной зоны синтезированных слоев SnO_2:F, SnO_2:F + WO_3 и SnO_2:F + TiO_2 составляют соответственно около 3.9, 3.6 и 3.4 эВ.

Эти значения несколько отличаются от соответствующих справочных данных для SnO_2 (~3.6 эВ), TiO_2 (3.0–3.3 эВ) и WO_3 (2.8–3.0 эВ), что, по-видимому, обусловлено присутствием фтора в FTO, наноразмерными эффектами, а также образованием дополнительных фаз или соединений на межфазных границах.

Электрохромные свойства

Испытание полученных вольфрамоксидных слоев в конструкции электрохромных ячеек со структурой стеклянная подложка–FTO–WO_3–электролит–FTO–стеклянная подложка показало снижение интегрального светопропускания в диапазоне длин волн 380–780 нм от 67% до $T_{окр.}$ = 39%, которое сопровождалось интенсивным окрашиванием в синий цвет с последующим ростом прозрачности до примерно $T_{об}$ = 49% при обесцвечивании под действием напряжения противоположной полярности.

Рассмотренные данные показывают возможность управляемого изменения светопропускания и окрашивания с использованием ЭХУ, обеспечивающих достижение

контраста оптической модуляции до примерно 20.5%. Это значение сравнимо или превышает ранее достигнутые показатели для слоев WO_3 и TiO_2, полученных методами золь-гель синтеза (до 18% [29, 30]) и непосредственного магнетронного напыления (до 27% [31]).

Таким образом, слои оксида вольфрама, полученные методом термического окисления W и Ti, принципиально обладают электрохромным эффектом и при дальнейшей оптимизации условий их получения могут быть использованы как один из функциональных слоев электрохромных устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа металлических пленок вольфрама и титана, нанесенных на проводящие пленки FTO, подтверждают их высокую аморфность по сравнению с кристаллическим слоем касситерита, на которую они нанесены.

Рентгенограммы оксидированных слоев (WO_3 и TiO_2) подтверждают полное превращение металлических слоев в оксидные.

Оптические спектры пропускания всех исследованных металлооксидных слоев показали достаточно высокую степень светопропускания в видимом диапазоне длин волн.

Слои оксида вольфрама, полученные методом термического окисления W, обладают выраженным электрохромным эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johansson M., Zietz B., Niklasson G., Österlund L.* Optical properties of nanocrystalline WO_3 and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering // J. Applied Physics. 2014. V. 115. № 21. P. 1–16.
2. *Ataallaa M., Afify A.S., Hassanc M., Abdallah M., Milanova M., Aboul-Eneinf H.Y., Amr Mohamed.* Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review // J. Non-Crystalline Solids. 2018. V. 491. № 1. P. 43–54.
3. *Madhavi V., Kondaiah P., Hussain O.M., Uthanna S.* Structural, Optical, and Luminescence Properties of Reactive Magnetron Sputtered Tungsten Oxide Thin Films // International Scholarly Research Network ISRN Optics. 2012. V. 2012. P. 1–8.
4. *Belousov A.L., Patrusheva T.N.* Electrochromic Oxide Materials // J. Sib. Fed. Univ. Eng. and Technol. 2014. V. 6. № 7. P. 698–710.
5. *Krysa J., Zlamal M., Kment S., Hubicka Z.* Photo-Electrochemical Properties of WO_3 and α-Fe_2O_3 Thin Films // Chem. Eng. Trans. 2014. V. 41. P. 379–384.
6. *Hammad A.S., El-Bery H.M., El-Shazly A.H., Elkady M.F.* Effect of WO_3 Morphological Structure on its Photoelectrochemical Properties // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 362–372.
7. *Майоров В.А.* Оконные стекла – состояние и перспективы // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. Вып. 4. С. 559–573.
8. *Майоров В.А.* Электрохромные стекла с раздельным регулированием пропускания видимого света и ближнего инфракрасного излучения (обзор) // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. Вып. 4. С. 495–514.
9. *Kanan S.M., El-Kadri O.M., Abu-Yousef I.A., Kanan M.C.* Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection // J. Sens. 2009. V. 9. P. 8158–8196.
10. *Zhang H., Wang Y., Zhu X., Li Y., Cai W.* Bilayer Au nanoparticle-decorated WO_3 porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO_2 gas sensing performances with high selectivity // Sensor Actuat. B-Chem. 2019. V. 280. P. 192–200.
11. *Mirzaei A., Kim J.-H., Kim H.W., Kim S.S.* Gasochromic WO_3 Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1–21.
12. *Staerz A., Somacescu S., Epifani M., Russ T., Weimar U., Barsan N.* WO_3 Based Gas Sensors // Proc. 2018. V. 2. P. 1–4.
13. *Urbańczyk M., Maciak E., Gut K., Pustelny T., Jakubik W.* Layered thin film nanostructures of Pd/WO_{3-x} as resistance gas sensors // Bull. Pol. Ac.: Tech. 2011. V. 59. № 4. P. 401–407.
14. *Hua D., Zhou Z., Hua Q., Li J., Lu X., Xie Y., Xiao H., Li M., Yang J.* Transformation of 2-Butene into Propene on WO_3/MCM-48: Metathesis and Isomerization of n-Butene // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 1–11.

15. *Румянцева М.Н., Булова М.Н., Чареев Д.А., Рябова Л.И., Акимов Б.А., Архангельский И.В., Гаськов А.М.* Синтез и исследование нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов SnO_2 и WO_3 // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 348–355.
16. *Yang X., Wu N., Miao Y., Li H.* Modification Effects of B_2O_3 on The Structure and Catalytic Activity of WO_3-UiO-66 // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 1–17.
17. *Pašti I.A., Gavrilov N.M., Mentus S.V.* Electrocatalytic Behavior of Pt/WO_3 Composite Layers Formed Potentiodynamically on Tungsten Surfaces // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 5772–5791.
18. *Yang X.-L., Dai W.-L., Guo C., Chen H., Cao Y., Li H., He H., Fan K.* Synthesis of novel core-shell structured WO_3/TiO_2 spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 // J. Catal. 2005. V. 234. P. 438–450.
19. *Bochenkov V.E., Sergeev G.B.* Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas- Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, in: *A. Umar, Y.B. Hahn* (Eds.), Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications, American Scientific Publication. 2010. P. 31–52.
20. *Rorigues J.A., Fernandez-Garcia M.* (Eds.) Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada. 2007. 732 p.
21. *Dey A.* Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // Mat. Sci. Eng. B-Adv. 2018, V. 229. P. 206–217.
22. *Громов А.А., Квон Я.С., Ильин А.П., Верещагин В.И.* Особенности окисления нанопорошка вольфрама // Журн. физической химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1698–1702.
23. *Колобкова Е.В., Сохович Е.В., Земко В.С.* Влияние условий синтеза электрохромных пленок WO_3 на структуру и термические характеристики // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2016. Т. 45. № 19. С. 3–7.
24. *Тутов Е.А., Логачёва В.А., Ховив А.М., Тутов Е.Е., Прибытков Д.М.* Исследование оксидирования тонких пленок вольфрама на кремнии // Конденсированные среды и межфазные границы. 1995. Т. 9. № 3. С. 266–271.
25. *Chenari H.M., Seibel C., Hauschild D., Reinert F., Abdollahian H.* Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, X-Ray Line Analysis and Chemical Composition Study // Mater. Res. 2016. V. 19. № 6. P. 1319–1323.
26. *Li Z., Yao Z.J., Haidry A.A., Plecenik T., Xie L.J., Sun L.C., Fatima Q.* Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO_2: A review // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 45. P. 1–19.
27. *Zakrzewska K., Radecka M.* TiO_2-Based Nanomaterials for Gas Sensing-Influence of Anatase and Rutile Contributions // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 89. № 12. P. 1–8.
28. *Sorar I., Pehlivan E., Niklasson G., Granqvist C.* Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO_2 thin films: Role of deposition parameters // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. V. 115. P. 172–180.
29. *Gillaspie D.T., Tenent R.C., Dillon A.C.* Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 9585–9592.
30. *Raza M.A., Habib A., Kanwal Z., Hussain S.S., Iqbal M.J., Saleem M., Riaz S., Naseem S.* Optical CO_2 Gas Sensing Based on TiO_2 Thin Films of Diverse Thickness Decorated with Silver Nanoparticles // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. P. 1–12.
31. *Серенко С.А., Уваров Н.Ф., Гавриленко В.А.* Получение и свойства прозрачных проводящих пленок диоксида олова, допированных фтором // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 103–106.
32. *Барышев М.Г., Болотин С.Н., Петриев И.С., Фролов В.Ю., Джимак С.С.* Применение методов электротермического и магнетронного напыления для создания водородопроницаемых металлических катализаторов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2014. № 2. С. 20–24.
33. *Томаев В.В., Глазов А.И.* Морфология поликристаллических пленок касситерита // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 827–831.
34. *Swanson H.E., Tatge E.* Standard X-ray diffraction powder patterns // Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 1953. V. 539. № 1. P. 54–55.
35. *Roth R.S., Waring J.L.* Phase Equilibria as Related to Crystal Structure in the System Niobium Pentoxide-Tungsten Trioxide // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1966. V. 70A. P. 281–303.
36. *Huberty J., Xu H.* Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 508–514.
37. *Batzill M., Diebold U.* The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. 2005. V. 79. № 2–4. P. 47–154.
38. *Leng D., Wu L., Jiang H., Zhao Y., Zhang J., Li W., Feng L.* Preparation and Properties of SnO_2 Film Deposited by Magnetron Sputtering // Hindawi Publishing Corporation International J. Photoenergy. 2012. V. 2012. 6 p.
39. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 98–102

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ СЕМЯН ЯЧМЕНЯ ПОСЛЕ ИХ КОЛЛОИДНОЙ ОБРАБОТКИ В КРЕМНЕЗОЛЯХ С НАНОПОРОШКАМИ γ-Fe_2O_3

© 2022 г.
С. В. Мякин[1, 2, *], А. С. Коваленко[3], Г. Г. Панова[4], О. А. Шилова[1, 3]

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

[2]*Институт аналитического приборостроения РАН, ул. Ивана Черных, 31/33, Санкт-Петербург, 198095 Россия*

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

[4]*Агрофизический научно-исследовательский институт, Гражданский просп., 14, Санкт-Петербург, 195220 Россия*

**e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru*

Поступила в редакцию 31.07.2021 г.
После доработки 14.09.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Показано, что осаждение на поверхности семян ячменя оболочек из кремнезоля на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с добавкой наночастиц маггемита γ-Fe_2O_3 приводит к нелинейному изменению прозрачности в УФ-области дистиллированной нестерильной и стерилизованной воды после контакта с обработанными кремнезолями семенами в зависимости от концентрации вводимой в кремнезоли оксидной добавки, варьируемой в диапазоне 0.001–10000 мг/л. Обнаружен ряд корреляций между коэффициентом пропускания исследуемых проб воды и целевыми показателями прорастания семян, что может быть обусловлено изменением проницаемости и сорбционной активности формируемой оболочки.

Ключевые слова: наночастицы, кремнезоли, маггемит, предпосевная обработка семян, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0132665122010085

ВВЕДЕНИЕ

Важным подходом к улучшению целевых показателей сельскохозяйственных культур (прорастания семян, роста, развития и урожайности растений) является предпосевная обработка семян биологически активными веществами, в частности нанокомпозициями на основе кремнезолей [1–3]. В серии ранее выполненных нами исследований [4, 5] была продемонстрирована перспективность использования в качестве модифицирующих добавок кремнезолей, получаемых методом золь-гель синтеза и содержащих дисперсные оксидные или углеродные наночастицы, для улучшения целевых характеристик ряда сельскохозяйственных культур, в частности ярового ячменя и листовой капусты. Вместе с тем одним из важнейших факторов, определяющих прорастание семян, является интенсивность их обмена веществами с окружающей средой, в свою очередь обусловленная состоянием защитных оболочек [6]. Выделение семенами различных веществ в водную среду можно количественно охарактеризовать с использованием как химических, так и физических методов анализа, на основе оцен-

ки ее прозрачности в ультрафиолетовой области. В этой области спектра наблюдается интенсивное поглощение как многих органических веществ, так и наноразмерных неорганических компонентов. В данной работе в продолжение серии исследований влияния кремнезолей с добавками различных биологически активных веществ на характеристики семян и рост растений, на примере ярового ячменя (сорт "Ленинградский") в частности, изучено взаимодействие семян с водной средой методом УФ-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кремнезоли на основе гидролизованного в кислой среде тетраэтилового эфира ортокремневой кислоты $Si(OEt)_4$ – тетраэтоксисилана (ТЭОС) синтезировали в соответствии с методикой, подробно описанной в [4, 5], после чего в них вводили синтезированный в [7] нанопорошок маггемита (γ-Fe_2O_3) с размером частиц ~20–25 нм, в соотношении 10000, 5000, 100, 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001 мг порошка на 1 л кремнезоля и осуществляли предпосевную обработку семян полученными суспензиями по методике, описанной в [5].

Характер взаимодействия семян с водной средой изучали спектрофотометрическим методом. Порции из 10 исследуемых семян погружали в дистиллированную воду объемом 4 мл на 20 мин, после чего воду декантировали и измеряли ее спектры пропускания в диапазоне длин волн 200–300 нм с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) относительно дистиллированной воды в канале сравнения. В отдельном эксперименте с целью оценки вклада присутствующих в воде микроорганизмов на прозрачность в УФ-области дистиллированную воду в стеклянных емкостях по 50 мл перед погружением семян предварительно стерилизовали в автоклаве ВК-75 в течение 30 мин при давлении 1 атм., после чего в указанные емкости с водой в стерильных условиях погружали семена и выдерживали в течение 25 мин, затем воду декантировали в стерилизованные чашки Петри и измеряли спектры пропускания. В качестве количественной характеристики был выбран коэффициент пропускания T(%) при длие волны 260 нм (автоматически определяемая спектрофотометром доля исходного светового потока, прошедшая сквозь кювету с исследуемой пробой), при которой наблюдались наиболее заметные различия между исследуемыми пробами.

Изучение целевых показателей исследуемых семян заключалось в определении их энергии прорастания и всхожести в соответствии с ГОСТ 12038–84 и с правилами Международной ассоциации тестирования семян (ISTA). Все эксперименты повторяли дважды. Повторность в вариантах каждого эксперимента – трехкратная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Контакт воды с семенами во всех случаях не вызывал существенных изменений в видимой области спектра, но приводил к значительному снижению прозрачности в УФ-области в сравнении с исходным значением, составляющим при длине волны 260 нм свыше 95%. После контакта с нестерильной водой контрольных семян коэффициент пропускания составил 59%, а со стерильной – 39%. В случае семян, модифицированных обработкой кремнезолем без добавки маггемита, аналогичные показатели после контакта с нестерильной и стерильной водой составили соответственно 32 и 43.5%.

Введение оксидов железа в кремнезоль в зависимости от количества используемой добавки приводит к нелинейному изменению прозрачности водного раствора (рис. 1). Предварительная стерилизация воды приводит к резкому изменению зависимости коэффициента пропускания от концентрации добавки маггемита, выражающемуся как в уменьшении диапазона значений до 40–50% в сравнении с 25–75% в отсутствие стерилизации, так и в изменении характера чередования наблюдаемых максимумов и минимумов на противоположный. В серии экспериментов с использованием нестериль-

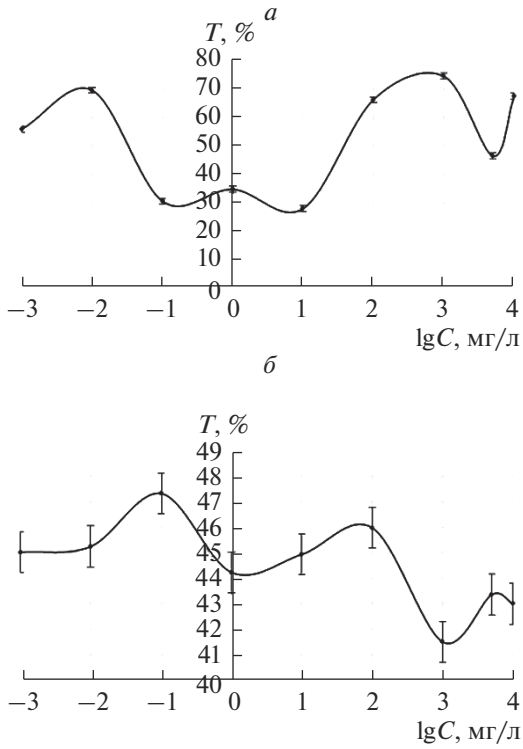

Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания декантированной после контакта с семенами воды в отсутствии (*а*) и при использовании (*б*) предварительной стерилизации от логарифма концентрации маггемита в кремнезоле.

ной воды прозрачность декантированных проб при использовании высоких концентраций добавки возрастает (рис. 1*а*), что указывает на то, что вводимый оксид железа не является непосредственной причиной изменения оптических характеристик. В случае стерилизованной воды наблюдается тенденция к снижению прозрачности с ростом концентрации добавки (рис. 1*б*).

Возможной причиной наблюдаемых различий является то, что стерилизация воды приводит к разрушению микробных клеток, и их содержимое в совокупности с выделениями семян является причиной снижения прозрачности водного раствора после контакта с семенами. Вероятно, увеличение концентрации добавки маггемита препятствует выделению органических веществ семенами в водную фазу, но, с другой стороны, затрудняет сорбцию продуктов разрушения микробных клеток кремнезолем, чем обусловлены рассмотренные выше противоположные тенденции изменения прозрачности.

В серии экспериментов с использованием нестерилизованной воды наиболее отчетливо выражена корреляция между указанным коэффициентом пропускания и энергией прорастания семян (рис. 2), которая является положительной (коэффициент корреляции $R \approx 0.99$) при концентрациях добавки маггемита до 1 мг/л, а при более высоких его количествах меняется на отрицательную ($R \approx -0.94$). По-видимому, при относительно низких концентрациях оксидной добавки она оказывает регулирующее воздействие на выделение веществ семенами, а в более высоких количествах в допол-

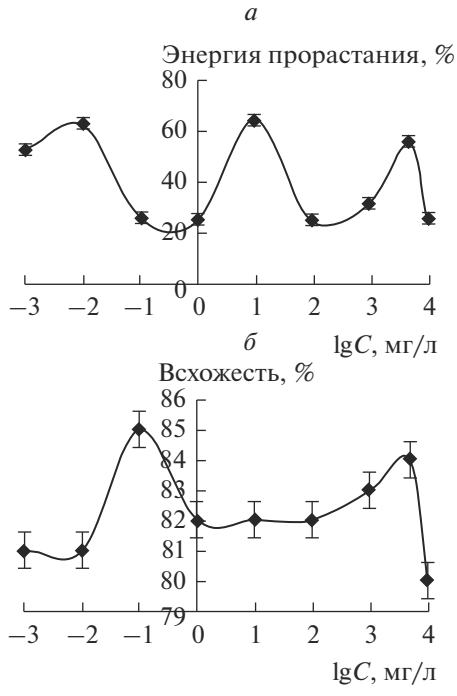

Рис. 2. Зависимость энергии прорастания и всхожести семян от логарифма концентрации маггемита в кремнезоле.

нение к этому начинает выполнять трофическую функцию, при большом избытке приводя к отравлению живых объектов и подавлению прорастания.

Всхожесть семян также характеризуется нелинейной зависимостью от количества добавки маггемита с отчетливым максимумом при его концентрации 0.1 мг/л (lgC = –1) и резким снижением при введении в максимальном количестве 10000 мг/л. В серии экспериментов без стерилизации воды в диапазоне концентрации маггемита до 1 мг/л всхожесть отрицательно коррелирует с коэффициентом пропускания декантированных проб воды ($R \approx -0.78$), а в случае стерилизованной воды аналогичная зависимость носит отчетливо положительный характер ($R \approx 0.83$). При более высоких концентрациях маггемита указанные корреляции становятся значительно менее выраженными, что согласуется с рассмотренным выше изменением характера действия вводимой добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают перспективность применения УФ-спектроскопических измерений для оценки влияния обработок семян тестируемыми веществами на интенсивность взаимодействия (обмена веществ) семян с водной средой и возможного прогнозирования ряда показателей прорастания сельскохозяйственных культур.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Агрофизического научно-исследовательского института Дмитрию Викторовичу Кудрявцеву за помощь в проведении спектроскопических исследований с предварительной стерилизацией водной среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singh A., Singh N.B., Hussain I., Singh H., Singh S.C.* Plant-nanoparticle interaction: An approach to improve agricultural practices and plant productivity // International J. Pharmaceutical Science Invention. 2015. V. 4. Iss. P. 25–40.
2. *Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y.* Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants // J. Environmental Monitoring. 2008. № 10. P. 713.
3. *Ahmed M., Qadeer U., Ahmed Z.I., Hassan F.* Improvement of wheat (*Triticum aestivum*) drought tolerance by seed priming with silicon // Archives of Agronomy and Soil Science. 2016. V. 62. № 3. P. 299–315.
4. *Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С., Удалова О.Р., Аникина Л.М., Журавлева А.С., Хомяков Ю.В., Вертебный В.Е., Дубовицкая В.И.* О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития // Агрофизика. 2019. № 3. С. 40–50.
5. *Мякин С.В., Николаев А.М., Хамова Т.В., Шилова О.А., Панова Г.Г.* Исследование влияния кремнезоля и магнитных нанопорошков оксидов железа на семена ячменя при их взаимодействии с водной средой // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 574–577.
6. *Ensanfar S., Modarres-Sanavy S.A.M.* Crop protection by seed coating // Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences. 2005. V. 70. P. 225–229.
7. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С., Синельников А.А., Копица Г.П., Баранчиков А.Е.* Синтез магнитных нанопорошков оксида железа – магнетита и маггемита // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398–402.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 103–106

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

О КОРРЕЛЯЦИИ МИКРОТВЕРДОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ДЛЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Ю. С. Тверьянович*

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

**e-mail: tys@bk.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.
После доработки 07.10.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

Обсужден вопрос о корректном представлении корреляции микротвердости и температуры размягчения стекол. Вид указанной корреляции зависит от структуры стекол и может быть использован для анализа последней. В качестве примера обсуждена зависимость микротвердости от температуры размягчения стекол системы фосфор–селен. Отмечено, что зависимость микротвердости от приведенной температуры для близких по структуре стекол эквивалентна зависимости микротвердости от температуры отдельных стекол. Измерение температурных зависимостей микротвердости отдельных стекол позволит получить более прецизионные результаты для обсуждения особенностей их структуры по сравнению с зависимостью микротвердости от температур размягчения разных, но близких по составу стекол.

Ключевые слова: микротвердость, температура размягчения, стекла

DOI: 10.31857/S0132665122010164

Корреляция микротвердости при температурах ниже T_g (микротвердости по Виккерсу – H_V) и температуры размягчения стекол (T_g) отмечается в большом количестве работ [1–7]. Причем эти работы посвящены не только халькогенидным стеклам [2, 3], но и другим группам стеклообразных материалов: оксидным стеклам [4, 5], органическим стеклам [6, 7]. Это указывает на общий характер указанной взаимосвязи [1]. Во всех случаях речь идет о корреляции, описываемой для группы стекол с близким характером межатомных взаимодействий линейной зависимостью. В работе [2] для значительного количества типичных халькогенидных стекол предлагается следующая линейная взаимосвязь H_V и T_g:

$$T_g = 1.6H_V + 211. \quad (1)$$

При этом T_g выражается в градусах Кельвина, а H_V в кг/см^2. Такой подход не учитывает зависимость от температуры H_V. И хотя подавляющее большинство измерений проводится при комнатной температуре, это снижает степень общности получаемого результата. Учесть это можно, если в качестве аргумента зависимости $H_V(T_g)$ использовать не саму T_g, а разность между T_g и температурой измерения (T_m) микротвердости. Если все измерения H_V для обрабатываемого массива данных были проведены при одной и той же температуре, такая замена аргумента приведет только к синхронному смещению всех экспериментальных точек по оси температур.

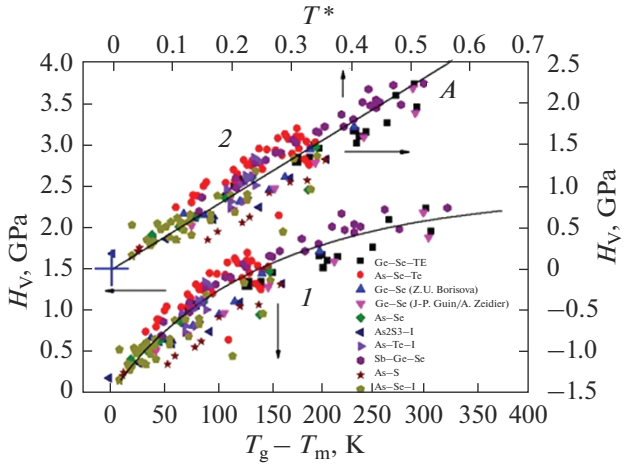

Рис. 1. Зависимости микротвердости, измеренной при комнатной температуре, для 10 халькогенидных стеклообразующих систем от температуры размягчения. Зависимость (*1*) построена в координатах $H_V(T_g - T_m)$. (Расшифровка обозначений экспериментальных точек, относящихся к различным стеклообразующим системам, дана во вставке внизу, справа.) Зависимость (*2*) построена в координатах $H_V(T^*)$. Синий крест соответствует началу координат для этой зависимости. Экспериментальные данные взяты из книги [8], а для системы Ge–Se также из [9, 10].

Следует учитывать то, что, например, для стекла, имеющего $T_g = 350$ K, изменение величины $(T_g - T_m)$ в результате вариации состава стекла на 100° значительно, а для стекла, имеющего $T_g = 700$ K, такое же изменение величины $(T_g - T_m)$ не столь существенно. Это означает, что если мы хотим совместить на одном графике зависимости H_V для стекол с существенно разной T_g, в качестве аргумента следует использовать не $(T_g - T_m)$, а отношение $T^* \equiv (T_g - T_m)/T_g$. Величину T^* будем называть приведенной температурой. Справедливость этого утверждения наглядно демонстрируют зависимости, построенные с использованием экспериментальных данных для типичных халькогенидных стекол, T_g которых меняется в широком интервале температур: от комнатной температуры до 620 K (рис. 1). Видно, что зависимость $H_V(T_g - T_m)$ (так же, как и зависимость $H_V(T_g)$) в отличие от зависимости $H_V(T^*)$ не может быть описана линейной функцией. Линейная зависимость *A* на рис. 1 (та же самая, что и линейная зависимость *A* на рис. 2) описывается уравнением

$$H_V = h_l T^*, \tag{2}$$

где h_l – множитель, равный 4.4 *ГПа*. Этот множитель определяет предельную величину микротвердости типичных халькогенидных стекол при $T^* \to 1$. Такую микротвердость имеют промышленные стекла, в частности листовое стекло.

Если изменить знак T^* и прибавить единицу, то в качестве аргумента зависимости H_V от T_g мы получим T_m/T_g. То есть температуру измерения H_V, выраженную в долях T_g. Зависимость $H_V(T_m/T_g)$ останется линейной[1]. Из сказанного становится ясным, что для зависимости $H_V(T^*)$ не существенно за счет какой из двух величин (T_g или T_m) меняется аргумент. Иными словами, можно строить зависимость микротвердости, из-

[1] Далее будем использовать зависимость $H_V(T^*)$, так как она имеет привычный вид: возрастание микротвердости при увеличении приведенной температуры.

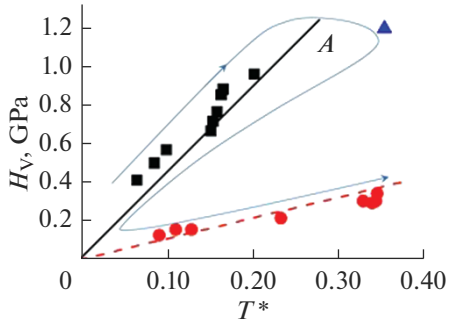

Рис. 2. Зависимость $H_V(T^*)$ для системы P–Se. Линейная зависимость A та же, что и на рис. 1. Зигзагообразная стрелка указывает направление увеличения содержания фосфора. Синий треугольник соответствует составу PSe. Экспериментальные данные взяты из книги [8].

меренной при комнатной температуре, от величины T_g для ряда близких по природе стекол, а можно строить зависимость H_V одного и того же стекла, измеренной при разных температурах.

В предыдущих работах различные авторы ограничивались констатацией линейной зависимости H_V от T_g. Давалось объяснение существованию этой в какой-то степени линейной зависимости. Однако значимость любой закономерности в первую очередь определяется возможностью ее использования для анализа природы изучаемого вещества. Работ, в которых используется обсуждаемая закономерность для трактовки особенностей природы той или иной стеклообразующей системы, обнаружить не удалось.

Однако возможность такого подхода существует. В качестве примера рассмотрим зависимость $H_V(T^*)$ для стекол системы P–Se (использованы экспериментальные данные, опубликованные в [8]). При первых добавках фосфора к селену рост H_V и T_g (рис. 2) объясняется переходом от цепочечной структуры селена к трехмерной сетке связей P–Se. При превышении содержания фосфора 50 ат. % наблюдается резкое падение обоих параметров. Это связано с формированием замкнутых молекул P_4Se_3, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса [8]. Дальнейшее увеличение содержания фосфора ведет к формированию характерных для фосфора фрагментов полимерных цепей, связывающих между собой молекулярные структуры [8] и, соответственно, росту как H_V так и T_g. Таким образом, построение диаграммы $H_V(T^*)$ позволяет получить информацию об особенностях строения исследуемых стекол.

По каким же причинам указанные диаграммы не находят широкого применения при изучении стеклообразных материалов? По-видимому, использование в качестве аргумента T_g приводило к ощутимым отклонениям от линейной зависимости, на фоне которых трудно обнаружить особенности поведения конкретных стеклообразующих систем. Эффективность использования диаграмм $H_V(T^*)$ для изучения особенностей строения стекол можно повысить, строя диаграмму $H_V(T^*)$ для каждого отдельного состава стекла по результатам измерения $H_V(T_m)$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 20-03-00185 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
2. *Freitas J., Shimakawa K., Kugler S.* Some remarks on the glass-transition temperature in chalcogenide glasses: a correlation with the microhardness ruben // Chalcogenide Letters. 2013. V. 10. № 1. P. 39–43.
3. *Kugler S., Shimakawa K.* Amorphous Semiconductors // Cambridge University Press, 2015. 147 p.
4. *Balta Calleja F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P.* Review: the microhardness of non-crystalline materials // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. № 21. P. 4507–4516.
5. *Fakirov S.* The Relationship Between the Microhardness and Glass Transition Temperature of Inorganic Glasses Compared with Polymeric Glasses // International J. Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2005. V. 54. № 12. P. 1185–1189.
6. *Fakirov S., Baltá Calleja F.J., Krumova M.* On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1999. V. 37. № 13. P. 1413–1419.
7. *Slouf M., Strachota B., Strachota A., Gajdosova V., Bertschova V., Nohava J.* Macro-, Micro- and Nanomechanical Characterization of Crosslinked Polymers with Very Broad Range of Mechanical Properties // Polymers. 2020. V. 12. № 2951. 26 p.
8. *Borisova Z.U.* Glassy Semiconductors. Plenum. N.Y. 1981. 505 p.
9. *Zeidler A., Salmon P.S., Whittaker D.A.J., Pizzey K.J., Hannon A.C.* Topological Ordering and Viscosity in the Glass-Forming Ge–Se System: The Search for a Structural or Dynamical Signature of the Intermediate Phase // Front. Mater. 2017. V. 4. № 32. 15 p.
10. *Guin J.-P., Rouxel T., Keryvin V., Sangleboeuf J.-C., Serre I., Lucas J.* Indentation creep of Ge–Se chalcogenide glasses below Tg: Elastic recovery and non-Newtonian flow // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 298. № 2–3. P. 260–269

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 107–111

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВОЙ СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ ZnO–Ag И ZnO–SnO_2–Ag И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

© 2022 г.
К. Ю. Сенчик[1], А. В. Караваева[2], А. С. Саратовский[3, 4, *], В. Э. Агбемех[4], Г. В. Точильников[1], Ю. Г. Змитриченко[1], С. К. Евстропьев[4, 5, 6], К. В. Дукельский[5, 6, 7]

[1]ФГБУ "НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова" Минздрава России, пос. Песочный, Ленинградская ул., 68, Санкт-Петербург, 197758 Россия

[2]Санкт-Петербургский государственный Химико-фармацевтический университет, ул. Профессора Попова, 14, Санкт-Петербург, 197022 Россия

[3]ИХС РАН им. И.В. Гребенщикова, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[4]Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Московский просп., 24-26/49, Санкт-Петербург, 190013 Россия

[5]Университет ИТМО, Кронверкский просп., д. 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

[6]НПО ГОИ им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

[7]Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. А.А. Бонч-Бруевича, просп. Большевиков, 22, корп. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

**e-mail: saratovskija@inbox.ru*

Поступила в редакцию 30.07.2021 г.
После доработки 04.10.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

В работе описан низкотемпературный полимерно-солевой синтез нанопорошков ZnO–Ag и приведены результаты исследования их структуры, морфологии и свойств. Для изучения структуры и морфологии материалов были использованы методы рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что полученные нанопорошки состоят из наночастиц, имеющих размер около 30 нм. Эксперименты показали, что полученные нанопорошки обладают антибактериальной активностью как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий.

Ключевые слова: наночастица, оксид цинка, бактерия, кислород

DOI: 10.31857/S0132665122010139

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработка фотокаталитических и бактерицидных оксидных материалов являются очень актуальными для экологических и медицинских приложений.

Материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов [1–6]. Модификация наночастиц оксида цинка соединениями серебра усиливает фотокаталические свойства материалов. Разработке таких материалов посвящено в последнее время значительное число работ.

Структура и свойства материалов на основе ZnO существенно зависят от способа их получения. Для получения этих материалов широко используются различных жидкостные методы, такие как осаждение из растворов и золь-гель синтез.

Полимерно-солевой метод, основанный на применении растворов, содержащих термически разлагаемые соли металлов и растворимых полимеров, является простым и эффективным методом получения наноматериалов различного химического состава [1–3, 7].

Цель настоящей работы – изучение особенностей полимерно-солевого синтеза наноматериалов систем ZnO–Ag и $ZnO–SnO_2–Ag$ и изучение их структуры, бактерицидных свойств и способности к фотогенерации кислорода в водных средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов в работе использовали водные растворы нитратов цинка и серебра, а также водный раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) (M_w = 1300000; Sigma Aldrich). Известно [1, 3, 5], что добавки ПВП обеспечивают формирование небольших и однородных по размеру оксидных наночастиц при последующей сушке и термообработке материалов. В настоящей работе содержание ПВП в исходных жидких смесях составляло 2.4 мас. %.

Растворы подвергали сушке при температуре 70°C. Полученные однородные органо-неорганические композиты были подвергнуты термообработке при температуре 550°C в течение 2 ч. Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и поливинилпирролидона и удаление газообразных продуктов [3]. Химический состав синтезированных порошков приведен в табл. 1.

Для изучения структуры полученных порошков использовали рентгенофазовый анализ. Измерения рентгенограмм выполняли на приборе Rigaku Ultima IV. Оценку размеров кристаллов проводили при использовании уравнения Дебая–Шеррера [8].

Морфология синтезированных материалов была изучена с помощью электронного микроскопа MIRA3 TESCAN.

Для изучения процесса фотогенерации кислорода водой и водной суспензией синтезированного порошка была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Жидкость, циркулирующая с заданной скоростью по замкнутому контуру, протекая сквозь трубку из кварцевого стекла, подвергалась УФ облучению. Содержание кислорода в жидкости и ее температуру измеряли с помощью кислородного датчика и полученные данные выводили на экран регистрирующего прибора. Погрешность этих измерений не превышала 5%.

Изучение антибактериальной активности полученных порошков против грам-положительных и грам-отрицательных бактерий осуществляли методом диффузии в агар, подробно описанным в [4, 5]. Оценку антибактериальной активности материалов осуществляли по толщине зоны, сформированной вокруг испытуемых образцов и свободных от бактерий. В качестве грам-положительных бактерий в работе использовали *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, а в качестве грам-отрицательных бактерий – *Escherichia coli* ATCC 25922. Исследования бактерицидных свойств проводили в условиях естественного освещения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных порошков с небольшим содержанием серебра показал, что их основной кристаллической фазой являются гексагональные кристаллы ZnO (рис. 2), размер которых не превышает 30 нм. Соотношение между интенсивностями пиков на рентгенограммах порошков близко к стандартному соотношению (JCPDS No. 36–1451), что свидетельствует об отсутствии в них текстуры. Аналогичные результаты были получены ранее для нанокомпозитов $ZnO–SnO_2$ [6].

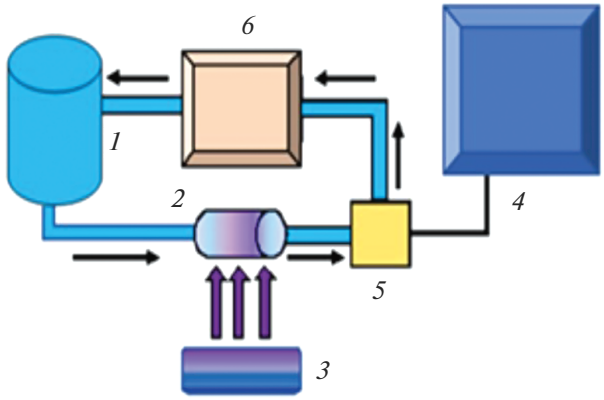

Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *1* – емкость с раствором; *2* – трубка из кварцевого стекла; *3* – ртутная лампа; *4* – регистрирующий прибор МАРК-409; *5* – датчик кислорода ДК-409; *6* – насос.

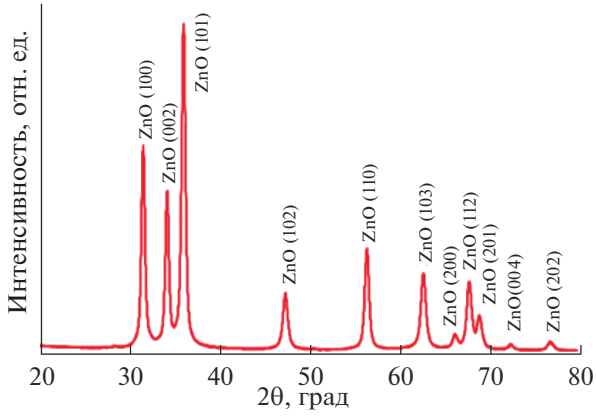

Рис. 2. Рентгенограмма порошка *4* (см. табл. 1).

На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок порошка *4* (табл. 1). Видно, что порошок состоит из отдельных, однородных по размеру (~30–40 нм) частиц. Такая морфология материала обеспечивает высокую эффективность контакта каждой частицы с окружающей средой, что способствует фотокаталитическим процессам и обеспечивает высокую антибактериальную активность материала.

Фотохимическое разложение воды и получение в качестве продуктов водорода и кислорода является хорошо известным процессом, однако его эффективность низкая [9, 10]. Проведенные нами исследования показали, что небольшие добавки в воду нанопорошков ZnO и ZnO–MgO, модифицированные соединениями серебра, позволяют значительно увеличить эффективность фотолиза воды. В табл. 2 представлены дан-

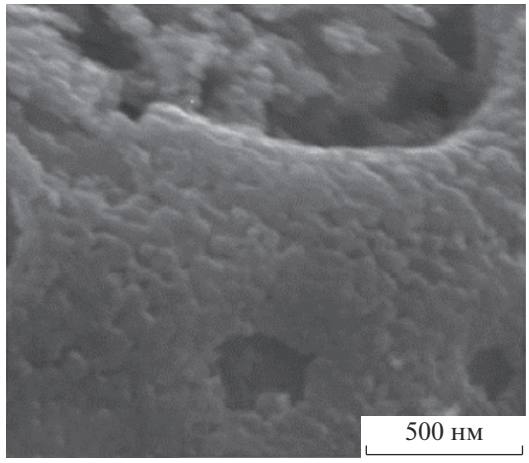

Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок порошка *4*.

ные по содержанию кислорода в дистиллированной воде и водной суспензии на основе порошка *5* в условиях естественного освещения и под действием УФ излучения.

На рис. 4 приведена фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, и образцы порошков *1* и *2*. На фотографии хорошо видны темные зоны вокруг каждого образца, свободные от бактерий.

Таблица 1. Химический состав порошков

Образец	Химический состав порошков, мол. %		
	ZnO	SnO_2	Ag*
1	99.5	–	0.5
2	99	–	1.0
3	98.5	–	1.5
4	98	–	2
5	62.0	7.6	30.4

* Содержание серебра учтено в форме металлических частиц.

Таблица 2. Сравнение содержания кислорода в дистиллированной воде и образце суспензии на основе порошка при УФ облучении и без него

Продолжительность обработки, мин	Дистиллированная вода	Дистиллированная вода с УФ облучением	Суспензия порошка *5*	Суспензия порошка *5* с УФ облучением
1	8.42	8.51	8.66	8.71
2	8.43	8.51	8.69	8.74
5	8.49	8.53	8.71	8.76
10	8.51	8.59	8.73	8.85
20	8.55	8.62	8.84	9.06

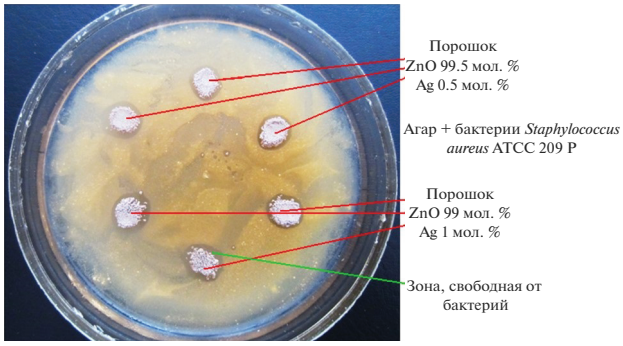

Рис. 4. Фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, и образцы порошков *1* и *2*.

Эксперименты показали, что с увеличением содержания серебра в порошках их антибактериальная активность, как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий, возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанопорошки ZnO–Ag и ZnO–SnO_2–Ag, синтезированные жидкостным полимерно-солевым методом, состоят из отдельных, однородных по размеру наночастиц, обладающих высокой антибактериальной активностью как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий. Исследования показали, что водные суспензии полученных наночастиц интенсивно выделяют кислород под действием УФ излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Kiselev V.M., Saratovskii A.S., Kolobkova E.V.* Transparent photoactive ZnO–MgO–Ag_2O films on glasses // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. № 2. P. 314–321.
2. *Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O.* Photolysis of diazo dye in solutions and films containing zinc and silver oxides // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. № 6. P. 774–778.
3. *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // Chem. Engineering and Processing: Process Intensification. 2018. V. 134. P. 45–50.
4. *Huang Z., Zheng X., Yan D., Yin G., Liao X., Kang Y., Yao Y., Huang D., Hao B.* Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4140–4144.
5. *Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropyev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V.* Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14504–14510.
6. *Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Aseev V.A., Dukelskii K.V, Lesnykh L.L.* Bactericidal properties of ZnO–SnO_2 nanocomposites prepared by polymer-salt method // J. Materials Science and Engineering B. 2021. V. 264. P. 114877.
7. *Kan C., Cai W., Li C., Zhang L.* Optical studies of polyvinylpyrrolidone reduction effect on free and complex metal ions // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 4. P. 320–324.
8. *Klug P., Alexander L.E.* X-ray Diffraction Procedure. Wiley, N.Y., 1954.
9. *Chu S., Li W., Yan Y., Hamann T., Shih I., Wang D., Mi Z.* Roadmap on solar water splitting: current status and future prospects // Nano Futures. 2017. V. 1. P. 022001.
10. *Jia J.Y., Seitz L.C., Benck J.D., Huo Y.J., Chen Y.S., Ng J.W.D., Bilir T., Harris J.S. Jaramillo T.F.* Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30% // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 13277.

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА 2022, том 48, № 1, с. 112–120

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

СОВМЕСТНЫЙ РЕДОКС-МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ВОДЫ В СМЕСИ H_2 И O_2 В ПРИСУТСТВИИ РЯДА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Б. В. Львов[1, *], В. Л. Уголков[2, **]

[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия*

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

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

***e-mail: ugolkov.52@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.
После доработки 15.07.2021 г.
Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье описан совместный восстановительно-окислительный (редокс) механизм, который на примере синтеза воды в присутствии некоторых оксидов металлов объясняет важные термодинамические особенности этого механизма. Исследование основано на сравнении полной энтальпии образования $\Delta_f H_T$ компонентов редокс реакции с энергией реакции E, затрачиваемой при повышении ее температуры. С учетом числа молей образующихся продуктов восстановительно-окислительной реакции (атомов и молекул), режима реакции (эквимолярного и изобарического) и закона сохранения энергии, эти значения должны быть равны. Анализ ряда реакций, различающихся оксидами металлов (Ag_2O, NiO, PtO_2) и восстанавливающими газами (H_2, CO, SO_2), с учетом некоторого самоохлаждения оксидов в процессе их восстановления подтвердил эти ожидания. Теоретические оценки надежно согласуются с экспериментальными данными. В результате проведенного исследования 200-летняя загадка синтеза воды, описанная сэром Хэмфри Дэви в 1817 г., была решена нами на основе современных физико-химических представлений, не связанных с катализом.

Ключевые слова: редокс-механизм, синтез воды, гетерогенный катализ, энтальпия образования, энергия реакции

DOI: 10.31857/S0132665122010073

ВВЕДЕНИЕ

Предпосылки и обоснование этого проекта. Более 200 лет отделяют нас от открытия этой древней и, казалось бы, самой простой и в то же время самой загадочной реакции [1]. В январе 1817 г. сэр Хэмфри Дэви, читая лекцию в Королевском обществе в Лондоне, заявил: “Я намеревался изучить влияние Pt-проволоки на химическое взаимодействие газов в смеси $H_2 + O_2$ в различных условиях, которые случайно привели меня к открытию новой и интересной серии явлений” [2]. Его открытием стало неожиданное наблюдение, что в присутствии платины смесь водорода и кислорода реагирует при комнатной температуре с образованием воды. Известие об этом открытии вызвало огромный интерес у многих известных химиков Германии, Франции, Италии и Англии.

Особенно важным следствием влияния ряда металлов на скорость различных реакций, подтверждавшимся и другими наблюдениями, было то, что в 1836 г. Берцелиус ввел в химию новую научную дисциплину под названием “Катализ” [3]. Основанием

для этой концепции послужила работа Фарадея [4], опубликованная двумя годами ранее, в которой он предложил возможный механизм синтеза воды в экспериментах Дэви. Этот механизм включал адсорбцию газов на поверхности металла, их взаимодействие в условиях поверхностного "уплотнения" и последующую десорбцию молекул H_2O. Затем эту модель использовали и модернизировали Оствальд, Сабатье, Габер, Ленгмюр, Хиншельвуд и Эртль. Все ученые из этого списка, за исключением Фарадея, скончавшегося в 1867 г., были удостоены Нобелевских премий в 1909, 1912, 1918, 1932, 1956 и 2007 гг., соответственно. Никакой альтернативы трактовке каталитического синтеза воды, кроме адсорбционной гипотезы Фарадея, просто не существовало.

Ситуация изменилась только к концу XX в. Использование новых экспериментальных методов исследования состава газовой среды (электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия [5] и квадрупольная масс-спектрометрия [6]) привело к рождению и развитию новой теоретической модели механизма термического разложения твердых тел [7, 8, 9] – универсальному механизму конгруэнтного диссоциативного испарения. На этой основе Львов интерпретировал такие явления или эффекты, как автокатализ, пересыщение паров металлов в процессе термического разложения их оксидов, существование двух различных режимов разложения (эквимолярного и изобарического) и появление так называемого "кинетического компенсационного эффекта" в процессах твердофазного термического разложения.

Для реализации настоящей работы по синтезу воды в присутствии некоторых металлов необходимо было решить несколько задач. Во-первых, найти для одной или, лучше, нескольких комбинаций (металл + его оксид) опубликованные результаты по температурной зависимости скорости каталитического синтеза H_2O, во-вторых, разработать теоретическую модель синтеза H_2O с помощью некоторых необычных свойств цепных реакций, к которым относится реакция $H_2 + O_2$ и, в-третьих, оценить эту модель с точки зрения взаимосвязанных термохимических параметров и закона сохранения энергии.

Анализ литературы. Можно только удивляться незначительному количеству публикаций, посвященных этой проблеме, с участием комбинации $Pt + PtO_2$. В течение 45 лет (1955–1998 гг.) появилось только 13 таких работ (смотри библиографический список в обзоре [10]). Еще меньше работ (до 10) было посвящено изучению каталитических свойств металлов и их оксидных комбинаций для Ag, Cu, Fe, Ni и Au, опубликованных на 30 лет ранее (1921–1930 гг.). В большинстве этой группы работ использовалось кустарное лабораторное оборудование, проточный режим пропускания газов через печь (реактор), содержащую металл в виде фольги и его оксид (порошок). Система дополнительных приборов позволяла измерять температуру и давление газа, а также количество (миллиграммы) водяного пара, поглощенного из газового потока за определенный промежуток времени (5 мин) раствором $CaCl_2$. Раздельное регулирование нагнетаемых потоков H_2 и O_2 позволяло установить любой смешанный режим процесса от восстановительного до окислительного и, что наиболее важно, обеспечить стабильную по температуре и давлению плазму, необходимую для оценки энергии, затрачиваемой на синтез H_2O.

Несмотря на примерно равные технические возможности исследований (идентичное оборудование), среди этих ранних работ выделяются статьи двух авторских коллективов: Пиза и Тейлора [11] и Бентона и Элгина [12], посвященных каталитическому синтезу H_2O в газовой среде в присутствии меди ($Cu + Cu_2O$) и серебра ($Ag + Ag_2O$) соответственно. К сожалению, Пиз и Тейлор не зафиксировали различия в расходе газа при изменении температуры печи, и поэтому невозможно было оценить выход воды при изменении температуры. Поэтому мы ограничились оценкой синтеза воды только в присутствии серебра ($Ag + Ag_2O$) [12] с учетом 10 независимых измерений (5 серий). Они располагались в диапазонах 333–403 K и 2.2–40 мг H_2O/5 мин (см. рис. 2 в [12]).

Энергия E или мольная энтальпия для процесса синтеза воды рассчитывалась по общеизвестной формуле (1):

$$E = Rln(k_2/k_1)/(1/T_1 - 1/T_2), \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, равная 8.3145 Дж K^{-1} $моль^{-1}$, k_1 и k_2 – константы скорости (в любых единицах, одинаковых для обоих параметров), T_1 и T_2 – температуры (K).

Исходные данные, взятые из работы [11], были использованы для нашего расчета среднего значения $E^e = 55 \pm 0.3$ кДж / моль. Следует подчеркнуть, что во всех перечисленных выше случаях синтеза молекул воды в соответствии с принятыми в гетерогенном катализе представлениями, его ключевой этап был связан с прямым взаимодействием молекул H_2 и O_2, которые частично или полностью находились в адсорбированном состоянии на поверхности металла.

Соответствующие результаты для еще двух оксидов металлов, представленные ниже, основаны на публикациях [12, 13] для NiO и неопубликованных экспериментах авторов данной работы для PtO_2.

Восстановление NiO водородом в работе [13] проводилось методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) путем периодического сканирования пиков NiO и Ni во время непрерывного восстановления образцов NiO при заданной температуре, изменявшейся в диапазоне 448–573 K. Длительность одного цикла сканирования пиков составила 30 с.

Образец NiO был измельчен до размера частиц около 20 мкм и нанесен в виде суспензии в этаноле на ленту Pt-Rh, которая служила нагревательным телом при пропускании тока. После высыхания суспензии на поверхности ленты оставался однородный слой частиц NiO толщиной около 50 мкм.

Для расчета параметра E из экспериментов авторов работы [13] в эквимолярном и изобарическом режимах восстановления использовался метод третьего закона [10]. Отношение соответствующих параметров $E^i/E^e = 164 \pm 2$ кДж/$моль^{-1}$/82 ± 1 кДж/$моль^{-1}$ совпадает с теоретически предсказанным значением 2.

Совместный редокс-механизм синтеза H_2O в смеси H_2 и O_2 в присутствии некоторых оксидов металлов. Возможность альтернативного механизма синтеза H_2O путем восстановления оксида металла водородом до воды и газообразного металла, и одновременного окисления газообразного металла кислородом до оксида никем не рассматривалась из-за преобладающих в литературе представлений о взрывчатых свойствах смесей $H_2 + O_2$.

Полный цикл процесса получения воды таким способом можно представить в виде двух последовательно протекающих реакций: основной (Red) и дополнительной (Ox), т.е. для оксидов Ag_2O, NiO и PtO_2 имеем:

$$\text{Red: } Ag_2O(т) + H_2 = 2Ag(г) + H_2O(г), \quad (2)$$

$$\text{Ox: } 2Ag(г) + 0.5O_2 = Ag_2O(т), \quad (3)$$

$$\text{Red: } NiO(т) + H_2 = Ni(г) + H_2O(г), \quad (4)$$

$$\text{Ox: } Ni(г) + 0.5O_2 = NiO(т), \quad (5)$$

$$\text{Red: } PtO_2(т) + 2H_2 = Pt(г) + 2H_2O(г), \quad (6)$$

$$\text{Ox: } Pt(г) + O_2 = PtO_2(т). \quad (7)$$

Замечательной особенностью этих пар окислительно-восстановительных реакций является возможность одновременного осуществления реакций Red и Ox в одном замкнутом объеме, несмотря на предполагаемую взрывоопасность смеси $H_2 + O_2$ в каждой из этих пар. Как показали подробные исследования Льюиса и Эльбы [14], при атмосферном давлении и температуре ниже 800 K эти газы, вопреки распространенному

мнению, совершенно инертны друг к другу. Это вызвано цепным механизмом этой экзотермической реакции, ограничивающим передачу и рассеяние энергии в окружающую среду за счет столкновений газообразных частиц.

Помимо реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, к цепным реакциям относится и реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$, также подробно изученная Льюисом и Эльбе [14]. Еще одна подобная реакция $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ тоже относится к цепным реакциям. Основное различие между ними заключается, по-видимому, в величинах граничных температур (800 K для H_2 и 900 K для CO и SO_2), ниже которых газовые смеси при атмосферном давлении остаются инертными по отношению к воспламенению и взрыву.

В отличие от экспериментов, описанных сто лет назад [10, 11], которые также проводились со смесью $H_2 + O_2$ с предположением прямого взаимодействия этих компонентов при каталитическом синтезе H_2O, в наших экспериментах учитывалась одновременное прохождение двух реакций: MeO (т) + H_2 = Me (г) + H_2O (г) и Me (г) + 0.5 O_2 = MeO (т), с участием (в общем виде) твердого оксида металла MeO (т) и газообразного металла Me (г). Как показано в [7–9], механизм термического разложения или восстановления оксидов до газообразных металлов подтверждается существованием двух режимов процесса (эквимолярного и изобарического). Благодаря этим новым представлениям о механизме синтеза воды удалось обеспечить непрерывность и стационарность процесса во времени с возможностью его надежной количественной интерпретации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наши эксперименты по синтезу H_2O в смеси H_2 и O_2 в присутствии Pt выполнены на приборе комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH, подключенном к квадрупольному масс-спектрометру QMS 403 C той же компании. Применялась платиновая фольга толщиной 0.1 мм, свернутая в виде двух цилиндров с разрывами: внешний высотой 26 мм и диаметром 17 мм, внутри которого закреплен второй цилиндр диаметром 8 мм и высотой 16 мм. Общий вес платиновой фольги составлял около 2 г, общая поверхность – около 30 см^2.

Смесь 20 мл Ar, содержащего 5.15% по объему H_2, и 10 мл воздуха, содержащего 21% по объему O_2, прокачивалась снизу-вверх (со скоростью 30 мл/мин) через вертикально установленную трубчатую печь. В газовой смеси на 1 мл H_2 приходилось 2.1 мл O_2, что в четыре раза превышало стехиометрическое содержание O_2 в воде. Это обеспечило переход к равновесному круговому режиму реакции за несколько секунд после начала эксперимента. Суммарное давление газов в печи равнялось 1 атм.

Скорость нагрева образца Pt составляла 0.1 K в мин, что делало условия максимально приближенными к равновесным. Нагрев печи в экспериментах варьировали в интервале от 400 до 500 K. Частота измерений – 12 замеров в минуту.

В качестве примера, на рисунке 1 представлена термограмма измерения параметра E^e в интервале температур 470–492 K. Усредненный из двух измерений результат равен 68 ± 2 кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические параметры. Приступая к сравнению термохимических параметров, характеризующих различные модели развития реакций, напомним некоторые общеизвестные принципы формирования и взаимосвязь этих параметров. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографиях [8] (главы 8 и 15) и [9] (главы 9 и 16), посвященных в основном механизмам и кинетике термического разложения твердых материалов.

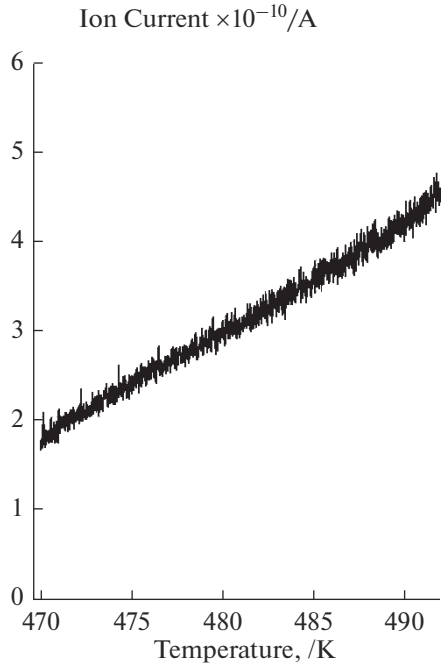

Рис. 1. Содержание водяного пара (в единицах ионного тока для массы $m/e = 18$) с ростом температуры печи при редокс-синтезе H_2O в присутствии Pt – фольги.

Итак, основным параметром, характеризующим термохимические свойства химического вещества, несомненно, является энтальпия его образования. Удивительно, что этот параметр, который также определяет общую энтальпию (то есть полную энергию) любого химического или физического процесса (испарение, разложение, восстановление, окисление, конденсация), редко используется при изучении механизмов этих процессов.

Другим важным термохимическим параметром, характеризующим продуктивность (т.е. кинетику) процесса, является экспериментально измеренный параметр E, который описывает изменение скорости химического процесса при изменении температуры. Как видно из приведенного выше уравнения (1), в зависимости от направления изменения температуры и типа реакции (эндотермической или экзотермической) параметр E принимает положительные или отрицательные значения.

Представляется достаточно правдоподобным, что при образовании в эквимолярном режиме реакции a молей газообразных атомов и b молей газообразных молекул (т.е. при суммарном числе молей продуктов n) полная энергия реакции $\Delta_f H_T$ поровну распределяется между ними. Поэтому молярная энтальпия E^e должна быть равна

$$E^e = \Delta_f H_T/(n). \tag{8}$$

В случае изобарического режима реакции, когда реакция протекает при избыточном давлении одного из продуктов выше равновесного, коэффициент n, согласно теории и экспериментам [7, 8, 9], должен уменьшаться на 1, так что

$$E^i = \Delta_f H_T/(n-1). \tag{9}$$

Таблица 1. Энтальпии образования основных [15] и металлсодержащих [16] компонентов редокс-синтеза H_2O, CO_2 и SO_3

Основные компоненты	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	Металлсодержащие компоненты	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль
H_2 (г)	0	Ag (г)	284.9
O_2 (г)	0	Ag_2O (т)	–31.1
H_2O (г)	–241.8	Ni (г)	428.8
CO (г)	–110.5	NiO (т)	–239.7
CO_2 (г)	–393.5	Pt (г)	570.1
SO_2 (г)	–296.8	PtO_2 (т)	–80.0
SO_3 (г)	–395.9		

Таблица 2. Сравнение расчетных значений полных энтальпий $\Delta_f H_T$ образования H_2O, CO_2 и SO_3 с экспериментальными значениями энергий реакции ***E*** для различных оксидов металлов (все значения $\Delta_f H_T$ и энергии ***E*** выражены в кДж/моль)

Оксиды металлов	[a]$\Delta_f H_T(redox)$	Суммарное число молей продуктов *n*	***E***	$n\,E/(\Delta_f H_T(redox)$	$n(E + 20)/\Delta_f H_T(redox)$
Ag_2O	–241.8 (H_2O)	3	55 [11]	0.68	0.93
NiO	–241.8 (H_2O)	2	82 [13]	0.68	0.68
PtO_2	–241.8 (H_2O)	3	[b]59 [13]	0.73	0.98
PtO_2	–241.8 (H_2O)	3	49 [17]	0.61	0.86
PtO_2	–241.8 (H_2O)	3	[d]82	0.68	0.85
PtO_2	–393.5 (CO_2)	3	[b]116 [13]	0.88	1.04
PtO_2	–395.9 (SO_3)	3	96 [15]	0.73	0.88
Относительное стандартное отклонение от среднего			88 ± 14	0.71 ± 0.03	0.92 ± 0.04

[a]По правилам термодинамики отрицательный символ (-) означает, что энтальпия относится к экзотермическим реакциям. Следовательно, при последующем сравнении значений энергии (всегда положительных) его можно не учитывать. [b]В исх. [13] это значение было ошибочно отнесено к изобарическому режиму. [c]Настоящая работа.

Из сравнения уравнений (8) и (9) видно, что при переходе от эквимолярного режима к изобарическому молярная энтальпия реакции увеличивается, но никогда не превышает полную энтальпию реакции. Это согласуется с общими интуитивными представлениями и, прежде всего, с законом сохранения энергии: “энергия не может появляться из ничего и пропадать никуда”.

Сравнение теории с экспериментом. Обратимся к анализу и сравнению результатов расчетов и измерений, представленных в данной работе (табл. 1, 2).

Остановимся прежде всего на расчете энтальпий окислительно-восстановительных реакций. В табл. 1 приведены табличные данные по энтальпиям образования для всех компонентов реакций (2)–(7).

Энтальпии отдельных компонентов твердых оксидов металлов и газообразных атомов металлов различаются для разных металлов в несколько раз. Поэтому можно было ожидать значительных различий полных энтальпий различных окислительно-восстановительных реакций.

Однако, как видно из табл. 2, этого не наблюдается. Причина очень проста. При подведении итогов расчетов все значения энтальпий образования газообразных ме-

таллов и твердых оксидов сокращаются, так что конечные значения определяются только энтальпиями остальных продуктов (H_2O, H_2 и O_2). Следовательно,

$$\Delta_f H_T(redox) = -\Delta_f H_T(H_2O). \quad (10)$$

(В результате любые ошибки в начальных значениях $\Delta_f H_T$ для металлов и оксидов не влияют на правильность расчетов). Аналогичные соотношения по-видимому справедливы и для CO_2 и SO_3.

Перейдем теперь к самому важному результату этой работы – отношениям молярной энтальпии $(a + b)E^e$ к полной энтальпии $\Delta_f H_T$ для различных оксидов металлов. Как показано в табл. 2, это соотношение составляет 0.71 ± 0.03 (Относительное стандартное отклонение от среднего). Отклонение от теоретического значения (1.0) почти на 30% скорее всего, связано с систематическим занижением значений E^e, измеренных методом графиков Аррениуса. Метод третьего закона, использованный в работах [7, 8, 9], позволяет устранить эту ошибку.

Здесь уместно напомнить, что 20 лет назад авторы настоящей работы применяли этот метод [18] для исследования влияния самоохлаждения на кинетику дегидратации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Полученные значения E^e оказались на 20 кДж/моль выше экспериментальных данных, рассчитанных методом графиков Аррениуса. Это различие связано с эффектом самоохлаждения сульфатов, который достигает нескольких десятков градусов для максимальных температур экспериментов. Это различие в величине E^e справедливо и для редокс реакций, происходящих при близкой к экспериментам в работе [18] температуре около 300 K. Это позволило нам учесть данный эффект путем простого увеличения исходных значений E^e на вышеупомянутые 20 кДж/моль.

Итак, проведенные выше расчеты убедительно подтверждают правильность предложенной редокс-модели и уравнений (8) и (9), характеризующих зависимость полной и молярной энтальпии от стехиометрии оксидов металлов, режима реакции (эквимолярного или изобарического), а также поправки на самоохлаждение оксидов металла. Конечные теоретические оценки (две последние колонки в табл. 2) согласуются с экспериментальными данными. Из их сравнения видно, что учет поправок в 4–5 раз уменьшает относительный разброс исходных величин E от среднего, так что окончательное расхождение расчета с опытом равно всего 8 % и лежит в пределах удвоенной случайной ошибки.

Перечисленные закономерности полностью расходятся с популярной концепцией, основанной на существовании активационного барьера (с энергией активации E_a) на пути развития реакции. Отмечаемые в литературе значения высоты этого барьера (по статистике канала Яндекс, до 250 кДж/моль) во многих случаях намного выше не только молярной энтальпии реакции, но и ее полной энтальпии $\Delta_f H_T$. Эта концепция, предложенная Аррениусом, получила широкое распространение в физической химии в целом [19] и в гетерогенном катализе в частности [20, 21]. Как уже отмечалось, это прямое нарушение закона сохранения энергии. Поэтому любые аргументы в защиту концепции активации совершенно бессмысленны. Столь же неприемлемо, как показано в обзоре [22], применение термина “уравнение Аррениуса” для уравнения, теоретически выведенного Вант–Гоффом.

Адсорбционная модель синтеза воды Фарадея [3], которую Берцелиус [4] использовал для развития своей идеи гетерогенного катализа, также получила широкое распространение в современной науке. Однако ее применимость для количественного расчета синтеза H_2O и CO_2 до сих пор остается никем не подтвержденной, даже при включении в число оппонентов наиболее авторитетных специалистов по катализу [19–21].

Это заставляет авторов данной работы критически относиться к этой чисто гипотетической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных данных [14] и нашего десятилетнего опыта установлено, что взрывоопасную смесь $H_2 + O_2$ в качестве примеси (< 10 % H_2) к инертным газам при атмосферном давлении и температурах до 800 K можно считать совершенно безопасной. Это подтверждено нашими экспериментами по восстановлению PtO_2 в смеси $H_2 + O_2$ и инертных газов на стандартном приборе STA + QMS. Термодинамически обоснована и экспериментально подтверждена модель одновременного низкотемпературного восстановления твердого оксида металла до газообразного металла и его окисления до твердого оксида в объеме печи. Она позволяет реализовать круговой непрерывный редокс-синтез не только H_2O, но, по-видимому, и CO_2.

Подтверждена теоретическая взаимосвязь между следующими термохимическими характеристиками: полной энтальпией реакции $\Delta_f H_T$, энергией реакции или молярной энтальпией E, режимом реакции (эквимолярным или изобарическим) и коррекцией величины молярной энтальпии E для учета самоохлаждения оксидов. Конечные теоретические оценки в целом согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, 200-летнюю загадку синтеза воды, сформулированную сэром Хэмфри Дэви в 1817 г., удалось решить на основе современных физико-химических представлений, свободных от порожденной этой загадкой идеи катализа.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290092-5).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Владимира Львова и Елену Тюрину за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robertson A.J.B.* The early history of catalysis // Platinum Metals Rev. 1975. V. 19. P. 64–69.
2. *Davy H.* Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures // Philos Trans R Soc. 1817. V. 107. P. 77–83.
3. *Berzelius J.J.* The tails are on a new increasing force in the combinations of organized bodies // Ann. Chim. Phys. 1836. V. 61. P. 146–151.
4. *Faraday M.* On the power of metals and other solids to induce the combination of gases // Philos Trans R Soc. 1834. V. 124. P. 55–76.
5. *L'vov B.V.* The analytical use of atomic absorption spectra // Spectrochimica Acta. Part B. 1961. V. 17. P. 761–770.
6. *L'vov B.V.* Mechanism of Thermal Decomposition of Nitrates from Graphite Furnace Mass Spectrometry Studies // Microchimica Acta (Wien). 1991. V. II. P. 299–308.
7. *L'vov B.V.* The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanism of thermal decomposition of solids: the state of the art // Thermochimica Acta. 2001. V. 373. P. 97–124.
8. *Львов Б.В.* Терморазложение твердых и жидких веществ / Изд-во Политехнического университета, Санкт-Петербург, 2006. 278 с.
9. *L'vov B.V.* Thermal Decomposition of Solids and Melts. Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology / Springer. Budapest. 2007.
10. *L'vov B.V., Galwey A.K.* Interpretation of the kinetic compensation effect in heterogeneous reactions: thermochemical approach. // Int. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 32. P. 515–557.
11. *Pease R.N., Taylor H.S.* The catalytic formation of water vapor from hydrogen and oxygen in the presence of copper and copper oxide // J. Am. Chem. Soc. 1922. V. 44. P. 1637–1647.
12. *Benton A.F., Elgin J.C.* The catalytic synthesis of water vapor in contact with metallic silver // J. Am. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 3027–3046.
13. *Richardson J.T., Scates R., Twigg M.V.* X-ray study of nickel oxide reduction by hydrogen. // Appl. Catal. A. 2003. V. 246. P. 137–150.
14. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. Мир. Москва, 1968. 592 с.

15. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник, Том 1, Книга 1. / Наука. Москва, 1978. 496 с.
16. *Глушко В.П.* (ответственный редактор). Термические константы веществ. Справочник. Выпуск VI. Часть I. Таблицы принятых значений. АН СССР. Москва. 1972. 369 с.
17. *Gentry S.J., Firth J.G., Jones A.* Catalytic Oxidation of Hydrogen over Platinum. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974. V. 70. P. 600–604.
18. *L'vov B.V., Ugolkov V.L.* The self-cooling effect in process of dehydration of $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in vacuum. // J. Thermal. Analysis and Calorimetry, 2003. V. 74. P. 697–708.
19. *Atkins P., de Paula J.* Physical Chemistry / 9th ed. Oxford University Press. Oxford. N.Y. 2010.
20. *Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W.* Concepts of Modem Catalysis and Kinetics. / Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2007. 524 p.
21. *Nørskov J.K., Felix Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T.* Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis. / Wiley. N.Y. 2014. 196 p.
22. *L'vov B.V.* Ups and downs in the theory of thermal decomposition of solids for 130 years // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 128. P. 593–600.