СОДЕРЖАНИЕ

К 80-летию академика Владимира Ярославовича Шевченко	125
Термические свойства стекол и расплавов системы CaO-B2O3-Al2O3-CuO	
Е. Н. Селиванов, А. С. Вусихис, С. В. Сергеева, Р. И. Гуляева, В. В. Рябов	128
Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения	
А. И. Сидоров, Д. А. Кирпиченко, У. В. Юрина, О. А. Подсвиров	138
Влияние добавок висмута на кинетику и механизм кристаллизации стекла $\mathrm{As}_2\mathrm{Se}_3$	
Е. В. Школьников	150
Составы, физико-химические свойства и совместимость свинцовоборосиликатных стекол с оксидными соединениями рутения(IV)	
Н. С. Лозинский, А. Н. Лопанов, Я. А. Мороз	164
Мессбауэровские исследования локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	
Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин	179
Разработка и исследование ионопроводящих мембран на основе сшитого поливинилового спирта	
О. С. Лёзова, О. А. Загребельный, Е. Л. Краснопеева, А. С. Баранчиков, О. А. Шилова, А. Г. Иванова	190
Условия получения нанопористой керамики на основе муллита	
Л. В. Морозова	201
Исследование процесса биообрастания экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях белого моря	
О. А. Шилова, В. В. Халаман, А. Ю. Комендантов, Ю. А. Кондратенко, Л. Н. Ефимова, И. Н. Цветкова, Т. А. Кочина	209
Влияние параметров синтеза мезопористых материалов на совокупность их сорбционно-текстурных свойств	
С. В. Неизвестная	229
Твердофазный синтез KNaSO ₄ в терморентгеновской установке и последующее исследование продукта синтеза в процессе его охлаждения	
О. Ю. Шорец, С. К. Филатов, В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова	237

К 80-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА ВЛАДИМИРА ЯРОСЛАВОВИЧА ШЕВЧЕНКО

DOI: 10.31857/S0132665121020153



Действительный член РАН В.Я. Шевченко — выдающийся ученый, признанный лидер в области структурной химии, технической керамики, технологии керамических и композиционных материалов, крупный организатор академической науки, родился 5 марта 1941 г. в селе Матусово Смелянского района Черкасской области на Украине.

Еще в средней школе он занимался в школьном физическом кружке, это было связано с огромной популярностью физики в те годы. После окончания школы в 1957 г. В.Я. Шевченко поступил на физический факультет МГУ. На третьем курсе его пригласил профессор А.А. Брандт для работы в лабораторию на кафедре теории колебаний академика В.В. Мигулина.

Работа была посвящена исследованию физических свойств сегнетоэлектриков (триглицин сульфата) в электрических полях $10^{-5}-10^2$ Гц. Полученные результаты были опубликованы в журнале "Кристаллография" и доложены на 2-х всесоюзных конференциях и имели хорошую цитируемость в литературе.

После окончания учебы в 1963 г. В.Я. Шевченко начал работать в Институте радиотехники и электроники АН СССР в лаборатории профессора С.Г. Калашникова, где занимался выращиванием кристаллов арсенида галлия, а затем перешел во вновь организованную лабораторию член-корр. АН СССР Г.Б. Бокия.

Г.Б. Бокий предложил ему заниматься новыми полупроводниковыми соединениями группы $A^{II}B^{V}$ (CdSb, Cd₃As₂ и т.п.), которые в этот период начали активно изучать профессор Я.А. Угай с сотрудниками в Воронежском университете. Представляло интерес в ту пору изучить всю группу этих соединений, определить общее и различное в формировании физических свойств не только внутри группы, но и сравнить ее с другими группами полупроводниковых веществ. В.Я. Шевченко удалось впервые исследовать все соединения этой группы и определить их практическую значимость. Эта работа стала предметом кандидатской (1969 г.), а затем докторской (1977 г.) диссертаций.

Итоги исследований были опубликованы в книге "Полупроводниковые соединения группы А^{II}В^V" вышедшей в 1978 г., отмечены наградами ВДНХ, премией Совета Министров СССР.

Из наиболее значимых приложений этих полупроводников являются тепломеры на основе антимонид кадмия и выпускавшиеся впоследствии сотнями тысяч штук в год для важных измерений в экстремальных условиях для специальной техники.

Одновременно с этой работой В.Я. Шевченко исследовал проблемы зависимости физических свойств полупроводниковых веществ в так называемых гомологических рядах, построенных по принципу положения компонентов соединения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. На основе наблюдений за изменением свойств нескольких тысяч веществ были обнаружены структурные переходы в таких рядах при переходах от полупроводниковых к металлическим свойствам. Таким образом, было впервые доказано существование связей структуры – свойство в зависимости от положения компонентов веществ в Периодической системе. Эту работу определили как открытие, и в соответствующих тогда в СССР процедурах, зарегистрировали под номером 196 и выдали диплом.

В процессе этой работы В.Я. Шевченко активно сотрудничал с академиком Н.В. Беловым и член-корр. АН СССР Г.Б. Бокием. Одним из интересных следствий этой работы было предсказание существования соединения GaBi с полупроводниковыми свойствами.

По предложению Г.Б. Бокия В.Я. Шевченко был на стажировке в 1964—1965 гг. в Физико-техническом институте АН СССР в лаборатории профессора Д.Н. Наследова, оказавшего огромное влияние на формирование профессиональных качеств, отношения к работе и мировоззрение В.Я. Шевченко.

Физико-технический институт АН СССР был в те годы общепризнанным мировым лидером в различных областях физики, в котором работали замечательные ученые, общение с которыми существенно повлияло на профессиональную ориентацию В.Я. Шевченко. После ухода Г.Б. Бокия из ИРЭ АН СССР В.Я. Шевченко перешел по его рекомендации в Институт общей и неорганической химии АН СССР в лабораторию В.Б. Лазарева. Продолжая исследования в области химии и технологии полупроводников А^{II}В^V, В.Я. Шевченко одновременно, в связи с прикладными задачами, начал исследования в области материалов для защиты от тепловых и механических нагружений (в том числе высокоскоростных). Развитие идей в этой области позволили создать в СССР первую конструкцию бронеэлементов, которые показали высокую эффективность, и в дальнейшем были использованы в реальной бронезащите. Правительство СССР приняло решение о создании специальной программы развития технической керамики в стране и создания комиссии во главе с академиком Н.М. Жаворонковым, ученым секретарем комиссии являлся В.Я. Шевченко. Комиссия подготовила такую программу, однако, реализация ее из-за кризиса, а затем и распада СССР не состоялась.

В эти годы (1979–1984) В.Я. Шевченко по предложению академика Н.М. Жаворонкова уехал на Дальний Восток в Институт химии ДВО АН СССР для организации работы по физико-химии и технологии неорганических материалов. За короткое время были организованы Отдел материалов ИХ ДВО АН СССР в г. Хабаровске (затем Институт материаловедения), Отдел порошковой металлургии в г. Владивостоке, Временная научно-техническая лаборатория в ИХ ДВО АН СССР, совместно с ЦНИИ КМ "Прометей".

По инициативе В.Я. Шевченко началось реальное взаимодействие с предприятиями Дальнего Востока в области материаловедения. Так на заводе "Звезда" была внедрена совместно с ЦНИИ КН "Прометей" технология микродугового оксидирования для защиты титановых деталей специального назначения, впоследствии отмеченная Государственной премией РФ.

Работы в области бронезащиты произвели большое впечатление на министра обороны СССР Д.Ф. Устинова и его заместителя по вооружению В.М. Шабанова, которые приняли решение организовать в Москве в составе АН СССР Институт технической керамики, для чего было принято Постановление Совета министров СССР.

Создание этого Института было поручено академику Н.М. Жаворонкову и В.Я. Шевченко. Такой институт создали в 1987 г. На выделенные средства были построены два исследовательских корпуса, закуплено оборудование, а также газостатическая машина с рекордными параметрами.

В 1998 г. по предложению академика-секретаря В.Я. Шевченко (в то время членкорр. АН ССР, избран в 1996 г.) был направлен на работу директором Института химии силикатов РАН в г. Санкт-Петербург.

В эти годы 1998–2001 г. В.Я. Шевченко сформулировал и доказал ряд идей в области структурной химии, основанных на представлениях о фундаментальных конфигурациях, лежащих в основе строения вещества. Это позволило по-новому построить структуры десятков тысяч веществ, включая такие "традиционные" структуры как NaCd₂, "кентавры"-наночастицы ZrO₂, цеолиты и т.п. Развитие идеи позволило поновому осмыслить и определить наносостояние вещества как области пространства, в котором формируется вещество. Проблемы организации атомов вещества в пространстве привели к разработке идеи трижды периодических поверхностей минимальной энергии, впервые сформулированной еще фон Шнерингом в 1982 г.

В сочетании с теорией реакционно-диффузионных процессов А. Тьюринга, позволяющей получать периодические структуры, В.Я. Шевченко предложил экспериментальную реализацию таких структур в неорганических системах для гетерогенетических пар углерод(алмаз)—кремний, что позволило получить удивительный композит алмазкарбид кремния со свойствами, близкими к алмазу. Полученные результаты существенно расширили наши представления о наносостоянии вещества, процессах его образования, самоорганизации, позволили предсказать ряд новых веществ (некоторые из них уже синтезированы), сформулировать новые законы существования материи.

В.Я. Шевченко в 2000 г. был избран в Российскую академию наук. Избирался членом Бюро Отделения химии и наук о материалах, членом Президиума Санкт-Петербургского научного центра РАН, председателем Научного совета по керамическим материалам РАН, Национальной комиссии по стеклу, главным редактором журнала "Физика и химия стекла".

В.Я. Шевченко — член Всемирной академии керамики, два срока (двухлетних) был ее президентом, действительный член ("Fellow") Европейского керамического общества, представляет Российскую Федерацию в Международной комиссии по стеклу, член редколлегии ряда научных журналов. В.Я. Шевченко — почетный профессор Ариэльского университета в Израиле (г. Ариэль), Санкт-Петербургского технологического университета (Технического института). Имеет государственные награды: Орден Почета, Орден Дружбы, кавалер Ордена Александра Невского. В.Я. Шевченко — лауреат Государственной премии Российской Федерации, премии им. И.В. Гребенщикова, премии по химии им. Д.И. Менделеева, награжден медалями С.И. Мосина, Н.Н. Семенова, П.Л. Капицы.

Для научного творчества академика В.Я. Шевченко характерны существенная новизна, идейность, оригинальность и глубина понимания предмета исследований. В.Я. Шевченко умеет рассматривать научные проблемы во всех деталях, начиная с глубокого изучения фундаментальных свойств вещества, технологии материала, прикладного значения и организации производства. Сочетание такого редкого таланта и замечательных личных качеств академика В.Я. Шевченко – доброжелательность, внимание к людям, стремление помочь в решении любых проблем, демократичность и живой интерес к жизни, украшают отечественную и мировую науку.

> Редколлегия и редакция журнала "Физика и химия стекла"

Академик А.И. Рудской Академик В.М. Иевлев Член-корреспондент РАН А.С. Орыщенко

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ СаО-В₂О₃-Al₂O₃-CuO

© 2021 г. Е. Н. Селиванов^{1, *}, А. С. Вусихис¹, С. В. Сергеева¹, Р. И. Гуляева¹, В. В. Рябов¹

¹Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: lazarevasv@mail.ru

> Поступила в редакцию 15.07.2020 г. После доработки 27.11.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методами дифференциально-термического анализа определены температуры девитрификации, "холодной" кристаллизации, плавления и стеклования образцов системы $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-CuO$. В интервале температур $880-1300^{\circ}C$ измерена вязкость алюмокальциевоборатных расплавов, содержащих до 8.1% CuO. Показано, что добавки оксида меди снижают вязкость и энергию активации вязкого течения.

Ключевые слова: оксидный расплав, бораты, вязкость, термические свойства, кристаллизация, стеклование, оксид меди DOI: 10.31857/S0132665121020116

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы на основе оксида бора широко формируют при производстве стекол, глазурей и керамик, а также флюсов для выращивания монокристаллов оксидных соединений редких металлов [1-3]. Борсодержащие оксидные расплавы используют в процессах черной [4, 5] и цветной [6] металлургии, обеспечивая создание шлаков (оксидных расплавов) с требуемым набором физико-химических свойств. Применение боратов как флюсов в процессах рафинирования цветных металлов позволяет повысить качество черновой меди [6]. Кроме того, системы на основе оксида бора являются легкоплавкими [7, 8], поэтому их используют для задач моделирования металлургических процессов и корректировки свойств расплавов.

Интерес к боратным стеклам системы B_2O_3 – Al_2O_3 –MeO (Me – Na, Mg, Ca, Sr, Ba) обусловлен их легкоплавкостью, рентгенопрозрачностью, высоким коэффициентом поглощения медленных нейтронов, низкими значениями показателя преломления, малой тепловой аберрацией и др. [9–11]. Оксид бора повышает скорости растворения тугоплавких оксидов и собственно стекловарения [12], оксид кальция – стойкость стекла в агрессивных средах, оксид алюминия – уменьшает склонность к ликвации, а оксид меди – обеспечивает фотохромность образцов [13]. Керамические изделия с добавлением боратов устойчивы к физическому воздействию, их добавка в глазури обеспечивает плавление при более низких температурах [9]. Оксид меди окрашивает глазурь в окислительной среде в синий цвет, а в восстановительной – в темно-красный [14]. При этом для получения блестящих покрытий оксид меди(II) необходимо вводить в количестве не более 15.0 мас. %.

Несмотря на значимость бораталюмокальциевых систем, сведения об их свойствах весьма ограничены [15–17], что осложняет обоснование температурных параметров

· · ·		2 3 2	5 ,	
Образец	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CuO
1 2 3	67.9 64.9 62.3	21.6 20.0 19.5	6.0 8.7 9.3	2.8 5.4 8.1

Таблица 1. Составы синтезированных образцов В₂O₃-CaO-Al₂O₃-CuO, %

синтеза стекол и керамики. В связи с вышеизложенным сведения о свойствах стекол и расплавов системы $CaO-B_2O_3$ с добавками Al_2O_3 и CuO значимы для создания технологий производства (выплавка и охлаждение) новых материалов — бораталюмокальциевых стекол.

Цель исследования состоит в определении термических свойств стекол системы $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-CuO$ в широком температурном интервале и параметров вязкого течения расплавов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прекурсоры готовили сплавлением (1300°С) химически чистых (квалификация – "х. ч.") прокаленных B₂O₃ (210°C) и CaO (910°C). Полученные сплавы имели соотношение B₂O₃/CaO около 3.2, что близко к эвтектическому составу системы B₂O₃-CaO с температурой плавления 955°C [18]. После охлаждения прекурсоры измельчали и смешивали с необходимым количеством CuO, смесь переплавляли в алундовых тиглях. После изотермической выдержки расплава в течение 10 мин и 1350°С проводили измерения вязкости вибрационным методом. Состав полученных образцов (табл. 1) после измерения вязкости соответствовал заданному отношению B_2O_3/CaO , содержание в них Al_2O_3 достигало 9.3%, а CuO – 8.1%. Исследуемые образцы системы B₂O₃–CaO–CuO–Al₂O₃ отличаются по содержанию Al_2O_3 и CuO, но имеют постоянное отношение B_2O_3/CaO . Составы образцов определены методами спектрометрии с использованием атомноабсорбционного спектрометра Hitachi "Z-8000". Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu) в Cu K_{α} -излучении в диапазоне углов рассеяния (20) равном 20°-70°. Для количественной оценки термической стабильности образцов использованы характеристические температуры, выявленные при термическом анализе: температуры девитрификации (tg), начала "холодной" кристаллизации (t_x) и ее экзотермического пика (t_c), плавления (t_{onset} и t_{liq}) и стеклования (t_s). По площади термических эффектов определены численные значения изменения теплоемкостей ($\Delta c_{\rm p}$) и энтальпий ($\Delta H_{\rm III}$ и $\Delta H_{\rm Kp}$), характеризующих рассматриваемые превращения. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциальносканирующей калориметрии. Образцы массой 18-23 мг помещали в платиновые тигли с крышками и подложками из Al₂O₃. При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [19], обеспечивающего определение температур с точностью $\pm 0.1\%$ отн. Опыты проведены при нагреве образцов до 1150°С и последующем охлаждении до 500°С со скоростью 10°С/мин в токе аргона особой чистоты (99.998% Ar).

Для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр (рис. 1), работающий в режиме вынужденных колебаний [20–22]. Измерительный шпиндель, изготовленный из платиновой проволоки для исключения взаимодействия с расплавом, погружали на глубину 10 мм. Момент касания расплава фиксировали индикатором, включенным в измерительную диагональ моста сопротивлений. Измерения вязкости выполнены с точностью ±5% в диапазоне температур 880–1300°С.



Рис. 1. Схема установки для измерения вязкости: чехол из Al_2O_3 (*I*); печь сопротивления (*2*); измерительный щуп (*3*); мультиметр цифровой APPA-207 (*4*); амортизирующие пружины (*5*); корпус вискозиметра (*6*); плоско-параллельные пружины (*7*); сердечник (*8*); кольцевой магнит (*9*); измерительная катушка (*10*); цифровой вольтметр (*11*); автогенератор (*12*); обмотка якоря (*13*); якорь вибратора (*14*); водоохлаждаемая крышка (*15*); термопара (*16*); тигель с образцом (*17*); мост Уитсона (*18*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), на дифрактограммах образцов отсутствуют четко фиксируемые рефлексы каких-либо соединений. Выраженные гало при углах (2 θ) около 30° и 42° свидетельствуют о стеклообразном состоянии образцов.

Для кальциевоалюмоборатного образца с 2.8% CuO (рис. 3) девитрификация начинается при 611°C. Изменение теплоемкости (Δc_p) равно 1.51 Дж/(г К). Процесс завершается при температуре 632°C. Для экзотермического эффекта "холодной" кристаллизации (начало/экстремум) при 817/855°C значение $\Delta H_{\rm kp}$ рассчитано равным 241.5 Дж/г. Плавление образца начинается около 898°C, что существенно ниже температуры эвтектики системы B₂O₃-CaO [18]. Эффекта кристаллизации расплава при охлаждении образца не выявлено, что указывает на его склонность к переохлаждению. Образец имеет температуру стеклования при 606°C. Процесс сопровождается изменением теплоемкости (Δc_p) на 1.16 Дж/(г К).

Нагревание кальциевоалюмоборатного образца с 5.4% СиО также сопровождается девитрификацией, начинающейся с 598°С и оканчивающейся при 615°С, характеризуемой изменением теплоемкости на 1.16 Дж/(г К). Экзотермический эффект "холодной" кристаллизации при 800/818°С имеет значение $\Delta H_{\rm kp}$ равное 5.1 Дж/г. Плавление образца начинается при 888°С, экстремум имеет температуру 928°С. При охлаждении



Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1-3.

не выявлен эффект кристаллизации образца. Температура стеклования образца близка к 590°С, процесс характеризуется величиной Δc_p равной 0.65 Дж/(г К).

В ходе термического анализа кальциевоалюмоборатного образца с 8.1% СиО выявлены эффекты, аналогичные предыдущим: начало девитрификации зафиксировано при 586°С, а завершение – 612°С. Процесс стеклования начинается с 576°С. Эффекты "холодной" кристаллизации (802/818°С) и плавления (889/914°С) слабо выражены. Сопоставление результатов термического анализа показало (табл. 2), что в области исследованных составов повышение содержания СиО сопровождается снижением температур девитрификации, стеклования и плавления образцов.

В первом приближении, мерой термической стабильности стекол является величина $(t_s + 273)/(t_{liq} + 273)$, определяемая эмпирическим правилом Каузмана или "правилом двух третей", согласно которому для большинства стеклообразующих систем в широком температурном интервале (до 2000°С) и скоростях охлаждения расплава от 0.01 до 10°С/с, это соотношение равно примерно 0.67 [23]. Уменьшением этого соот-



Рис. 3. Изменение тепловых потоков (ДСК) при нагреве и охлаждении (10°С/мин) образцов 1 (a), 2 (b), 3 (a).

		Охла	аждение								
Об-	дев	девитрификация "холодная" кристаллизация плавление						ие	стек	лование	
разец	<i>t</i> ^{нач} °С	$t_{g}^{cep}, ^{\circ}C$	∆с _р , Дж/(г К)	$t_{\rm X}$, °C	$t_{\rm x}, ^{\circ}{\rm C}$ $t_{\rm c}, ^{\circ}{\rm C}$ $\Delta H_{\rm kp}$ $\exists \mathcal{H}_{\rm x}/1$		^t onset, °C	t _{liq} , °C	Δ <i>H</i> _{пл} , Дж/г	t _s , °C	∆с _р , Дж/(г К)
1	611	620	1.51	817	855	-242	898	942	154	606	1.17
2	598	606	1.16	800	818	-5.1	888	928	17	590	0.65
3	586	599	1.65	802	818	-4.3	889	914	6	576	0.90

Таблица 2. Результаты термического анализа образцов системы B₂O₃-CaO-Al₂O₃-CuO

Таблица 3. Критерии термической стабильности образцов системы B2O3-CaO-Al2O3-CuO

Образец	t _s , °C	$t_{\rm liq}, ^{\circ}{\rm C}$	$(t_{\rm s} + 273)/(t_{\rm liq} + 273)$	Δt	$H_{\rm r}$	H	S
1	606	942	0.73	211	1.69	0.240	9.12
2	590	928	0.72	210	1.64	0.243	4.38
3	576	914	0.72	227	2.03	0.267	4.26

ношения трактуют как снижение тенденции системы к стеклованию. Кроме данного соотношения, для количественной оценки термической стабильности стекол используют: разницу между температурами начала кристаллизации и стеклования ($\Delta t = t_x - t_s$); критерий Хрубы (H_r), определяемый как соотношение ($t_x - t_s$)/($t_{liq} - t_x$); приведенную температуру стеклования (H) из выражения ($t_x - t_s$)/($t_s + 273$); критерий (S) вычисленный по уравнению Сааде–Пуле из соотношения ($t_c - t_x$)($t_x - t_s$)/($t_s + 273$), где t_x , t_s , t_{liq} и t_c температуры начала кристаллизации, стеклования, плавления и максимума экзотермического пика кристаллизации соответственно. Для всех изученных образцов критерий стабильности составляет чуть более 2/3, что хорошо согласуется с правилом Каузмана. Величины остальных критериев также указывают на стабильность стеклообразного состояния образцов (табл. 3).

Важной кинетической характеристикой расплавов является их динамическая вязкость как одно из свойств, позволяющее оценить изменения в структуре. Вязкость зависит от размеров и формы частиц (единиц вязкого течения) перемещающихся в полостях по свободному объему, имеющемуся в структуре жидкостей. Поскольку величина свободного объема с ростом температуры возрастает, вязкость – уменьшается [24, 25]. Эта зависимость наблюдается и для системы B_2O_3 -CaO-Al₂O₃-CuO (рис. 4). В области температур над ликвидусом, добавки в расплав CuO монотонно снижают вязкость во всем рассмотренном интервале. При пониженных температурах эта зависимость не является монотонной: вязкость образца с 5.4% CuO имеет большее значение.

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры выражена уравнением [26]:

$$\ln \eta = A + E_{\rm n}\{t\}/R(t+273),\tag{1}$$

где A, E_{η} , n – коэффициенты, определяемые экспериментально, t – температура расплава, °С, R – универсальная газовая постоянная, Дж K⁻¹ моль⁻¹.

Энергия активации вязкого течения меняется с температурой и определяет перемещение структурных единиц расплава. Функциональную зависимость E_{η} от температу-



Рис. 4. Политермы вязкости расплавов B₂O₃-CaO-CuO-Al₂O₃ образцов 1-3.

ры представляют как $E_{\eta}^{o}/(t + 273)^{(n-1)}$. В области высоких температур зависимость (1) линейна и совпадает с уравнением Френкеля—Андраде [7]:

$$\ln \eta = A + E_{\rm n}/R(t + 273). \tag{2}$$

Это уравнение справедливо для интервалов температур с постоянными структурными единицами вязкого течения. Поэтому энергия активации в этих интервалах не зависит от температуры.

В расплавах В₂O₃-CaO-Al₂O₃-CuO при 977–1335°С обнаружены две области линейного изменения вязкости (рис. 5) при представлении экспериментальных данных в координатах $\ln \eta - 1/(t + 273)$. Граница этих областей находится в точках пересечения прямых, характеризующих состояние (структуру) расплавов. Согласно полученных результатов (табл. 4), энергия активации вязкого течения (E_1) расплава в высокотемпературной области (1335–1105°С) меняется в пределах 47.0–94.5 кДж/моль. Причем E_1 образца с 5.4% СuO имеет большее значение.

В области температур 1160—977°С энергия активации вязкого течения (E_2) меняется от 156.7 до 242.9 кДж/моль, причем большие значения E_2 характерны для расплавов с повышенным содержанием CuO.

В интервале ниже 997–1020°С происходит полимеризация расплава, вязкость рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля–Андраде, энергия активации зависит от температуры [26, 27]. Изменение вязкости связано с процессом ассоциации–диссоциации оксидных группировок и вязко-пластичным течением жидкости. В интервале температур, близких к ликвидусу (*t*) начинается стеклование

Образец	$\Delta t_{\rm l}, ^{\circ}{\rm C}$	A_1	<i>Е</i> ₁ , кДж	R^2	Δt_2 , °C	A_2	<i>Е</i> ₂ , кДж	R^2
1	1325-1151	-7.41	71.6	0.952	1151-987	-14.7	156.7	0.996
2	1335-1161	-9.41	94.5	0.868	1161-1020	-14.9	166.9	0.998
3	1310-1105	-6.02	47.0	0.990	1105–996	-23.1	242.9	0.999

Таблица 4. Параметры вязкого течения в гомогенных областях расплавов



Рис. 5. Политермы вязкости расплавов B₂O₃-CaO-CuO-Al₂O₃ в высокотемпературной области образцов 1–3 (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).



Рис. 6. Политермы вязкости образцов 1–3 в области температур менее 977–1020°С (точки – эксперимент, линии – расчет).

расплава. Изменение вязкости с температурой (рис. 6) с высокой точностью описано линейным уравнением [28]:

$$\ln\eta = A + E_{\eta}^{\circ} / R(t + 273)^2.$$
(3)

Параметры представленного уравнения (табл. 5) позволяют, в некотором приближении, судить о существенном увеличении размеров группировок в ходе стеклования. Причем, для образцов с повышенным содержанием оксида меди величины E_n^o имеют

Образец	$E_{\eta}^{\mathrm{o}}/R \times 10^{-7}, ^{\circ}\mathrm{C}^2$	A	R^2
1	2.05	-12.60	0.998
2	2.00	-11.97	0.999
3	1.95	-12.27	0.996

Таблица 5. Параметры вязкого течения расплавов в начале стеклования

меньшие значения. Следовательно, вводимый оксид меди препятствует укрупнению группировок и оказывает отрицательное действие на стеклование расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для образцов B_2O_3 -CaO-Al₂O₃-CuO с отношением B_2O_3 /CaO равным 0.32 и содержащих от 2.8 до 8.1% оксида меди, определены температуры девитрификации, "холодной" кристаллизации и плавления образцов и величины соответствующих им термических эффектов. Показано, что добавки оксида меди (до 8.1%) снижают указанные параметры. В расплавленном состоянии вязкость образцов колеблется в пределах 0.8–13.8 Па · с. Энергия активации вязкого течения гомогенных расплавов снижается при введении добавок оксида меди. Полученные данные полезны для обоснования параметров выплавки кальциевоалюмоборатных стекол, а также корректировки составов рафинировочных шлаков цветной металлургии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-24093 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бобкова Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2002. № 4. С. 14–17.
- 2. Пастухов Э.А, Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург, 1996. С.176–183.
- 3. *Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W.* On the mechanical properties of lead borate glass // J. Non-Crystalline Solids. 2013. V. 381. P. 29–34.
- 4. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С. Физические свойства шлаков системы: CaO-SiO₂-B₂O₃, содержащей 15% Al₂O₃ и 8% MgO // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 769-773.
- 5. Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // Металлург. 2018. № 1. С. 40–44.
- 6. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
- 7. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 498 с.
- Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System B₂O₃-CaO Melts // Defect and Diffusion Forum. 2020. V. 400. P. 186–192.
- 9. *Nemilov S.V.* Viscosity of borate glass-forming melts: specific features of the BO₄ tetrahedron as a kinetic unit // Glass Physics and Chemistry. 1997. T. 23. № 1.P. 1–26.
- 10. Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов // Химический журн. Армении. 2007. Т. 60. № 4. С. 648–663.
- Клюев В.П., Певзнер Б.З. Тепловое расширение и температура стеклования кальциевоборатных и кальциевоалюмоборатных стекол // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. Вып. 2. С. 191–204.
- 12. Маневич В.Е. Субботин К.Ю., Ефремов В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. М.: Стройматериалы, 2008. 223 с.
- Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776–1779.

- 14. Масленникова Т.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М.: Стройматериалы, 2009. 223 с.
- 15. *Князян Н.Б.* Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Химический журн. Армении. 2001. Т. 54. № 1–2. С. 36–46.
- 16. Sreenivasu D., Narsimlu N., Sastry G.S., Chandra Mouli V. EPR study of Cu²⁺ in Na₂O–NaF– B₂O₃–Bi₂O₃ glasses // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 1996. V. 7(4). P. 283–284.
- Ray S.B. Preparation and Characterization of Aluminum Borate // J. of the Amer. Cer. Soc. 1992. V. 75(9). P. 2605–2609.
- Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995. 616 p.
- 19. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
- 20. Гладких В.Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1989. 96 с.
- Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Пастухов Э.А. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // Расплавы. 2011. № 4. С. 11–16.
- 22. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V, .Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. V. 124. № 2. P. 88–95.
- Biswas K., Sontakke A.D., Majumder M., Annapurna K. Nonisothermal crystallization kinetics and microstructure evolution of calcium lanthanum metaborate glass // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P.143–151.
- 24. Морохов П.В., Ананьин В.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н., Сучков А.Н. Эффект объемного расслоения расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальном термическом анализе // Цветные металлы. 2014. № 12. С. 38–44.
- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П., Рябов В.В. Вязкость расплавов систем В₂O₃-CaO-NiO (FeO) // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 7. С. 104–108.
- 26. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
- 27. Метвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 720–748.
- Гулоян Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла. Учебное пособие. Владимир: Транзит-ИКС, 2008. 735 с.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ: ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Сидоров^{1, 2, *}, Д. А. Кирпиченко³, У. В. Юрина³, О. А. Подсвиров³

¹Университет ИТМО, Кронверкский пр., 42, Санкт-Петербург, 197101 Россия

²Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ), ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г. После доработки 29.09.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методами рамановской спектроскопии проведено исследование структурных изменений в кварцевом стекле при электронном облучении с энергией электронов 50 кэВ в интервале доз облучения 5–80 мКл/см² в интервалах частот 300-550 и 700–1500 см⁻¹. Показано, что облучение с дозами менее 5 мКл/см² приводит к уменьшению концентрации силоксановых колец в сетке стекла. Дальнейшее увеличение дозы облучения сопровождается восстановлением силоксановых колец после облучения. Для доз облучения более 40 мКл/см² происходит необратимое и полное разрушение структуры стекла и структурных единиц сетки стекла. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для кристаллического кварца.

Ключевые слова: кварцевое стекло, структура стекла, электронный луч, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665121020141

введение

Сфокусированный электронный луч с относительно низкими энергиями электронов (менее 100 кэВ) является эффективным инструментом для локальной модификации оптических свойств оптических материалов, таких как стекла и кристаллы. Электронное облучение может инициировать процессы кристаллизации в стекле [1, 2]. Металлические (Ag, Au, Cu, Na, K, Li и т.д.) наночастицы могут быть локально сформированы под поверхностью металлсодержащих стекол и кристаллов при электронном облучении [3–7]. При сканировании сфокусированного электронного луча по поверхности стекол и кристаллов вблизи их поверхности могут быть записаны оптические и плазмонные волноводы [3, 8–10]. Облучение электронным лучом может приводить к усилению нелинейно-оптических свойств стекол [11] и формировать в них люминесцентные центры [6, 7]. Выбор энергии электронов позволяет локально растворять тонкие металлические пленки в стекле или, наоборот, формировать такие пленки на поверхности металлсодержащих стекол [12, 13]. Достоинством электронного луча с относительно низкой энергией электронов является то, что он может быть сфокусирован в пятно размером менее 10 нм. Это дает возможность формировать на стеклах и кристаллах наноструктуры для интегральной оптики, нанофотоники и наноплазмоники.

Основными процессами, которые происходят при воздействии на стекла сфокусированного электронного луча с относительно низкой энергией электронов, являются следующие: появление под поверхностью стекла отрицательно заряженной области, сформированной термализованными электронами [3, 14]; полевая миграция подвижных положительных ионов металла в отрицательно заряженную область. Это приводит к пространственному перераспределению компонентов стекла и локальному изменению его химических свойств [3, 15]; разрыв химических связей сетки стекла быстрыми электронами. Результатом этого является появление структурных дефектов, изменение структуры стекла и других его характеристик. Для изучения последнего процесса в чистом виде наиболее удобным объектом является чистое кварцевое стекло, не содержащее добавок.

В работах [16–35] было исследовано влияние ионизирующих излучений (таких как рентгеновские лучи, γ -лучи, тяжелые энергичные ионы, синхротронное и УФ излучения) на структурные и иные свойства стекол. В работе [35] методами рамановской спектроскопии исследовались структурные изменения в кварцевом стекле при облучении электронами с энергией 2.5 МэВ. В то же время, существует очень мало работ, в которых обсуждается влияние на свойства стекол облучения электронами с относительно низкой энергией (1–100 кэВ). Данный интервал энергий электронов наиболее перспективен для использования в нанотехнологиях. Для дальнейших исследований важно изучение влияния электронного облучения на чистый SiO₂, каковым является кварцевое стекло.

Цель работы — исследование методами рамановской спектроскопии влияния дозы электронного облучения, для электронов с энергией 50 кэВ, на структурные изменения в кварцевом стекле.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах были использованы полированные пластины из оптического кварцевого стекла КУ-2, имеющие размеры $15 \times 15 \text{ мм}^2$ и толщину 3 мм. Облучение электронами проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEBD-2. Энергия электронов *E* была равна 50 кэВ, доза облучения *D* варьировалась в интервале $5-80 \text{ мKл/см}^2$ при плотности электронного тока 50 мкА/см². Облучение проводили при комнатной температуре, однако расчеты показали, что в процессе электронного облучения приповерхностные слои стекла нагреваются до 150° С для *E* = $50 \text{ кэВ и } D = 50 \text{ мKл/см}^2$. Расчет проводили путем решения нестационарного уравнения теплопроводности с предположением, что вся энергия первичных электронов преобразуется в тепло в приповерхностном слое стекла толщиной 50 мкм. Диаметр электронного луча на поверхности стекла был равен 1.5-2 мм, для удобства оптических измерений. Для удаления поверхностного заряда, возникающего в процессе облучения, на поверхность образцов наносили слои Al толщиной 80 нм, которые после облучения удаляли травлением в водном растворе КОН.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли с помощью спектрометра-микроскопа inVia Raman (Renishaw) при комнатной температуре. Некоторые типы радиационных дефектов нестабильны и со временем они исчезают. Предварительные исследования показали, что сильные изменения спектров комбинационного рассеяния прекращаются примерно через 10 дней после электронного облучения. Поэтому спектральные измерения проводились после указанного интервала времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а (кривая 1) показан спектр комбинационного рассеяния кварцевого стекла до электронного облучения. Из рисунка видно, что спектр состоит из трех основных полос: структурированная и интенсивная полоса в интервале частот v = 200-700 см⁻¹ (она может быть разложена на 4 Гауссиана) и слабые полосы с максимумами на v = 800 и 1075 см⁻¹. Полоса на частотах менее 200 см⁻¹ является суперпозицией высокочастотного края Бозонного пика, характерного для разупорядоченных сред [36, 37], и рэлеевского рассеяния. Согласно [38–40] полоса с максимумом на v = = 1075 см⁻¹ соответствует моде растяжения связи кремний-немостиковый кислород Si-NBO (NBO – non-bridging oxygen) в структурной единице Q^3 (см. рис. 1 δ). Полоса с $v = 800 \text{ см}^{-1}$ относится к симметричной моде растяжения анионной структурной единицы $(SiO_4)^{4-}$. Полоса с v = 600 см⁻¹ может быть сопоставлена с симметричными дышащими колебаниями в четырех- и трехэлементных силоксановых кольцах, состоящих из SiO₄ тетраэдров (см. рис. 16). Полосы вблизи v = 420 и 465 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей Si-O-Si в четырех-, пяти- и шестиэлементных силоксановых кольцах. Полоса на $v = 330 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям в Si₂O₄ в 3D-структурах сетки стекла [41].

Для сравнения на рис. 1*а* показаны спектры комбинационного рассеяния натрийсодержащего силикатного стекла системы Na₂O–SiO₂–CaO (кривая 2) и кристаллического α -кварца (кривая 3). Из рисунка видно, что для силикатного стекла отношение интенсивности полос на v ≈ 400 и 1000 см⁻¹ существенно отличается от отношения аналогичных полос для кварцевого стекла. Это указывает на значительное увеличение концентрации дефектов сетки в силикатном стекле, таких как Q² and Q³ (см. рис. 1*б*). Спектр комбинационного рассеяния кристаллического α -кварца состоит из двух основных полос: узкой полосы на v = 465 см⁻¹ и широкой структурированной полосы в интервале частот 700–1100 см⁻¹. Первая полоса соответствует модам растяжения и изгиба Si–O–Si в 6-элементном силоксановом кольце [42]. Вторая полоса может быть отнесена к колебательным модам в точечных дефектах кристаллического кварца, аналогичных Si–NBO.

После электронного облучения видимые изменения в облученных зонах образцов отсутствовали. На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот $300-550 \text{ см}^{-1}$ до и после электронного облучения для разных доз облучения. Рисунок 3 иллюстрирует влияние дозы электронного облучения на интенсивность полос на v = 465 и 420 см⁻¹. Из рисунков видно, что для интервала доз $0-5 \text{ мKn/cm}^2$ происходит уменьшение интенсивности полос в максимумах. Для $D = 10-40 \text{ мKn/cm}^2$ происходит увеличение интенсивности полос с увеличением дозы облучения и они становятся более структурированными. Облучение с $D = 10 \text{ мKn/cm}^2$ приводит к появлению новой полосы на v = 375 см⁻¹. Для $D = 40 \text{ мKn/cm}^2$ интенсивность полос в максимуме возвращается к исходному состоянию. Для доз, превышающих 40 мKл/cм², интенсивность полос сопровождаются спектральным сдвигом их максимумов. Зависимости интенсивности полос от дозы облучения для у = 465 и 420 см⁻¹.

На рис. 4 показаны спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 700-1300 см⁻¹ до и после электронного облучения для разных доз облучения. Из рисунка видно, что в данном частотном интервале присутствуют, по крайней мере, 6 полос различной интенсивности. Это указывает на наличие в кварцевом стекле нескольких типов дефектов с различными свойствами [38–40]. Варьирование



Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла (*1*), натрий-содержащего силикатного стекла (*2*) и кристаллического α -кварца (*3*) до электронного облучения. Пунктирные линии — разложение на Гауссианы. Спектры силикатного стекла и α -кварца смещены вверх (*a*), некоторые структурные единицы силикатного и кварцевого стекла. ВО — мостиковый кислород, NBO — немостиковый кислород. Использованы обозначения (Qⁿ) из [38–41] (*б*).

дозы облучения влияет на все полосы, изменяя их интенсивность и, в ряде случаев, приводит к их спектральному сдвигу. Ниже будет обсуждаться влияние дозы электронного облучения только на три полосы, которые могут быть достоверно идентифицированы. Эти полосы имеют максимумы на v = 800, 1000 и 1075 см⁻¹. Первая полоса ($v = 800 \text{ см}^{-1}$) соответствует симметричной моде растяжения в анионной структурной единице (SiO₄)^{4–} [39]. Вторая полоса с максимумом на $v = 1000 \text{ см}^{-1}$ является суперпозицией двух полос: полосы, соответствующей моде растяжения связи Si–NBO в структурной единице Q³ и полосы, соответствующей колебательным модам связи Si–BO в не



Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот $300-550 \text{ см}^{-1}$. Дозы облучения *D* в мКл/см²: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15 (*a*), дозы облучения *D* в мКл/см²: 5 - 30, 6 - 40, 7 - 60, 8 - 80 (*б*). Пунктирные линии – спектральное положение полос, анализируемых ниже.

полностью полимеризованных структурных единицах Q^3 и Q^2 [38–40]. Третья полоса с максимумом на v = 1075 см⁻¹ связана с модой растяжения связи Si–NBO в структурной единице Q^3 [39].

На рис. 5 показано влияние дозы электронного облучения на интенсивности данных полос в максимумах. Из рисунка видно, что увеличение дозы облучения от 0 до 10 мКл/см² приводит к значительному увеличению интенсивности полос. Дальней-



Рис. 3. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на v = 465 (*1*) и 420 см⁻¹ (*2*).

шее увеличение дозы сопровождается уменьшением интенсивности для всех трех полос. Амплитуды полос для $D = 80 \text{ мKn/cm}^2$ меньше, чем амплитуды аналогичных полос в образце до электронного облучения.

Для сравнения, образец кристаллического α -кварца также был облучен электронами в таких же условиях, как и кварцевое стекло. На рис. 6 показано влияние дозы электронного облучения на интенсивность полосы на v = 465 см⁻¹ (см. также рис. 1*a*, кривая *3*). Из рисунка видно, что электронное облучение кристаллического кварца приводит к монотонному уменьшению интенсивности полосы при увеличении дозы облучения. Наиболее существенные изменения амплитуды полосы происходят для $D < 20 \text{ мКл/см}^2$. Влияние электронного облучения на интенсивность полос, связанных с дефектами кристаллической решетки, в интервале частот 700–1100 см⁻¹ (см. рис. 1, кривая *3*) незначительно и не превышает погрешности измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что структурные изменения происходят в стекле не только в течение электронного облучения, но и после его завершения. Это связано с тем, что некоторые радиационные дефекты, возникшие при электронном облучении, нестабильны [43] и в стекле после электронного облучения могут продолжаться процессы с их участием. Рассмотрим основные процессы, которые могут вызывать структурные изменения при электронном облучении конкретно в кварцевом стекле. Численное моделирование показало, что максимум энергетических потерь для электронов с энергией E = 50 кэВ находится на глубине 25–30 мкм под поверхностью стекла. Таким образом, основные процессы во время и после электронного облучения локализованы в приповерхностном слое стекла указанной толщины. Как было отмечено во "Введении" основными процессами, происходящими при электронном облучении в наших условиях, являются разрыв химических связей сетки стекла и полевая миграция положительных подвижных ионов в область отрицательного заряда, сформированную термализованными электронами. Компоненты кварцевого стекла, Si и O в ионном состоянии, имеют крайне низкую подвижность в стекле при комнатной температуре, поэтому вероятность их пространственного перераспределения во время электронного облучения очень мала. Таким образом, основным процессом, приводящим к измене-



Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 700–1300 см⁻¹. Дозы облучения *D* в мКл/см²: I - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15. На вставке – кривая *I* (*a*). Дозы облучения *D* в мКл/см²: 5 - 30, 6 - 40, 7 - 60, 8 - 80 (*b*). Пунктирные линии – спектральное положение полос, анализируемых ниже.

нию структуры стекла при электронном облучении, является разрыв химических связей сетки стекла электронами. Известно, что энергия связи Si–O примерно равна 8 эВ. Поэтому электроны с такой или большей энергией могут разрывать химические связи в силоксановых кольцах, тем самым уменьшая их концентрацию. Это подтверждается уменьшением при $D \le 5$ мКл/см² интенсивности полос на v = 420 и 465 см⁻¹, которые связаны с колебаниями связи Si–O–Si в силоксановых кольцах (см. рис. 3). В то же время, для $D \le 10$ мКл/см² концентрация дефектов сетки стекла, таких как Q², Q³ и (SiO₄)^{4–}, увеличивается (см. рис. 5).



Puc. 5. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на v = 800 (*1*), 1000 (*2*) и 1075 см⁻¹ (*3*).



Рис. 6. Влияние дозы облучения на интенсивность полосы на v = 465 см⁻¹ для кристаллического α -кварца.

Для малых доз облучения концентрация образующихся радиационных дефектов мала и они расположены далеко друг от друга. Восстановление разрушенных силоксановых колец маловероятно. Из рис. 3 и 5 следует, что при увеличении дозы облучения концентрация силоксановых колец начинает расти, а концентрация дефектов уменьшается. Чем больше доза облучения, тем выше концентрация радиационных дефектов. Это упрощает восстановление силоксановых колец после электронного облучения, тем самым восстанавливая сетку стекла. Когда доза облучения превышает 40 мКл/см² наблюдается уменьшение интенсивности полос на 420 и 465 см⁻¹. Это можно объяснить разрушением структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 , что делает восстановление силоксановых.



Рис. 7. Фотография поверхности кварцевого стекла вблизи облученной зоны после химического травления. Масштаб — 1 мм.

Сильные структурные изменения в кварцевом стекле при больших дозах электронного облучения подтверждаются изменением скорости химического травления стекла в облученной зоне. На рис. 7 показана фотография поверхности кварцевого стекла вблизи облученной зоны, сделанная с помощью оптического микроскопа. Доза электронного облучения, в данном случае, была равна $D = 80 \text{ мKn/cm}^2$, химическое травление проводили в водном растворе HF (10%) в течение 3 ч. Из рисунка видно, что после травления в облученной зоне формируется ямка. Скорость травления в облученной зоне увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с необлученным стеклом.

Как видно из рис. 2 и 4, электронное облучение сопровождается сдвигом некоторых полос в спектрах комбинационного рассеяния, как в спектральной области колебаний силоксановых колец, так и в спектральной области колебаний связей в дефектах сетки стекла. В первом случае причиной этого могут быть изменения числа элементов в силоксановых кольцах, которые восстановились после электронного облучения, в сравнении с исходным стеклом. А изменение размера силоксанового кольца приводит к изменению длины связи Si–O. Другой причиной может быть образование в восстановленных силоксановых кольцах структурных единиц вида Si–O–O–Si, которые могут быть результатом соединения двух NBO. Во втором случае, при высокой концентрации радиационных дефектов может иметь место взаимодействие между ними. Это может влиять на длину химической связи в дефектах стекла, таких как Q^2 и Q^3 .

Влияние дозы электронного облучения на интенсивность полосы комбинационного рассеяния на $v = 465 \text{ см}^{-1}$ для кристаллического кварца существенно отличается от аналогичной зависимости, полученной для кварцевого стекла: интенсивность полосы Полученные результаты можно сравнить с результатами, описанными в [35], где кварцевое стекло облучали электронами с энергией 2.5 МэВ, после чего проводили исследование стекла методами рамановской спектроскопии. В этой работе наблюдались очень слабые структурные изменения в стекле после электронного облучения. По-видимому, электроны высоких энергий слабо взаимодействуют со стеклом и проходят сквозь него с малыми энергетическими потерями. В то же время, электроны с энергией 50 кэВ теряют всю свою энергию в слое стекла толщиной 25–30 мкм, и бо́льшая часть этой энергии расходуется на разрыв химических связей. Электронный луч с относительно малой энергией электронов является перспективным для локальной модификации свойств оптических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты показали, что для энергии электронов E = 50 кэВ имеют место три характерных интервала доз облучения, которые приводят к различным структурным изменениям в кварцевом стекле. В первом интервале, для доз облучения менее 10 мКл/см², происходит необратимое разрушение силоксановых колец, образующих сетку стекла. Во втором интервале, для доз 10–40 мКл/см², происходит восстановление силоксановых колец после электронного облучения, вызванное высокой концентрацией радиационных дефектов, таких как Q² и Q³. В третьем интервале, для доз бо́льших 40 мКл/см², восстановления силоксановых колец не наблюдается. Это связано с разрушением электронами структурных единиц Q², Q³ и Q⁴, которые являются основой для построения силоксановых колец. Влияние дозы электронного облучения на структуру кристаллического кварца существенно отличается от влияния дозы облучения на структуру кварцевого стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jianga N., Qui J., Spence J.C.H. Precipitation of Ge nanoparticles from GeO₂ glasses in transmission electron microscope // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 143112.
- Jianga N., Wu B., Qiu J., Spence J.C.H. Precipitation of nanocrystals in glasses by electron irradiation: an alternative path to form glass ceramics? // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 161909.
- Игнатьев А.А., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвиров О.А., Sidorov А.І., Соловьев А.П., Усов О.А. Формирование наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 5. С. 75–80.
- Подсвиров О.А., Sidorov A.I., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1776–1779.
- Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. The formation of sodium nanoparticles in alkali-silicate glass under the action of the electron beam and thermal treatments // Plasmonics. 2016. V. 11. P. 241–246.
- 6. Bochkareva E.S., Sidorov A.I., Yurina U.V., Podsvirov O.A. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2017. V. 403. P. 1–6.
- 7. *Ilina E.A., Sidorov A.I., Yurina U.V., Podsvirov O.A.* Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2017. V. 412. P. 28–33.

- Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A., Omelkov S.I., Kirm M. Effect of an electron beam irradiation on optical and luminescence properties of LiBaAlF₆ single crystals // Opt. Mater. 2017. V. 69. P. 344– 351.
- 9. Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Bodnarchuk Y.V., Shandarov S.M., Borodin M.V., Lavrov S.D., Liu H., Chen F. Microdomain patterns recorded by an electron beam in He-implanted optical waveguides on X-cut LiNbO₃ crystals // J. Lightwave Techn. 2015. V. 33. P. 4761–4766.
- Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 11. С. 96–100.
- 11. Kazansky P.G., Kamal A., Russell P.S.J. High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation // Opt. Lett. 1993. V. 18. P. 693–695.
- Брунов В.С., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Формирование тонких пленок и наночастиц серебра под и на поверхности серебросодержащих стекол при электронном облучении// ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 8. С. 112–117.
- Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Golubok A.O., Nikonorov N.V., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale // J. Micro/Nanolith. 2016. V. 15. P. 013502.
- 14. Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécort C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 114110.
- Gedeon O., Zemek J., Jurek K. Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. P. 1169–1171.
- 16. Fuhrmann S., Schumacher D., Herbst J., Wondraczek L. Irradiation induced particle formation in Ag-doped sulfophosphate glass // J. Non-Cryst. Sol. 2014. V. 401. P. 82–86.
- Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoßer R., Pacchioni G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 135701.
- Murashov A.A., Sidorov A.I., Stolyarchuk M.V., Boiko M.E. Effect of X-ray irradiation and thermal treatment on luminescent properties of barium-phosphate glasses, doped with silver and copper // J. Non-Cryst. Sol. 2017. V. 477. P. 1–6.
- Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 36–40.
- De Lamaestre R.E., Béa H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 205431.
- Schreurs J.W. Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glasses // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 818–830.
- Sheng J., Kadono K., Yazawa T. Easily recyclable coloured glass by x-ray irradiation induced coloration // Phys. and Chem. of Glasses – Europ. J. Glass Sci. and Technol. B. 2002. V. 43. P. 2594– 2601.
- Sheng J., Kadono K., Yazawa T. X-ray irradiation on the soda-lime container glass // Appl. Radiation and Isotopes. 2002. V. 56. P. 621–625.
- Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical studies in X-irradiated high purity sodium silicate glasses // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1759–1772.
- Wu Y.J., Yang X., Zhang J. UV-laser irradiation on the soda-lime silicate glass // Intern. J. Hydrogen Energ. 2009. V. 34. P. 1123–1125.
- Suszynska M., Macalik B. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda–lime silicate glasses // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2001. V. 179. P. 383–388.
- Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // J. Non-Cryst. Sol. 1998. V. 239. P. 16–48.
- Tsai H.-S., Chao D.-S., Wu Y.-H., He Y.-T., Chueh Y.-L., Liang J.H. Spectroscopic investigation of gamma radiation-induced coloration in silicate glass for nuclear applications // J. Nucl. Mater. 2014. V. 453. P. 233–238.
- 29. *Xinjie F., Lixin S., Jiacheng L.* Radiation induced color centers in cerium-doped and cerium-free multicomponent silicate glasses // J. Rare Earths. 2014. V. 32. P. 1037–1042.
- Dmitryuk A.V., Paramzina S.E., Perminov A.S., Solov'eva N.D., Timofeeva N.T. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1996. V. 202. P. 173–177.
- Hirao K., Qio J., Shimizugawa Y. Photostimulable luminescence glasses as a novel material for optical memory // Jap. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 2259–2264.
- 32. Poirier G., Nalin M., Cescato L., Messaddeq Y., Ribeiro S. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 161101.
- Сидоров А.И., Игнатьев А.И., Дубровин В.Д., Никоноров Н.В. Влияние рентгеновского и УФ лазерного облучения на оптические свойства щелочносиликатных стекол // Опт. Спектроск. 2019. Т. 127. С. 454–459.

- 34. *Sidorov A.I., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., Nemilov S.V.* The effect of UV irradiation and thermal treatments on structural properties of silver-containing photo-thermo-refractive glasses: studies by Raman spectroscopy // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109422.
- 35. Boizot B., Agnello S., Reynard B., Boscaino R., Petite G. Raman spectroscopy study of β-irradiated silica glass // J. Non-Cryst. Sol. 2003. V. 325. P. 22–28.
- Mc Intosh C., Touluse J., Tick P. The Boson peak in alkali silicate glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1997. V. 222. P. 335–341.
- Hehlen B., Courtens E., Vacher R., Yamanaka A., Kataoka M., Inoue K. Hyper-Raman scattering observation of the Boson peak in vitreous silica // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5355–5358.
- Pacchioni G., Skuja L., Griscom D.L. Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology. NATO Science Series II. V. 2. Dordrecht: Kluwer, 2000. 624 p.
- Quaranta A., Rahman A., Mariotto G., Maurizio C., Trave E., Gonella F., Cattaruzza E., Gibaudo E., Broquin J.E. Spectroscopic investigation of structural rearrangements in silver ion-exchanged silicate glasses // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 3757–3764.
- Osipov A., Osipova L., Zainullina R. Raman spectroscopy and statistical analysis of the silicate species and group connectivity in cesium silicate glass forming system // Int. J. Spectrosc. 2015. V. 2015. P. 572840.
- Furukawa T., Fox K.E., White W.B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3226–3237.
- 42. *Kingma K.J., Hemley R.J.* Raman spectroscopic studies of microcrystalline silica // Amer. Mineralogist. 1994. V. 79. P. 269–273.
- 43. De Lamaestre R. E., Béa H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 205431.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВИСМУТА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА As₂Se₃

© 2021 г. Е.В.Школьников*

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: eshkolnikov@yandex.ru

> Поступила в редакцию 27.08.2020 г. После доработки 04.10.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Выполнен сравнительный анализ кинетики массовой объемной кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ (x = 0, 0.01 u 0.05) в интервале температур $210-260^{\circ}C$ по данным измерения плотности с использованием обобщенного уравнения Колмогорова—Аврами, результатов фазового и дифференциально-термического анализов. Исследованы кинетика поверхностной кристаллизации стекла As_2Se_3 с 0.4 ат. % Ві при 270 и $310^{\circ}C$, параметры удельной электропроводности и микротвердость закаленных полупроводниковых ситаллов на различных этапах термообработки.

Ключевые слова: поверхностная и объемная изотермическая кристаллизация стекол, обобщенное уравнение Колмогорова—Аврами, кинетические параметры массовой объемной кристаллизации, зарождение и рост кристаллов **DOI:** 10.31857/S0132665121020128

введение

При термообработке значительно выше температуры стеклования T_g (174 ± 2°C) чистое монолитное стекло As₂Se₃ кристаллизуется преимущественно с поверхности [1, 2]. Монолитные стекла As₂Se₃, легированные 5–10 ат. % Sn [3], 1–5 ат. % Pb [4] или 2 ат. % Bi [5], при термообработке в оптимальных условиях кристаллизуются не с поверхности, а равномерно по всему объему. Добавки висмута до 3.7 ат. % понижают температуру кристаллизации халькогенидных стекол [6]. Влияние малых добавок висмута на характер и кинетические параметры кристаллизации стекла As₂Se₃ изучено недостаточно.

Цель работы — анализ кинетики и механизма массовой изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ (x = 0.01 и 0.05) в интервале температур 210—310°C с использованием данных [5] и дополнительного экспериментального исследования кристаллизации стекла As_2Se_3 , легированного висмутом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ и $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$, называемых далее стеклами соответственно I и II, проводили методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ с общей массой 7 г в интервале 700–900°С с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами в воздухе от 700°С. Стеклообразное состояние и однородность закаленных сплавов подтверждали раковистый излом, рентгеноаморфность, отсутствие микрокристаллических и других включений при просмотре шлифов в инфракрасном микроскопе МИК-1 или металлографическом микроскопе МИМ-8. Концентрацию висмута в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа.

Определение средней скорости линейного изотермического роста кристаллов в интервале 270–310°С выполняли с погрешностью $\pm 5-10\%$, измеряя с помощью микроскопа толщину поверхностного закристаллизованного слоя в 5–7 точках по периметру скола полированных пластин после термообработки в бюксах с силиконовым маслом.

Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол исследовали в форме шлифованных дисков в бюксах или ампулах. Для исключения влияния поверхностной кристаллизации на измеряемые свойства стекла I с 0.4 ат. % Ві проводили механическое удаление закристаллизованного слоя.

Микротвердость *H* измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г, эффективную плотность *d* кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, рентгенофазовый анализ (РФА) — на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием Си K_{α} -излучения. Измерение удельной электропроводности σ полупроводниковых сплавов выполняли в изотермических условиях в интервале 20–100 или 20–200°С с помощью моста постоянного тока Р4060, при сопротивлениях менее 10³ Ом потенциометрическим зондовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор температурного интервала кристаллизации стекол проводили с учетом результатов ДТА, представленных для стекол $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ ($T_g = 172 \pm 2^{\circ}C$) и $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ ($T_g = 175 \pm 2^{\circ}C$) на рис. 1. На кривых ДТА (при нагревании) измельченных стекол со скоростью 2–11°C/мин наблюдается экзотермический эффект кристаллизации при 270–350°C и эндотермический эффект плавления основной термодинамически стабильной фазы α -As₂Se₃ при 370–375°C. Кривая ДТА стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ отличается появлением слабого экзотермического эффекта кристаллизации при 250 \pm 5°C (рис. 1). Согласно данным РФА стеклокристаллических материалов $AsSe_{1.5}Bi_x$ ($x \le 0.1$), первичной кристаллической фазой является Bi_2Se_3 (температура плавления ~708°C) с ромбоэдрической слоистой структурой типа тетрадимита [7]. Взаимная растворимость As_2Se_3 и Bi_2Se_3 в кристаллическом состоянии не превышает 1 мол. % [5].

Предварительное исследование изотермической кристаллизации показало, что добавка 0.4 ат. % Ві к стеклу As_2Se_3 стимулирует поверхностную кристаллизацию, которая происходит быстрее объемного превращения и затрудняет его исследование. Проведены были исследования кинетики поверхностной изотермической кристаллизации стекла I при 270 и 310°C. Изотермическая кристаллизация монолитного стекла II с добавкой 2 ат. % Ві происходит равномерно по всему объему в температурном интервале 210–260°C.

Кинетика поверхностной кристаллизации стекол на основе As₂Se₃. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости толщины *l* поверхностного закристаллизованного слоя чистого и легированного 0.4 ат. % Ві стекла As₂Se₃ от времени термообработки т при 270°С. После индукционного периода $\tau_{инд}$ наблюдали прямолинейные зависимости *l*(τ), указывающие на кинетический контроль скорости роста поверхностного кристаллического слоя в стеклах. Первичное зарождение кристаллов происходило, по-видимому, гетерогенно на дефектах полированной поверхности [8] и в настоящей работе не исследовалось. В табл. 1 приведены значения $\tau_{инд}$ и средней скорости линейного изотер-



Рис. 1. Термограммы кристаллизации и плавления стеклопорошков $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ (*1*, *1*') и $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ (*2*, *2*') при скорости нагревания соответственно 5.0 и $4.4^{\circ}C$ /мин.



Рис. 2. Изменение толщины поверхностного кристаллического слоя от времени термообработки при 270°C в стеклах: $As_2Se_3(I)$, $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}(2)$.

мического роста u_3 закристаллизованного слоя, определенные из экспериментальных зависимостей $l(\tau)$ для стекол на основе As₂Se₃

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что добавление 0.4 ат. % висмута в 2–3 раза уменьшает индукционный период $\tau_{инд}$ и примерно в 2 раза увеличивает скорость u_3 изотермической поверхностной кристаллизации стекла. С использованием температурных зависимо-

Стекло	$t + 1^{\circ}C$	τ_{μ}	нд	u _э	<i>u</i> _T [1]	
Cickio	1 = 1 0	Ч	с	СМ	1/c	
As ₂ Se ₃	270	5.0	1.8×10^{4}	$\begin{array}{c} 1.4 \times 10^{-6} \\ 1.2 \times 10^{-6} \ [9] \end{array}$	8.2×10^{-7}	
	310	0.5	1.8×10^{3}	1.4×10^{-5} 1.1×10^{-5} [9]	1.2×10^{-5}	
As _{2.1} Se ₃	270	7.0	2.5×10^{4}	1.0×10^{-6}	7×10^{-7}	
As ₂ Se ₃ Bi _{0.02}	270	1.7	6.1×10^{3}	3.8×10^{-6}	—	
	310	0.25	9.0×10^2	1.8×10^{-5}	—	

Таблица 1. Влияние температуры, избытка мышьяка и добавки висмута на индукционный период и скорость *и* линейного изотермического роста кристаллов в стекле As₂Se₃*

*и_Э – экспериментальные данные Э.Ю. Бессоновой и из работы [9], и_Т – теоретический расчет автора [1].

№ этапа	Время, Ч	<i>H</i> ±3, кг/мм ²	-lgσ _{20°C} (Ом ⁻¹	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$ cm ⁻¹)	$E_{\sigma} \pm 0.03,$ $\Im B$	$d \pm 0.003,$ Γ/cM^3	P_d , % As ₂ Se ₃	Фазовый состав по данным РФА
1	0	140	12.1	3.0	1.76	4.644		Аморфная фаза
2	17	141	12.1	3.2	1.78	4.650		Ві ₂ Se ₃ и аморфная
3	40	141	12.2	3.1	1.77	4.654	0	фаза
							(As_2Se_3)	
4	50	140	12.2	2.6	1.72	4.663	5	Bi_2Se_3 , As_2Se_3
5	70	118	12.3	2.4	1.71	4.703	27	и аморфная фаза
6	82	91	12.3	2.6	1.74	4.743	51	
7	106	80	12.4	3.2	1.82	4.787	75	
8	131	66	12.6	3.1	1.85	4.830	99	
9	171	64	12.9	3.2	1.88	4.832	100	
							(As_2Se_3)	
10	190	65	13.2	3.3	1.92	4.831		

Таблица 2. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ при 240°C

стей $\ln \tau_{\text{инд}}(T^{-1})$ и $\ln u_3(T^{-1})$ найдены экспериментальные энергии активации 128 ± 9 и 103 ± 8 кДж/моль соответственно процессов зарождения и роста кристаллов основной фазы As₂Se₃ в стекле I. Исключив аналогично [1] влияние термодинамического фактора 1 – exp($\Delta G/RT$) на скорость линейного роста кристаллов, получили для легирован-

ного висмутом стекла I энтальпию активации роста кристаллов фазы $As_2Se_3 \Delta H_a^{"} = 122 \pm 9$ кДж/моль, существенно меньшую, чем в чистом стекле стехиометрического состава As_2Se_3 (153 ± 4 кДж/моль).

Кинетика и механизм объемной изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ (x = 0.01, 0.05). Кинетическое исследование объемной изотермической кристаллизации стекол I (0.4 ат. % Bi, 5 образцов) и II (2 ат. % Bi, 10 образцов разных плавок) проводили в низкотемпературном интервале 210–260°С, в котором ожидали согласно [10] повышенную скорость объемного зарождения кристаллов. Характерные экспериментальные данные приведены в табл. 2–4 и на рис. 3–5.

Изотермическая кристаллизация образцов стекла II происходила с выделением фазы Bi₂Se₃ на первой и основной фазы α-As₂Se₃ на второй ступени. К этому заключе-



Рис. 3. Измеренные при 20°C плотность d и микротвердость H объемно кристаллизующегося стекла AsSe_{1.5}Bi _{0.05} в зависимости от времени термообработки при 210 (1), 225°C (2) (a); 240 (3), 260°C (4) (б). Образцы разных плавок обозначены различными точками.

№ этапа	Время,	$H \pm 3$,	$-\lg \sigma_{20^\circ C}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_{\sigma} \pm 0.03$,	$d \pm 0.002$,	$P_{d}, \%$	Фазовый состав по ланным РФА
Stand	1	кі/мм	(Ом ⁻¹	cm^{-1})	30	1/CM		no guilliblin 1 471
1	0	140	11.5	3.2	1.73	4.775		Аморфная фаза
2	13	139	11.4	3.4	1.74	4.775	0	
3	37	141	11.5	3.0	1.71	4.789	29	Bi ₂ Se ₃
4	50	139	11.5	3.1	1.70	4.807	66	и аморфная фаза
5	58	131	11.4	2.7	1.66	4.817	88	
6	60	130	11.5	2.5	1.65	4.823	100(Bi ₂ Se ₃)	
7	62	130	11.5	2.2	1.62	4.823		Bi ₂ Se ₃ , As ₂ Se ₃
8	70	126	11.4	2.3	1.63	4.832	6	и аморфная фаза
9	76	121	10.9	0.1	1.29	4.844	13	
10	90	116	10.1	-1.7	0.99	4.879	34	
				3.8*	1.84*			
11	95	111	9.8	-2.4	0.88	4.893	43	
				3.7*	1.81*			
12	105	97	9.4	-2.5	0.73	4.922	61	
13	161	85	9.3	2.0	1.46	4.985	99	
14	175	83	10.2	1.4	1.40	4.986	$100(As_2Se_3)$	
				4.5*	1.93*			
15	210	80	11.5	1.5	1.53	4.948		
				4.8*	2.03*			

Таблица 3. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ при 210°C

* В интервале 100-200°С.

Таблица 4. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ при 260°C

Nº	Время,	$H\pm 3,$	$-\lg\sigma_{20^\circ C}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_{\sigma} \pm 0.03$,	$d \pm 0.002$,	P.4. %	Фазовый состав
этапа	Ч	KΓ/MM ²	(Ом ⁻¹	см ⁻¹)	эВ	г/см3	u ³ ···	по данным РФА
1	0	144	11.6	3.4	1.77	4.767	~0	Аморфная фаза
2	0.5	125	10.5	1.7	1.44	4.774	15	Bi ₂ Se ₃
3	1.0	116	6.5	-1.4	0.60	4.795	58	и аморфная фаза
4	1.7	112	5.0	-0.7	0.51	4.815	100(Bi ₂ Se ₃)	
5	2.0	110	4.5	-0.3	0.49	4.816		Bi ₂ Se ₃ , As ₂ Se ₃ и
				2.2*	0.88*			аморфная фаза
6	2.6	103	4.2	-0.6	0.42	4.822	6	
7	3.5	95	3.4	-1.5	0.21	4.853	29	
8	5.0	77	3.3	-1.9	0.17	4.888	56	
9	6.3	71	3.2	-2.0	0.14	4.923	83	
10	7.5	65	2.8	-1.8	0.12	4.938	95	
11	12	62	3.2	-19	0.13	4.945	100(As ₂ Se ₃)	
12	17	61	3.1	-2.3	0.10	4.928		
				1.2*	0.4*			

* В интервале 100-200°С.



Рис. 4. Штрих-рентгенограммы поликристаллических порошков Bi_2Se_3 (*I*), As_2Se_3 (*2*) и стеклокристаллических материалов $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ после термообработки: 171 ч при 240°C (*3*), $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ после термообработки при 210°C 62 ч (*4*) и 175 ч (*5*). Излучение CuK_{α} . На штрих-рентгенограммах *3*–*5* линии фазы Bi_2Se_3 отмечены черными кружками, остальные линии принадлежат фазе As_2Se_3 .

нию привели результаты РФА поликристаллических порошков Bi_2Se_3 и As_2Se_3 , полученных измельчением стехиометрических сплавов после их длительной вакуумной кристаллизации соответственно при 500 и 350°С, и стеклокристаллических материалов на различных этапах термообработки (рис. 4, межплоскостные расстояния *d*(hkl) интенсивных рефлексов для ромбоэдрической модификации Bi_2Se_3 равны 3.54, 3.03, 2.23, 2.06, 1.89, 1.70 Å; для моноклинной α-модификации As_2Se_3 соответственно 4.98, 2.88, 2.84, 1.80, 1.78, 1.72 Å).

При кристаллизации стекла I с низким содержанием висмута наблюдали три наиболее интенсивных рентгеновских рефлекса фазы Bi_2Se_3 (рис. 4, штрих-рентгенограммы 1 и 3). Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения с увеличением до 2000*х* указывали на однородность стеклокристаллических материалов (ситаллов) состава II и высокую дисперсность кристаллических фаз.

По данным микроскопии и РФА при низкотемпературной кристаллизации стекла с 2 ат. % Ві наблюдали индукционный период $\tau_{инд}$ (13 ± 2 ч при 210° С), в котором практически не изменялись микротвердость, плотность и параметры удельной электропроводности E_{σ} , σ_0 и $-\lg\sigma_{20^{\circ}C}$ (табл. 3) в выражении $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{\sigma}/2kT)$ для собственной проводимости полупроводников. При последующем выделении первичной фазы Bi_2Se_3 с более высокой плотностью (7.66 г/см³) постепенно возрастала эффективная плотность (в итоге на 1.0%) закаленных стеклокристаллических материалов без существенного изменения микротвердости (табл. 3, этапы 3–7) и параметров удельной электропроводности (рис. 5, кривые 1, 4 и 7).

Селенид висмута — широко используемый термоэлектрик и перспективный топологический изолятор с проводящей поверхностью, имеет переменный состав Bi_{2+x}Se₃ с узкой областью гомогенности ($x \le 0.04$). Идеальный стехиометрический монокристалл Bi₂Se₃ в объеме является полупроводником с запрещенной зоной ~0.35 эВ. Вакансии селена в реальных кристаллах низкоомного селенида висмута *n*-типа действуют как доноры электронов [11].

Из-за малого содержания фазы Bi_2Se_3 характер изменения плотности и микротвердости (рис. 3) определяется расстекловыванием (devitrification) вторичной основной фазы As_2Se_3 . Выделение кристаллической фазы As_2Se_3 постепенно повышало эффективную плотность (в итоге на 3.4%) и значительно понижало микротвердость легированных 2 ат. % Ві стеклокристаллических материалов, как и при кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 . Однако химическая стойкость ситаллов на основе селенидов висмута и мышьяка [12] не зависит от степени кристаллизации и в 3–4 раза выше, чем полностью закристаллизованного стекла As_2Se_3 .

На первой и второй ступенях низкотемпературной изотермической кристаллизации эффективная плотность закаленных ситаллов возрастала, приближаясь к предельным значениям (табл. 2–3). При увеличении времени или температуры термообработки происходили вторичные процессы агрегации и срастания кристалликов с понижением дисперсности и эффективной плотности материалов (рис. 3, кривые 2–4, табл. 4).

Определение степени завершенности кристаллизации α_d выполняли согласно выражению

$$\alpha_d = (d_{\tau} - d_0) / (d_{\infty} - d_0), \tag{1}$$

где d_0 , d_{τ} и d_{∞} – плотность материала соответственно в исходном состоянии, на этапе термообработки τ и в конце расстекловывания исследуемой фазы. В табл. 2–4 приведены результаты определения процента кристаллизации $P_d = 100\alpha_d$ для фаз Bi₂Se₃ и As₂Se₃.

Изотермы $\alpha_d(\tau)$ в виде *S*-образных кривых с перегибом анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного нами ранее [3] на ступенчатые изотермические фазовые превращения в следующем виде

$$\alpha_i = 1 - \exp\left(-k_i \tau_{\text{KHH}}^{\eta_i}\right),\tag{2}$$

где α_i — степень завершенности процесса кристаллизации анализируемой *i*-фазы; n_i , k_i — соответственно кинетический параметр и константа валовой скорости кристаллизации *i*-фазы; $\tau_{\text{кин}}$ — кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки τ и индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ кристаллизации *i*-фазы.

При двойном логарифмировании уравнения (2) получаем выражение

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg(k/2.3) + n\lg\tau_{_{\rm KHH}},\tag{3}$$



Рис. 5. Параметры удельной электропроводности в зависимости от времени объемной изотермической кристаллизации стекла AsSe_{1.5}Bi_{0.05} при 210 (*1*, *4*, *7*), 240 (*2*, *5*, *8*) и 260°С (*3*, *6*, *9*). Участки кривых *1** и *4** относятся к измерениям электропроводности в интервале 100–200°С, все остальные кривые – к измерениям в интервале 20–100°С. Образцы разных плавок обозначены различными точками.

которому соответствует прямая линия в координатах $lg[-lg(1 - \alpha)] = f(lg\tau_{кин})$. По таким изотермам (см. рис. 6) методом наименьших квадратов определены с надежностью 95% средние кинетические параметры *n* и -lgk для выделения основной кристаллической фазы As₂Se₃ в стеклах I и II (табл. 5). Полученные значения кинетического параметра *n* свидетельствуют о преимущественно гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов As₂Se₃ в исследуемых стеклах I и II. По данным оптической и электронной микроскопии [2] морфология роста в виде пластинок (plate-like) характерна для монокристаллов As₂Se₃ и растущих индивидуальных кристаллов в стекле As₂Se₃.

Для первой ступени кристаллизации (фаза Bi_2Se_3 в стекле II, табл. 3) оценка кинетических параметров *n* и lg*k* дает значения 2.85 \pm 0.15 и -15.0 ± 0.8 . Согласно теорети-


Рис. 6. Изотермы объемной кристаллизации вторичной основной фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ при 210 (1), 225 (2), 240 (3) и 260°С (4). Образцы разных плавок обозначены различными точками, $\alpha' = 1 - \alpha$.

ческой модели [13] эти результаты свидетельствуют о двумерном линейном росте гомогенно образующихся и уже имевшихся ~15% готовых зародышей первичной фазы Bi₂Se₃ в образцах стекла II при достижения заданной температуры кристаллизации (210°C).

По данным [14] для анизотропных монокристаллов Bi_2Se_3 характерна двумерная слоистая структура в форме механически разделяющихся листов. Смежные слои связаны слабыми силами Ван дер Ваальса. По нашему мнению, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц $BiSe_{3/2}$ в стекле II обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение кристаллов Bi_2Se_3 , в которых атомы Bi образуют характерные для структуры селенида висмута три прочные короткие и три более слабые и длинные ионно-ковалентные связи Bi–Se.

Стекло	$AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$	AsSe _{1.5} Bi _{0.05}					
$t \pm 1^{\circ}\mathrm{C}$	240	210	225	240	260		
n	2.05 ± 0.10	2.05 ± 0.06	2.03 ± 0.03	1.98 ± 0.05	2.03 ± 0.04		
$-\lg k \pm 0.4$	11.10	10.78	9.75	8.72	8.12		
$-n^{-1}\lg k$	5.43	5.26	4.82	4.40	4.00		
$\lg \tau_{_{\rm HHJ}} \pm 0.09$	5.16	5.01	4.47	4.02	3.56		
$\lg\tau_{0.5,\rm Kuh}\pm0.09$	5.35	5.18	4.72	4.32	3.92		

Таблица 5. Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации фазы As_2Se_3 из стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$

Изотермическое выделение первичной фазы Bi_2Se_3 в стекле с 2 ат. % Ві ускоряет кристаллизацию основной фазы As_2Se_3 , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла As_2Se_3 [1] примерно в 4 раза скрытый период образования фазы As_2Se_3 и в 13 раз кинетический период полупревращения $\tau_{0.5, \text{ кин}}$ (табл. 5). Возможно, это связано с высокой дисперсностью первичной фазы Bi_2Se_3 , заметным сходством слоистых структур, близостью коэффициентов линейного термического расширения ~ 1.9×10^{-5} и 2.2×10^{-5} K⁻¹ кристаллов соответственно Bi_2Se_3 [14] и As_2Se_3 [2]. Изотермическая кристаллизация в стекле II тонкодисперсной первичной фазы As_2Se_3 с уменьшением

термодинамического ΔG^* или кинетического барьера зарождения $\Delta G'_a$ по сравнению с чистым стеклом As₂Se₃.

Оценим изменение концентрации центров кристаллизации при легировании стекла As_2Se_3 2 ат. % Ві. В соответствии с найденными значениями кинетического параметра *n* (табл. 5) в уравнении (2) при гетерогенном объемном зарождении и двумерном росте кристаллов As_2Se_3 константа валовой скорости кристаллизации описывается формулой [3]

$$k = \pi l N u^2, \tag{4}$$

где l — толщина растущей пластинки кристалла (~10⁻⁷ см для As₂Se₃), N — объемная концентрация готовых центров кристаллизации.

Оценка концентрации готовых центров N по формуле (4) с использованием данных k (табл. 5) дает значения ~4 × 10⁸ и 4 × 10¹⁰ см⁻³ для объемной гетерогенной кристаллизации фазы As₂Se₃ на второй ступени при 240°C соответственно в стеклах I и II (при допущении постоянства в этих стеклах величины $u = (3.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ см с⁻¹, согласно данным измерения в стекле As₂Se₃ при 240°C [2]). Для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла As₂Se₃ при 240°C наша оценка [4] концентрации центров N дает ~2 × 10⁸ см⁻³, а по скорости гомогенного зарождения и индукционному периоду на три порядка меньше. Таким образом, можно пренебречь вкладом гомогенного зарождения (<0.02% при 240°C) кристаллов As₂Se₃ в концентрацию готовых центров N в формуле (4).

Анализируя известные формулы для скорости стационарной нуклеации применительно к пластинчатым кристаллам As_2Se_3 в стеклах $AsSe_{1.5}Bi_x$, можно показать, что при снижении термодинамического барьера зарождения кристаллов ΔG^* на 10–15% скорость гетерогенного зарождения на нанокристаллах Bi_2Se_3 превысит скорость гомогенного зарождения кристаллов As_2Se_3 на 2–3 порядка. Такое превышение вполне возможно, как установлено в работе [16] прямыми измерениями скорости стационарного зарождения кристаллов дисиликата лития на наночастицах Ag и в объеме чистого стекла $Li_2O \cdot 2SiO_2$.

Методом наименьших квадратов из зависимостей $n^{-1} \lg k (T^{-1})$ и $\lg \tau_{\text{инд}} (T^{-1})$ по данным табл. 5 определены эффективная энергия активации E_a (125 ± 6 кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы As₂Se₃ в стекле II в интервале температур 210–260°С и энтальпия активации E'_a зарождения ($\alpha \sim 0$) кристаллов этой фазы, равная 142 ± 6 кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины (170 ± 9 кДж/моль) [4] при кристаллизации чистого стекла As₂Se₃ (табл. 6).

Поскольку эффективная величина энергии активации E_a в изокинетической области температур (параметр *n* в уравнении (2) постоянен) равна $[E'_a + (n-1)E']/n$ согласно [3], то при известных величинах E_a и E'_a можно найти энергию активации линейно-

Степень кристаллизации о	Стекло As ₂ Se ₃ [4]	Стекло AsSe _{1.5} Bi _{0.05}			
Степень кристализации о	<i>Е</i> _а , кДж/моль				
~0	170 ± 9	142 ± 7			
0.25	144 ± 9	125 ± 6			
0.50	140 ± 7	119 ± 5			
0.75	143 ± 8	116 ± 6			
0.90	141 ± 8	114 ± 5			

Таблица 6. Эффективная энергия активации (E_a) объемной изотермической кристаллизации стекла As₂Se₃ и фазы As₂Se₃ из стекла AsSe_{1.5}Bi_{0.05} в интервале 210–260°C

го роста кристаллов $E_a^{"}$ (110 ± 7 кДж/моль для основной фазы As₂Se₃ в стекле II с 2 ат. % висмута). Полученная величина $E_a^{"}$ удовлетворительно согласуется со значениями энергии активации на этапах преимущественного роста ($\alpha > 0.5$) кристаллов As₂Se₃ в этом стекле (табл. 6), найденными методом сечения кинетических кривых (рис. 6, 7) при постоянных значениях степени кристаллизации α .

Процесс реконструктивной кристаллизации вторичной основной фазы As₂Se₃ в стекле II описывается интервалом значений энергии активации E_a (табл. 6) и создает возрастающее отклонение состава остаточной стеклофазы от стехиометрического соотношения мышьяка и селена в соединении As₂Se₃ при ступенчатых превращениях:

1.
$$AsSe_{1.5}Bi_{0.05}(c) = 0.025 Bi_2Se_3(\kappa) + AsSe_{1.43}(c),$$

2.
$$AsSe_{1.43}(c) = 0.5yAs_2Se_3(\kappa) + As_{1-y}Se_{1.43-1.5y}(c), y \le 0.71.$$

Влияние температуры и концентрации висмута на характер кристаллизации и параметры электропроводности стеклокристаллических сплавов AsSe $_{1.5}Bi_x$ ($x \le 0.05$)

При постепенном легировании стекла As_2Se_3 висмутом до 3.7 ат. % плотность повышается на 7.9%, микротвердость практически не изменяется, удельная электропроводность при 20°С постепенно повышается на 2 порядка, а энергия активации электропроводности E_{σ} уменьшается на 0.2 эВ [6].



Рис. 7. Влияние температуры на индукционный период (*1*) и время завершения кристаллизации фазы As₂Se₃ из стекла AsSe_{1.5}Bi_{0.05} на 25 (*2*), 50 (*3*), 75 (*4*) и 90% (*5*).

Увеличение концентрации висмута от 0.4 ат. % в стекле I до 2 ат. % в стекле II повышает кристаллизационную способность и изменяет характер массовой изотермической кристаллизации с поверхностно-объемной (табл. 1, 2) на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов (табл. 3, 4).

Характер изменения параметров электропроводности при изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ зависит в основном от концентрации Bi и температуры (рис. 5). Выделение первичной низкоомной фазы Bi_2Se_3 с малой объемной долей практически не изменяет параметры удельной электропроводности стекол I и II, кристаллизующихся соответственно при 240 и 210°C (табл. 2, 3).

На второй ступени кристаллизации выделяется основная фаза As_2Se_3 с низкой электропроводностью *p*-типа, и проводимость кристаллизующегося стекла I постепенно понижается на порядок (табл. 2, этапы 4–10). Энергия активации собственной электропроводности E_{σ} увеличивается при этом на 0.2 эВ, приближаясь к величине E_{σ} для полностью закристаллизованного стекла As_2Se_3 (1.95–2.0 эВ).

Расчет эффективной удельной электропроводности σ при 20°C по теоретической формуле для матричной двухфазной системы [17] с использованием объемных долей фаз (~0.01 для Bi₂Se₃ в кристаллизующемся стекле I с 0.4 ат. % Bi) и величин электропроводности непрерывной стеклофазы (1.6×10^{-13} Om⁻¹ cm⁻¹) или кристаллической фазы As₂Se₃ (3×10^{-14} Om⁻¹ cm⁻¹) и разобщенных невытянутых кристаллических микровключений Bi₂Se₃ (0.5 Om⁻¹ cm⁻¹) дает значения σ , близкие к экспериментальным (табл. 2, этапы 3 и 10).

На этапах выделения фазы Bi₂Se₃ при низкотемпературной(210 и 225°C) кристаллизации параметры электропроводности ситаллов II с 2 ат. % Ві определяются слабо проводящей стеклообразной фазой, блокирующей низкоомные нано- и микрокристаллы селенида висмута (рис. 5, кривые 1, 4 и 7, табл. 3, этапы 2–7). При последующей термообработке при 210°C (этапы 8–12, табл. 3) наблюдаются постепенное уменьшение параметров E_{σ} и σ_0 и увеличение электропроводности на 2 порядка при 20°C.

Следует отметить, что измеренная в интервале 100–200°С собственная электропроводность ситаллов II, полученных низкотемпературной кристаллизацией при 210°С, имеет параметры E_{σ} и σ_0 , близкие к параметрам основной кристаллической фазы As₂Se₃ (табл. 3, этапы 14–15).

При повышении температуры кристаллизации (240 и 260°С) образцов стекла II уже на этапах выделения низкоомной фазы Bi_2Se_3 с объемной долей до 4% фиксируются скачкообразное падение параметров E_{σ} и σ_0 и увеличение электропроводности максимально на 9 порядков при 20°С (рис. 5, штриховые линии) с изменением носителей заряда с *p*- на *n*-тип, характерный для кристаллов Bi_2Se_3 . Наблюдаемый рост электропроводности (при 20°С) при формировании ситаллов II с 2 ат. % Ві может быть вызван протеканием при термообработке процессов агрегации и срастания низкоомных микрокристаллов Bi_2Se_3 с постепенным понижением дисперсности, микротвердости ситаллов (рис. 3) и созданием связности фазы Bi_2Se_3 (проводящих нитей или шнура в образце между электродами). Измеренная в интервале 100–200°С электропроводность ситаллов II, полученных кристаллизацией при 260°С, имеет параметры E_{σ} и σ_0 , близкие к параметрам поликристаллического селенида висмута (табл. 4, этап 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в стекло $As_2Se_3 0.4$ ат. % висмута в 2–3 раза уменьшает индукционный период и в 2 раза увеличивает скорость изотермической поверхностной кристаллизации стекла при 270–310°С.

Увеличение концентрации висмута от 0.4 до 2 ат. % в стекле As_2Se_3 значительно ускоряет расстекловывание при 210–240°С, изменяя характер массовой изотермической кристаллизации с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов.

Ускоряющее влияние добавки 2 ат. % Ві на изотермическую кристаллизацию стекла As₂Se₃ вызвано в основном снижением термодинамического барьера и энтальпии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов фазы As₂Se₃ на зародившихся в основном гомогенно слоистых кристаллах первичной фазы Bi₂Se₃.

Процесс ступенчатого расстекловывания $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ сопровождается непрерывным изменением химического состава и характеризуется интервалом значений энергии активации. При изотермической кристаллизации стекла As_2Se_3 с 2 ат. % Ві в интервале $240-260^{\circ}C$ уже на этапах выделения первичной фазы Bi_2Se_3 протекают процессы агрегации и срастания низкоомных микрокристаллов этой фазы с сильным ростом (максимально на 9 порядков при $20^{\circ}C$) электропроводности полупроводниковых стеклокристаллических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Школьников Е.В. Влияние переохлаждения и отклонений от стехиометрии на кинетику и механизм кристаллизации стекла As₂Se₃ // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 148–163.
- Henderson D.W., Ast D.G. Viscosity and crystallization kinetics of As₂Se₃ // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 64. № 1. P. 43–70.
- Школьников Е.В. Кинетика ступенчатой объемной кристаллизации стекол AsSe_{1.5}Sn_x (x ≤ 0.28) // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 172–183.
- 4. Школьников Е.В Влияние добавок Рb на кинетику и механизм кристаллизации стекла As₂Se₃ // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 16–28.
- 5. Школьников Е.В., Бессонова Э.Ю. Механизм электропроводности полупроводниковых стеклокристаллов на основе As₂Se₃ и Bi₂Se₃ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 2. С. 210–214.
- 6. *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.; Изд. Ленингр. ун-та, 1983. 344 с.
- 7. Андреев О.В., Инглизян П.Н., Щурова М.А., Калиев Д.И. Твердые растворы в системах Bi₂Se₃-Sm₂Se₃, Sb₂Se₃-Sm₂Se₃ и Bi₂Se₃-SmSe и их свойства // Термоэлектрики и их применения: Доклады межгос. конф. Санкт-Петербург: ФТИ РАН, 2015. С. 334–340.
- 8. Филипович В.Н., Калинина А.М., Фокин В.М., Юрицын Н.С., Сычева Г.А. Кинетические законо-мерности зарождения кристаллов в объеме и на поверхности силикатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 327–336.
- 9. Malek J., Shanelova J., Martinkova S., Pilny P., Kostal P. Crystal growth velocity in As₂Se₃ supercooled liquid // Crystal Growth. Design. 2017. V. 17. № 9. P. 4990–4999.
- 10. Школьников Е.В. Полуэмпирический расчет кривых Таммана для кристаллизации стекол As₂X₃ и TlAsX₂ (X–S, Se, Te) // Физ. и хим. стекла.1980. Т.6. № 3. С.282–288.
- 11. Lawal Abdullahi, Shaary A., Ahmed R., Ali M.H., Jarconi Norshila. Electronic and optical properties of Bi₂Se₃ topological insulator: a promising absorbing layer for broadband photodetector // ARPN J. Engineering and Applied Sciences.2017. V. 12. № 21. P. 5880–5886.
- 12. *Федотова Г.В., Школьников Е.В.* Скорость растворения закристаллизованных в различной степени стекол AsSe_{1.5}Bi_{0.05} // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 2. С. 213–218.
- 13. *Hay J.N.* Appllication of the modified Avrami equations to polymer crystallization kinetics // Brit. Polym. J. 1971. V. 3. № 3. P. 74–82.
- 14. Rasin A., Qiyuan L., Yin X., Giovanni Z. Growth, morphology and crystal structure of electrodeposited Bi₂Se₃ films // Electrochimicaq Acta. 2019. V. 299. № 3. P. 654–662.
- 15. Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Sharma A.L. Lima, Hekmaty M.A., Smirnov D., Jiang Z. Thermal expansion coefficients of Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ crystals from 10 K to 270 K // Applied Physics Letters. 2011. V. 99. № 26. 261912-3 p.
- 16. Сычева Г.А. Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов серебросодержащих стекол и их оптические свойства // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 4. С. 530–535.
- 17. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 667–677.

СОСТАВЫ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОВМЕСТИМОСТЬ СВИНЦОВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РУТЕНИЯ(IV)

© 2021 г. Н. С. Лозинский^{1, *}, А. Н. Лопанов², Я. А. Мороз¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

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

*e-mail: lozinsky58@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Систематизированы сведения по проблеме совместимости свинцовоборосиликатных стекол различного состава и оксидных соединений рутения(IV). Дано обоснование фактам протекающих между ними химических процессов с позиций теории кислотно-основного взаимодействия. Информативными показателями, определяющими направление такого взаимодействия, являются кислотность, ионный потенциал или орбитальная электроотрицательность компонентов, входящих в состав композиционных материалов. Установленные закономерности будут полезны для выбора состава стекол, не содержащих свинец и кадмий, при разработке новых рутениевых резисторов и рутенийсодержащих материалов.

Ключевые слова: свинцовоборосиликатные стекла, соединения рутения(IV), химическое взаимодействие, кислотно-основные свойства

DOI: 10.31857/S0132665121020086

введение

Согласно требованиям технического регламента ЕАЭС 037/2016 "Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники", вступившего в силу с 01.03.2018, вводится запрет на использование соединений свинца и кадмия для изготовления изделий электротехники и радиоэлектроники и в том числе толстопленочных резисторов (ТПР).

Однако, ограничивая применение таких материалов, было бы неразумным и иррациональным отказываться от накопленных при их разработке опыта и знаний, в том числе о свойствах постоянных связующих (ПС) ТПР – свинцовоборосиликатных стекол, их совместимости (химической инертности) с соединениями рутения(IV). Целесообразно систематизировать и проанализировать эти сведения для эффективного их применения при разработке новых толстопленочных материалов [1].

Цель данной работы — систематизация сведений по вопросам совместимости свинцовоборосиликатных стекол и оксидных соединений рутения(IV) различного состава и обоснование протекающих между ними процессов с позиций теории кислотно-основного взаимодействия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Легирование свинцовоборосиликатных стекол оксидными соединениями рутения(IV). Свинцовоборосиликатные стекла имеют плотность, препятствующую седиментации рутениевых токопроводящих фаз (ТПФ); температуру размягчения на 200–500°С ниже пиковой температуры вжигания паст [1] и ТКЛР, согласующийся с ТКЛР диэлектрических подложек для ТПР, применяемых в электронной отрасли.

В работах [1–6] приведены сведения о плотности, температуре начала деформации и термическом коэффициенте линейного расширения, а также температуре кристаллизации (если кристаллизуется), поверхностном натяжении и вязкости стекол, выбранных в качестве постоянных связующих (ПС). Влияние этих свойств стекол на параметры ТПР хорошо изучено [7, 8].

Свинцовоборосиликатные стекла не всегда однородны. Так, в системе PbO–SiO₂ при термообработке образуются кристаллиты pPbO · qSiO₂ с различными значениями р и q, которые варьируются в диапазоне от 1 до 4, а также богатые свинцом стеклянные кластеры из-за несмешиваемости стекла [2, 3]. Помимо этого, в матрице таких стекол доказано как образование кристаллов кристобалита, тридимита, так и консервация реликтов кварца. При этом размеры кристаллов варьируются в пределах от 10 до 100 Å [2]. В системе PbO–B₂O₃–SiO₂ с высоким содержанием свинца при температурах около 600–700°С возможна кристаллизация силикатов свинца PbSiO₃ и Pb₂SiO₄, а также анортита свинца (Ca,PbAl₂Si₂O₈ или PbAl₂Si₂O₈) при добавлении CaO и/или Al₂O₃ в рецептуру стекла, например, состава PbO : SiO₂ : B₂O₃ : Al₂O₃ = 50 : 35 : 7 : 4, или за счет диффузии Al₂O₃ из материала подложки [4].

Свинцовоборосиликатные стекла легируются оксидными соединениями рутения (IV) в результате растворения (диффузии) рутения в них [3, 5]. Данные этих работ свидетельствуют о том, что растворимость рутения в большинстве стекол, как правило, чрезвычайно низкая – 10 ppm (0.001 мас. %) и менее (ppm – 1 часть на 1 миллион частей по массе). По другим сведениям она выше – до 25 ppm [6] или даже 5.9 и 6.2 мас. % при максимальных температурах обработки 800 и 900°С соответственню [7]. Утверждается, что замена SiO₂ в составе стекла большим количеством добавок Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ увеличивает растворимость рутения, благодаря уменьшению их вязкости при таком изменении состава [3]. Противоречат этому утверждению данные работ [2, 8], в которых показано, что растворимость RuO₂ увеличивается с ростом содержания PbO в составе стекла и его основности, а замещение B₂O₃ на SiO₂ или PbO на BaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, GeO₂, TeO₂, наоборот, уменьшает его растворимость. При этом растворимость RuO₂ в расплаве стекла, по утверждению авторов работы [9], экспоненциально возрастает с ростом температуры термообработки, а по данным работы [10] такое воздействие ведет к снижению содержания Ru, растворенного в стекле.

Граница раздела частица RuO₂ (или Bi₂Ru₂O₇)-стекло представляет собой область диффузии рутения, в которой предполагается сосуществование ионов рутения в различных степенях окисления. Соотношение ионов с различной степенью окисления оценивается, как мас. %: 18 (Ru⁰), 46 (Ru³⁺), 36 (Ru⁴⁺) и 6 (Ru⁶⁺) со значением ошибки расчета 5.1% [11]. Авторы работы [12] отрицают существенное изменение состава стекла (марка T-33) вследствие растворения RuO₂, тогда как авторы работы [13] предполагают возможным частичное растворение RuO₂ в свинцово-боратном расплаве с его последующим сохранением в составе стеклофазы. Одним из структурных отличий стеклофазы последних стекол, свободных от влияния RuO₂ или рутенитов, является более высокая доля атомов бора, имеющих тетраэдрическую координацию, от их общего количества [13].

Растворимость в свинцовоборосиликатных стеклах, кроме состава и температуры, зависит от размера частиц ТПФ. В работе [9] показано, что для частиц RuO_2 с радиусом r = 500 нм в стекле P0 при 700°C она составляет 7.03 ppm, а для частиц с r = 4.3 нм – 8.75 ppm. Параллельно с процессом растворения наблюдается укрупнение нерастворившихся частиц RuO_2 , с изменением их исходной морфологии, в результате осаждения растворенного рутения из стекла, но не за счет его диффузии в месте контакта частиц ТПФ, а также образование наноразмерных кластеров RuO_2 в объеме стеклянной матрицы [4, 8]. При протекании этих процессов, растворимость RuO_2 в стекле, то есть концентрация рутения в стекле, является критическим фактором [8, 14].

В общем случае процесс растворения/осаждения RuO2 описывают уравнением (1):

$$\operatorname{RuO}_{2}[p] \leftrightarrow \operatorname{RuO}_{2}[c], \tag{1}$$

где: [p] – фаза со структурой рутила; [c] – стелофаза.

Помимо растворимости, RuO₂ способствует кристаллизации силикатов свинца из расплавов стекол системы PbO–SiO₂ [12].

Интерпретация поведения рутениевых пирохлоров ($Bi_2Ru_2O_7$, $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, (Pb,Bi)₂ $Ru_2O_{6.5}$, (Bi,Gd)₂ Ru_2O_7 , $Bi_{1.5}Cu_{0.5}Ru_2O_x$, x = 0-1) по отношению к ПС несколько отличается от процесса растворения RuO_2 при вжигании резистивных паст.

Существует мнение, что перечисленные пирохлоры, имея составляющие (PbO, Bi_2O_3), которые образуют стекла с классическими стеклообразователями (SiO₂ и B_2O_3) и легко растворяются во многих стеклах, сами растворяются в ПС согласно схемам, представленным в виде уравнений (2), (3) [1]:

$$M_2 Ru_2 O_{7-\delta} + Cтекло \leftrightarrow M$$
-стекло + RuO_2 , (2)

где M = Pb, Bi, Gd, a $\delta = 0-1$ и

$$(\mathrm{Bi},\mathrm{Pb})_{2}\mathrm{Ru}_{2}\mathrm{O}_{6-7}[\Pi] \leftrightarrow 2(\mathrm{BiO}_{1.5},\mathrm{PbO})[\mathrm{c}] + 2\mathrm{RuO}_{2}[\mathrm{c}], \qquad (3)$$

где: [п] – фаза со структурой пирохлора.

Предполагается, что растворенные ионы рутения принимают форму кластеров размером менее 1 нм в стеклах с низким содержанием свинца и имеют тенденцию конденсироваться в кристаллиты $Pb_2Ru_2O_6$ в стеклах с высоким содержанием свинца. Типичное расстояние между кластерами Ru в стеклах с низким содержанием свинца составляет 2–4 нм [3].

Сами же токопроводящие фазы, частицы рутената свинца или висмута, увеличиваются в размерах с увеличением времени и температуры вжигания [15].

Химическое взаимодействие свинцовоборосиликатных стекол и их компонентов с оксидными соединениями рутения(IV). Как известно, в ПС рутениевых ТПР могут присутствовать следующие оксиды $\Im_n O_m$: K₂O, Na₂O, CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, PbO, CuO, Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃, ZrO₂, Bi₂O₃, Fe₂O₃ [12, 16]. Сведения о тройных системах $\Im_n O_m$ -RuO₂-стеклообразующий оксид (SiO₂ или B₂O₃) содержатся в работах [4, 12, 13, 17–22], среди которых наибольший интерес представляют системы PbO-RuO₂-B₂O₃ и PbO-RuO₂-SiO₂ (табл. 1).

В системе PbO- B_2O_3 -RuO₂ при вжигании протекает взаимодействие с образованием при низких температурах (650°С и менее) соединения Pb₂Ru₂O₆, из которого при более высоких температурах вытесняется диоксид рутения. В образцах, обожженных при 1200°С, RuO₂ – единственная или доминирующая кристаллическая фаза [13].

Фазовый состав резисторов на основе ПС состава $2PbO-SiO_2$ и $1.5PbO-SiO_2$ представлен кристаллической фазой со структурой пирохлора – $Pb_2Ru_2O_6$ и оксидом свинца желтой (ж) модификации (табл. 2) [16, 23]. Характерно, что последний обнаружен в образцах всех серий. В составе пленок, ПС которых характеризуется отношением

№	Фазовый	Условия термоо	Лите-		
п/п	до термообработки	после термообработки	температура, °С	время, ч	ратура
		Система PbO-SiO ₂ -RuO ₂			
1	$RuO_2 + 2PbO + SiO_2$	$Pb_2Ru_2O_6 + PbSiO_3$	700	5	[18, 19]
	$3RuO_2 + 5PbO + 2SiO_2$	$Pb_2Ru_2O_6 + PbSiO_3$			
	7RuO ₂ + 10PbO + 3SiO ₂	$Pb_2Ru_2O_6 + PbSiO_3$			
	$RuO_2 + PbO + SiO_2$	$RuO_2 + PbSiO_3$			
	$RuO_2 + PbO + 2SiO_2$	$RuO_2 + PbSiO_3$			
	$2RuO_2 + 2PbO + SiO_2$	$RuO_2 + PbSiO_3 + Pb_2Ru_2O_6$			
	$RuO_2 + PbO + 2SiO_2$	$RuO_2 + Pb_2Ru_2O_6 + SiO_2$			
	Система С	aO–SiO ₂ –RuO ₂ (термодинамич	еский расчет)		
2	$CaRuO_3 + SiO_2$	$RuO_2 + CaSiO_3$	600-1300	—	[17]
	$CaRuO_3 + 2CaSiO_3$	$RuO_2 + Ca_3Ru_2O_7$			
	$RuO_2 + 2Ca_2SiO_4$	$CaRuO_3 + Ca_3Si_2O_7$	675< и >955		
	$Ca_3Si_2O_7 + Ca_3Ru_2O_7$	$2CaRuO_3 + 2Ca_2SiO_4$	600-1300		
		Система CaO $-SiO_2$ -RuO $_2$			
3	$CaRuO_3 + CaSiO_3$	$CaRuO_3 + CaSiO_3$	950	6	[20]
	$CaRuO_3 + SiO_2$	$CaRuO_3 + SiO_2 + RuO_2$			
		Система Bi_2O_3 - SiO_2 - RuO_2			
4	$6Bi_2O_3 + 2RuO_2 + SiO_2$	$Bi_2Ru_2O_7 + Bi_{12}SiO_{20}^*$	750	—	[21]
	$7Bi_2O_3 + 3RuO_2 + 3SiO_2$	$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Ru}_{2}\mathrm{O}_{7}+\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{SiO}_{20}+\mathrm{Bi}_{4}\mathrm{Si}_{3}\mathrm{O}_{12}$			
	$3Bi_2O_3 + 2RuO_2 + 3SiO_2$	$Bi_2Ru_2O_7 + Bi_4Si_3O_{12}$			
	$Bi_2O_3 + 2 RuO_2 + SiO_2$	$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Ru}_{2}\mathrm{O}_{7}+\mathrm{Ru}\mathrm{O}_{2}+\mathrm{Bi}_{4}\mathrm{Si}_{3}\mathrm{O}_{12}$			
	$2\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{O}_{3} + 4\mathrm{RuO}_{2} + 3\mathrm{SiO}_{2}$	$RuO_2 + Bi_4Si_3O_{12}$			
	$5Bi_2O_3 + 22RuO_2 + 8SiO_2$	$RuO_2 + Bi_4Si_3O_{12}$			
	$Bi_2O_3 + 2RuO_2 + 4SiO_2$	$\mathrm{RuO}_2 + \mathrm{Bi}_4 \mathrm{Si}_3 \mathrm{O}_{12} + \mathrm{SiO}_2$			
	$2\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{O}_{3} + 4\mathrm{RuO}_{2} + 4\mathrm{SiO}_{2}$	$\mathrm{RuO}_2 + \mathrm{Bi}_4 \mathrm{Si}_3 \mathrm{O}_{12} + \mathrm{SiO}_2$			
		ZnO–SiO ₂ –RuO ₂			
5	$2 \operatorname{RuO}_2 + \operatorname{SiO}_2 + 2 \operatorname{ZnO}$	$RuO_2 + Zn_2SiO_4$	1000	5	[22]
	$7 \operatorname{RuO}_2 + \operatorname{SiO}_2 + 2 \operatorname{ZnO}$	$RuO_2 + Zn_2SiO_4$			
	$5 \text{ RuO}_2 + 3 \text{ SiO}_2 + 12 \text{ ZnO}$	$RuO_2 + Zn_2SiO_4 + ZnO$			
	$RuO_2 + 2 SiO_2 + ZnO$	$RuO_2 + Zn_2SiO_4 + SiO_2$			

Таблица 1. Сведения о фазовом составе образцов, содержащих оксидные соединения рутения(IV), до и после термообработки

* – (ү фаза).

РbO : SiO₂ от 1 : 1 и до 1 : 2.5, присутствует, кроме перечисленных выше, фаза со структурой рутила – RuO₂. Значения RIR (отношение интенсивностей рефлексов отражения (222) Pb₂Ru₂O₆ и (110) RuO₂, т.е. $I_{Pb_2Ru_2O_6}^{(222)}/I_{RuO_2}^{(110)}$) показывают, что в ряду образцов с возрастанием количества SiO₂ в ПС содержание RuO₂ увеличивается, а Pb₂Ru₂O₆ – уменьшается [12, 23, 24, 26] (табл. 2, 3).

№ п/п,	Состав исходного стекла, мол. % Фа		Фазовый состав Условия термообработки		бработки	Литера-	
марка стекла	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	термообработки	температура, °С	время, ч	тура
			Система	RuO ₂ -PbO-SiO ₂			
1	11.7	88.3	—	RuO ₂	850	0.25	[16]
	51.8	48.2	_	RuO ₂			
	70.8	29.2	_	RIR = 4.0			
	46.0	54.0	_	RIR = 1.1			
	Ci	истема Pb ₂ R	$u_2O_{6.5}-xPt$	$O - (1 - x)SiO_2 - y$	$PbO-(1-y)SiO_2$		1
2a	66.7	33.3	—	Pb ₂ Ru ₂ O ₆ , PbO	850	0.25	[23]
	60.0	40.0	_	Pb ₂ Ru ₂ O ₆ , PbO			
	50.0	50.0	_	RIR = 24.1, PbO			
	40.0	60.0	_	RIR = 46.9, PbO			
	33.3	66.7	_	RIR = 17.4, PbO			
	28.6	71.4	_	RIR = 16.6, PbO			
2b	60.0	40.0	_	Pb ₂ Ru ₂ O ₆ , PbO			
	50.0	50.0	_	RIR = 18.1, PbO			
	40.0	60.0	-	RIR = 19.1, PbO			
2c	40.0	60.0	_	RuO ₂ , PbO			
	33.3	66.7	_	RuO ₂ , PbO			
	28.6	71.4	_	RIR = 11.7, PbO			
		Сис	тема Pb ₂ Ri	u ₂ O _{6.5} -PbO-SiO ₂ -	$-B_2O_3$		
CM-1	69.0	28.5	2.5	$Pb_2Ru_2O_6$	850	0.25	[16]
CM-2	65.7	27.1	7.2	$Pb_2Ru_2O_6$			
CM-3	62.5	25.8	11.7	$Pb_2Ru_2O_6$			
CM-4	55.3	22.8	21.9	RIR = 5.2			
CM-5	54.0	22.3	23.7	RIR = 3.3			
CM-6	52.7	21.7	25.6	RIR = 1.7			
CM-7	51.4	21.2	27.4	RIR = 1.6			
CM-8	49.0	20.2	30.8	RIR = 0.5			
CM-9	46.7	19.3	34.0	RuO ₂			
CM-10	43.4	17.9	38.7	RuO ₂			
CM-11	34.0	14.0	52.0	RuO ₂			

Таблица 2. Фазовый состав образцов, содержащих оксидные соединения рутения(IV) и стекла различного состава

а – смесь стекол 2PbO · SiO₂ и PbO · 2.5SiO₂; b – смесь стекол 2PbO · SiO₂ и PbO · 1.5SiO₂; c – смесь стекол PbO · SiO₂ и PbO · 2.5SiO₂.

Сведения о фазовом составе резисторов на основе оксидных соединений рутения(IV) и свинцовоборосиликатных стекол систематизированы в табл. 4 [2–5, 8, 12–14, 16, 23, 27–37].

Из данных табл. 4 следует, что рутенит свинца не стабилен в присутствии богатого диоксидом кремния стекла (мольное отношение SiO₂/PbO составляет от 2 до 2.5 или при соотношении оксидов щелочного и кислотного характера около 0.5) [18, 19]; разложение рутенита свинца до RuO_2 наблюдается при температурах вжигания от 800 до

№ п/п	Соста	Состав исходного образца, мол. %		разца,	Фазовый состав образцов после	Условия термооб	Литера- тура	
,	PbO	RuO ₂	SiO ₂	B ₂ O ₃	термообработки	температура, °С	время, ч	51
		2	2	2 3 Cw	$\frac{1}{2}$.0.		
1*a	445 445 - 9110			91 10	$ R_1 O_2 $	850	0.17	[24]
ı u	8 69	8 69	_	82.62	Ruo ₂	050	0.17	[2]]
	14 05	14.05	_	71 90				
1b	23.70	6.17	_	70.12	$Pb_2Ru_2O_7 \dots RuO_2(c\pi)$			
10	26.99	11.63		61.38	$1 \circ 21 \circ 2 \circ 7 = x$, $1 \circ 2 \circ 2 \circ 7 = x$			
	30.80	18.02		51.18				
1c	31.15	12.30	_	56.54				
	28.29	6.58	_	65.13				
	34.44	18.87	_	46.69				
1d	50.00	8.52	_	41.48				
	50.00	15.34		34.66				
	50.00	22.55		27.45				
1e	31.18	12.96	_	51.86	RuO ₂			
	32.80	6.98	_	60.22	2			
	37.88	19.69	_	42.44				
lf	42.84	14.19	_	42.97				
	41.56	7.77	_	50.67				
	44.24	21.19	_	34.56				
1g	73.50	10.63	_	15.87	Рb ₂ Ru ₂ O _{7 – r} (сл.), RuO ₂			
1g	68.97	18.39	_	12.64	Рb ₂ Ru ₂ O _{7 – r} (сл.), RuO ₂			
_	66.25	23.85	_	9.90				
1h	7.97	33.00	_	59.03	RuO ₂			
	15.80	30.19	_	54.01	-			
	21.06	28.31	_	50.63				
			1		Система PbO-SiO ₂ -RuO ₂	I	1	1
2	43.0	14.0	43.0	-	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2 + PbSiO_3$	800**	24	[12]
	33.3	33.3	33.4	_	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2 + PbSiO_3$			
	20.0	60.0	20.0	_	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2 + PbSiO_3$			
	60.0	10.0	30.0	_	$Pb_2Ru_2O_6 + T$ -PbSiO ₄ (сл.)			
	50.0	25.0	25.0	_	$Pb_2Ru_2O_6 + PbSiO_3$			
	40.0	40.0	20.0	_	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$			
	33.3	50.0	16.7	_	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$			
	75.0	6.3	18.7	_	$Pb_2Ru_2O_6$ (сл.) + <i>T</i> -PbSiO ₄			
	66.7	16.6	16.7	_	$Pb_2Ru_2O_6 + T-PbSiO_4$			
	50.0	13.3	36.7	_	Pb ₂ Ru ₂ O ₆			
	44.0	44.0	12.0	_	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$ (сл.)			
	46.0	46.0	8.0	—	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$ (сл.)			
	28.5	28.5	43.0	—	$Pb_2Ru_2O_6$ (сл.) + RuO_2			
			•	Систе	ема PbO-SiO ₂ -RuO ₂ -Al ₂ O ₃	-CaO	•	
3	35.08	4.59	53.95	а	RuO ₂	1000		[26]
					$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$	900		
	37.99	9.80	46.68	b	$Pb_2Ru_2O_6 + RuO_2$			

Таблица 3. Исходный состав неорганической композиции резистивных паст, условия их термообработки и фракционный состав полученных толстопленочных резисторов

* Исходные материалы, использованные для изготовления образца: а – Pb₂Ru₂O₆ и H₃BO₃; b – Pb₂Ru₂O₆ и 10PbO · 90B₂O₃; c – Pb₂Ru₂O₆ и 25PbO · 75B₂O₃; d – Pb₂Ru₂O_{7 – x} и 30PbO · 70B₂O₃; e – Pb₂Ru₂O₆ и 40PbO · 60B₂O₃; f – Pb₂Ru₂O₆ и 50PbO · 50B₂O₃; g – Pb₂Ru₂O₆ и 80PbO · 20B₂O₃; h – RuO₂ и 25PbO · 75B₂O₃. ** При температуре выше 1000°С присутствует единственная кристаллическая фаза RuO₂. a – дополнительно содержит, мол. %: Al₂O₃ – 4.20; CaO – 2.18. b – дополнительно содержит, мол. %: Al₂O₃ – 3.20; CaO – 2.33.

1000°С [4, 5, 33]. При этом соблюдается общая тенденция: если содержание в стекле PbO снижается, а B_2O_3 растет, то увеличивается количество продукта взаимодействия — RuO₂. Исключение составляют стекла с очень большим содержанием SiO₂, когда содержание PbO не превышает 10 мол. % [4]. Предполагается, что в последнем случае на процессы трансформации ТПФ сильное влияние оказывает кинетика переходов, которая запаздывает из-за короткой изотермической выдержки при высокой вязкости ПС и низкой диффузионной способности ионов Ru⁴⁺ и Pb²⁺ [4].

Трансформация $Pb_2Ru_2O_6$ в RuO_2 протекает следующим образом: сначала $Pb_2Ru_2O_6$ разрушается, а потом RuO_2 кристаллизуется в различных местах зарождения в виде тонких пластинок в стекле согласно схеме (4) [34, 37]:

$$Pb_2Ru_2O_6 + [c] \rightarrow 2RuO_2 + 2PbO[c].$$
(4)

Когда мольное отношение SiO₂/PbO меньше единицы, протекает взаимодействие с образованием соответствующих пирохлорных фаз, согласно схемам (5), (6):

$$(\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{3}, \operatorname{2PbO})[c] + 2\operatorname{RuO}_{2}[p] \leftrightarrow (\operatorname{Bi}, \operatorname{Pb})_{2}\operatorname{Ru}_{2}\operatorname{O}_{6}[\pi];$$
(5)

$$\operatorname{RuO}_2 + 2\operatorname{PbO}[c] \to \operatorname{Pb}_2\operatorname{Ru}_2\operatorname{O}_6[\pi].$$
(6)

Образование свинец-рутениевого пирохлора, по данным работы [4], происходит в форме соединения $Pb_2(Ru_{2-x}Pb_x)O_{6.5}$, в котором значения *x* изменяются в диапазоне от 0.31 до 0 с ростом температуры термообработки. При этом превращение RuO_2 в $Pb_2Ru_2O_6$ начинается с плавления стеклянной матрицы при нагревании, так как образованию пирохлорной структуры способствует рутений, не входящий в структуру RuO_2 (т.е. металлический Ru, растворенный в стекле) [3, 37].

Химическое взаимодействие в материалах состава $Pb_2Ru_2O_{7-x}-yPbO-(100 - y)B_2O_3$, где y = 10, 25 и 30, приводит к образованию достаточно мелких частиц RuO_2 [24].

Однако спорным остается вопрос о месте акта взаимодействия, непосредственно на поверхности частиц ТПФ или в объеме ПС [4, 14].

На результат взаимодействия оксидных соединений рутения(IV) со свинцовоборосиликатным стеклом влияет несколько факторов: морфология и размер порошков (поверхностная реакционная способность); состав и кислотность стекла; время выдержки и температура термообработки [5], что характерно для реакций, протекающих в твердом теле или в системе твердое тело—расплав и подчиняется известным закономерностям. Утверждается, что накоплению рутенита свинца способствует увеличение времени выдержки при максимальной температуре вжигания, а не значение этой температуры [5].

Фазы оксида висмута—рутения, содержащие ионы свинца, образуются посредством реакции обмена Ві на Рb, согласно схемам (7), (8) [4]:

$$Bi_2Ru_2O_7 + 2PbO \leftrightarrow Pb_2Ru_2O_6 + Bi_2O_3; \tag{7}$$

$$Bi_{2}Ru_{2}O_{7} + x(PbO)[c] \to x/2(Bi_{2}O_{3})[c] + Bi_{2-x}Pb_{x}Ru_{2}O_{7-x/2}.$$
(8)

После того, как свинцовоборосиликатные стекла замещают Ві в рутените висмута с образованием смешанного пирохлора и даже рутенита свинца, вновь образованный пирохлор $Pb_2Ru_2O_6$ при дальнейшем нагревании превращается в RuO_2 со структурой рутила. При этом максимальная температура этого окончательного превращения уменьшается с увеличением содержания оксида алюминия в стекле [10].

Пирохлор (Bi,Gd)₂Ru₂O₇ ведет себя аналогично Bi₂Ru₂O₇: начинает разрушаться при температурах между 800 и 825°C соответственно на Bi₂O₃ и Gd₂O₃, растворяющиеся в стекле и RuO₂. При этом, чем ниже концентрация PbO в стекле, тем ниже температура разложения пирохлорной фазы. Однако при достаточно высоких температурах

NG		Состав стекла, мол. % Фазовый состав		Фазовый состав		Т _{обж. пасты} ,	Литера-	
JN⊵ -	PbO	SiO ₂	B_2O_3	Al ₂ O ₃	пасты	ТПР	°C	тура
1.1	34.7	63.5	_	1.8	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	$(Bi,Pb)_2Ru_2O_7^*, RuO_2$	450-900	[28, 32]
1.2	38.8	45.9	13.5	1.8		$(Bi,Pb)_2Ru_2O_7^*$		
1.3	34.7	63.5	_	1.8	RuO ₂	RuO ₂		
1.4	38.8	45.9	13.5	1.8	2	2		
2	33.0	28.4	38.6	_	RuO ₂	RuO ₂	850	[31]
3	40.0	60.0	_	_	RuO ₂	RuO ₂	850	[12]
4	35.0	60.0	3.6	1.4	RuO ₂	RuO ₂	850	[14]
5			_	1.2	$Pb_2Ru_2O_{6.5}$	RIR = 104	700	[33]
					2 2 0.5	RIR = 295	800	
	36.7	62.1				RIR = 274	850	
						RIR = 116	900	
						RIR = 2	1000	
6.1			_	_	Pb2Ru2O6	Pb2Ru2O6	850	[16]
	70.8	29.2			RuO ₂	4.6		
6.2		10.0	_	_	$Pb_2Ru_2O_6$	Pb2Ru2O6		
	51.8	48.2			RuO ₂	RuO ₂		
6.3			_	_	$Pb_2Ru_2O_6$	RuO2		
	11.7	88.3			RuO ₂	RuO2		
7	28.8	71.2	_	_	$Pb_2Ru_2O_6$	RIR = 17	850	[23]
8	35.3	64.7	_	_	$Pb_2Ru_2O_6$	RIR = 10	850	[27]
	32.3	39.9	17.2	а	$Pb_{2}Ru_{2}O_{6}$	$\mu_2 O_6$ RIR = 1		
	30.6	58.7	8.00	2.70 MgO	$Pb_{2}Ru_{2}O_{6}$	$Pb_2Ru_2O_4$ RIR = 4		
	12.4	54.0	7.9	b	$Pb_2Ru_2O_6$	RIR = 4		
	34.4	30.7	17.7	с	$Pb_2Ru_2O_6$	RuO2		
	38.7	33.2	19.1	d	Pb ₂ Ru ₂ O ₆	RIR = 5		
9	32.3	59.1	_	8.6	RuO2	RuO	850	[29]
10	35.3	64.7	_	_	RuO ₂	RuO_2 . Ru	850	[2]
	32.4	63.1	_	4.5	RuO2	RuO2		
	36.3	54.4	BaO 3	.2: MgO 6.1	RuO ₂	RuO ₂		
11	29.3	40.5	30.2	_	RuCl ₂	Фаза со структурой	200-300	[37]
	_,					РьСО3 (церуссит)		[]
						$Pb_2^{2+}(Pb_x^{4+}Ru_{2-x}^{4+})O_{6.5}$	350-900	
						$Pb_2Ru_2O_6$	≈900	
						RuO ₂	1000	
12	65.1	33.5	1.4	_	RuO ₂	$Pb_2Ru_2O_6$	900	[3]
	9.9	70.9	19.2	_	$Pb_2Ru_2O_6$	RuO ₂		
13	33.6	23.7	42.7	_	$Pb_2Ru_2O_6$	RuO ₂	650-850	[5]
	33.0	43.5	23.5	_	RuO ₂	RuO ₂		
	46.0	20.0	34.0	_	RuO_2	RuO ₂		
	62.0	24.5	13.5	_	RuO_2	$Pb_2Ru_2O_6$		
14	30.0	55.0	14.0 ^e	1.0	$Pb_2Ru_2O_6$	$Pb_2Ru_2O_6$	850, 900	[30]
15	Стекло	о систе	мы PbO-	-CdO-BaO-	RuO ₂	RuO ₂	<480	[34]
	В	$_2O_3$ (co	став не п	юказан)	~	$Pb_2Ru_2O_6$	500-630	
16	19.7	61.6	18.8	—	RuO ₂	RuO ₂	850	[4]
					$Pb_2Ru_2O_6$	35.3% RuO ₂ **		
	32.4	50.5	17.1	_	RuO ₂	RuO ₂		
					Pb2Ru2O6	10.0% RuO2**		

Таблица 4. Сведения о составе ПС и оксидных соединений рутения(IV) паст, пиковых температурах их вжигания и фракционном составе полученных ТПР

No		Состав стекла, мол. % Фазовый состав				<i>Т</i> _{обж. пасты} ,	Литера-	
JN⊻	PbO	SiO ₂	B_2O_3	Al ₂ O ₃	пасты	ТПР	°C	тура
	9.9	70.9	19.2	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	41.6% RuO2**		
	0.9	83.4	15.7	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	30.8% RuO2**		
	36.7	44.6	18.7 – RuO_2 RuO_2		RuO ₂			
					$Pb_2Ru_2O_6$	3.7% RuO ₂ **		
	45.8	51.3	2.9	_	RuO ₂ RuO ₂			
	65.1	33.5	1.4	—	RuO ₂	$Pb_2Ru_2O_{6.5}$	850	[4]
	46.8	36.1	17.1	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	5.3% RuO ₂ **		
	52.0	26.4	21.5	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	3.5% RuO ₂ **		
	55.8	23.2	21.1	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	3.7% RuO ₂ **		
	5.2	76.6	18.2	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	18.9% RuO ₂ **		
	62.2	20.6	17.1	_	RuO ₂	RuO ₂		
					$Pb_2Ru_2O_6$	$Pb_2Ru_2O_6$		
	70.0	10.5	19.5	—	RuO ₂	$Pb_2Ru_2O_6$		
					$Pb_2Ru_2O_6$	$Pb_2Ru_2O_6$		
17	32.7	48.6	13.8	4.9	RuO ₂	RuO ₂	800	[8]
	26.3	53.2	15.2	5.3				
	18.5	58.8	16.8	5.9				
	20.0	28.0	50.0	2.0				
	39.2 ¹	50.2	7.9	2.7				
	20.0 ^g	28.0	50.0	2.0		Pb ₂ Ru ₂ O ₆	500-630	
18	29.3	40.5	30.2	—	RuCl ₃	50% RuO ₂ ¹¹	850	[36]
19	46.0	54.0	—	_	RuO ₂	RIR = 1.14		[16]
20	Стекло		мы SiO ₂ -	-CaO-BaO-	CaRuO ₃	$CaRuO_3$, RuO_2	750, 850	[35]
21	510-K	20 - 520	J_3 (coera	в не показан)	CaPuO		600	[12]
21	/0.8	29.2	_	—	CaruO ₃	ϕ_2 κ_2 ϕ_6 , κ_0 ϕ_2 , ϕ_2 , ϕ_3 ϕ_2	600	[15]
						Рb ₂ Ru ₂ O ₆ , RuO ₂ , при- месь (пр.) фазы ф	800	
	28.8	71.2	—	—		Силикат свинца, RuO ₂ , пр. CaRuO ₃	600	
						RuO ₂	800	
	32.3	39.9	17.2	5.9 ^a		RuO ₂ , пр. CaRuO ₃	600	
						RuO ₂	800	

Таблица 4. Окончание

* Количество катионов свинца, поступающих в решетку $Bi_2Ru_2O_7$, увеличивается с температурой вжигания. ** Содержание RuO_2 в ТПФ ТПР после термообработки композиции состава, мас. %: 20 $Pb_2Ru_2O_6$ и 80 соответствующего ПС.

а – стекло дополнительно содержит, мол.% : 5.9 Al₂O₃; 4.7 CdO. b – стекло дополнительно содержит, мол.% : 0.6 Al₂O₃, MgO 2.9; BaO 16.7; SrO 3.2; ZrO₂ 2.4. c – стекло дополнительно содержит, мол.% : 6.0 Al₂O₃; 1.6 CoO; 7.7 CuO; 1.4 MnO. d – стекло дополнительно содержит, мол.% : 6.52 Al₂O₃; 12.50 Nb₂O₅.

 $e - CaO вместо B_2O_3;$ f - CaO вместо PbO. g - BaO вместо PbO.

 \bar{h} – остальное количество рутения в ТПР в виде $Pb_2Ru_2O_6$.

и длительном времени термообработки (например, 950°С в течение нескольких часов) (Bi,Gd)₂Ru₂O₇ разрушается полностью и не зависимо от состава стекла [38].

Перовскиты общей формулы $MRuO_3$ (M = Ca, Sr, Ba) также реагируют со свинцово-силикатными стеклами по уравнению (9) [1]:

$$MRuO_3 + PbO \cdot 2SiO_2 \rightarrow RuO_2 + MO \cdot PbO \cdot 2SiO_2, \tag{9}$$

то есть они не стабильны в присутствии богатого диоксидом кремния стекла [20].

Кислотно-основное взаимодействие с участием свинцовоборосиликатных стекол. В научной литературе по данной теме авторы разделяются на тех, кто признает факт химического взаимодействия свинцовоборосиликатных с оксидными соединениями рутения(IV) и на тех, кто его отрицает. При этом исходят из общих термодинамических представлений о химическом потенциале, когда разность потенциалов любого компонента в расплаве и твердой фазе является движущей силой процесса, определяющего полноту перехода вещества из одной фазы в другую и существенно влияющей на скорости таких процессов, или ограничиваются указаниями в какой области составов стекла "бедной" или "богатой" по содержанию того или иного компонента это наблюдается [39]. Очевидно, что для реализации первого подхода требуются сложные термодинамические расчеты, для проведения которых отсутствуют необходимые данные, а второй — не является количественным [17].

В то же время, согласно теоретическим представлениям, в основе химического взаимодействия с участием расплавов силикатов лежит процесс, который описывается схемой (10) [39, 40 (с. 16), 41, 42]:

кислота +
$$O^{2-} =$$
соль. (10)

Основные оксиды при ионизации дают катионы металлов и анионы кислорода, тогда как кислотные оксиды, в частности оксид кремния(IV), присоединяя анион кислорода, дают комплексные анионы, например, уравнения (11), (12) [39]:

$$K_2O = 2K^+ + O^{2-}; SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-};$$
 (11)

$$CaO = Ca^{2+} + O^{2-}; 2SiO_2 + O^{2-} = Si_2O_7^{4-}.$$
 (12)

Амфотерные оксиды, в зависимости от основности расплава, могут вести себя и как основания и как кислоты, например, уравнение (13) [39]:

$$Al_2O_3 = 2Al^{3+} + 3O^{2-}; \quad Al_2O_3 + 3O^{2-} = 2AlO_2^{-}.$$
 (13)

Очевидно, кислотность алюмоборосиликатного расплава тем выше, чем меньше в нем концентрация, точнее активность ионов кислорода O^{2-} [41, 42].

При возрастании кислотности расплава (т.е. при снижении активности кислородных анионов) валовые коэффициенты активности основных окислов в расплаве падают, а кислотных компонентов повышаются, причем этот эффект тем значительнее, чем сильнее основание или кислота, т.е. чем более они ионизированы [39].

Примером сказанного может служить следующая реакция нейтрализации с участием оксидных соединений рутения(IV) (схема (14)):

$$2\text{RuO}_2 + 2\text{O}^{2-} \to \text{Ru}_2\text{O}_6^{2-}.$$
 (14)

Таким образом, при наличии шкалы "активность ионов кислорода" оксиды элементов и стекла можно расположить в ряд, например, по возрастанию кислотности [41]. Однако такой шкалы не существует, а параметр "активность ионов кислорода" определяется экспериментально для конкретного стекла (оксида) при конкретной температуре [41].

Выходом из создавшегося положения является привлечение известных кислотно-основных шкал (например, только шкал электроотрицательностей известно около 20), которые позволяют, например, располагать оксиды в ряд по повышению их кислотности в расплавах [25, 39]:

 $K_2O, Na_2O \leq Li_2O \leq CaO \leq MgO \leq FeO \leq Fe_2O_3, Al_2O_3 \leq SiO_2 \leq P_2O_5, B_2O_3.$

В большинстве случаев авторы останавливают свой выбор на хорошо известных, наиболее полных и оправдавших себя при объяснении закономерностей твердофазных взаимодействий в оксидных системах и системах с участием свинцовоборосиликатных стекол параметрах, характеризующих кислотно-основные свойства (КОС): кислотность (К) или обратный показатель – "основность", например, в [39, 42, 43], ионный потенциал (ИП) [44] и орбитальную электроотрицательность (χ_M) [45].

Появление в образцах оксида рутения(IV) ряд авторов не связывают с термической диссоциацией рутенита свинца, поскольку для этого соединения она отмечена при температурах, превышающих 1200° C, а в эксперименте пленки обрабатывались при максимальной изотермической выдержке 850° C в течение 0.25 ч. Поэтому утверждается, что рутенит свинца разрушается с образованием RuO_2 вследствие химического вза-имодействия со стеклами свинцово-силикатной системы [19, 23, 37].

Данные табл. 3 показывают, что имеется тенденция к уменьшению отношения между количествами фаз $Pb_2Ru_2O_6/RuO_2$ при одной и той же температуре вжигания не только с увеличением содержания B_2O_3 в составе образца, но и с уменьшением мольного отношения PbO/B_2O_3 , т.е. с повышением кислотности свинцово-боратной составляющей. Таким образом, последнее сопровождается снижением устойчивости рутенита свинца в свинцовоборатном расплаве с ростом температуры [13]. Поскольку B_2O_3 и RuO_2 представляют собой оксиды кислотного характера, то реакции с их участием рассматриваются как кислотно-основное взаимодействие, в котором более сильная кислота B_2O_3 вытесняет более слабую – RuO_2 из ее соли $Pb_2Ru_2O_6$ [13, 24].

Сопоставление фазового состава обожженных образцов эквимолярного состава систем $PbO-B_2O_3-RuO_2$ и $PbO-SiO_2-RuO_2$ [12] показывает, что доля фазы RuO_2 в боратной системе выше, чем в силикатной, что согласуется с более кислотным характером B_2O_3 по сравнению с SiO₂ [13].

Таким образом, в образцах системы $Pb_2Ru_2O_6$ -свинцовоборосиликатное стекло, RuO_2 появляется благодаря взаимодействию $Pb_2Ru_2O_6$ со стеклами, содержащими оксид бора или большое количество оксида кремния(IV). При этом с увеличением содержания оксида бора в ПС резистивных паст растет концентрация оксида рутения(IV) в продуктах термообработки.

С другой стороны, взаимодействие рутенита свинца со стеклами имеет место у образцов, у которых ([SiO₂] + [B₂O₃])/[PbO] > 1. При этом концентрация образующегося RuO₂ в продуктах термообработки тем выше, чем выше кислотность использованного стекла. Для образцов системы RuO₂—свинцовоборосиликатное стекло наблюдается обратная зависимость: образование рутенита свинца в таких материалах наблюдается, если у выбранных стекол отношение ([SiO₂] + [B₂O₃])/[PbO] < 1, а содержание B₂O₃ не превышает 5 мас. %.

В табл. 5 приведены КОС стекол, для которых доказано их участие во взаимодействии с оксидными соединениями рутения(IV) или же их совместимость с этими соединениями.

Если стекло более сильная кислота, чем $Pb_2Ru_2O_6$, т.е. у которого К меньше, а χ_M и ИП больше, чем у этой ТПФ, то наблюдается вытеснение RuO_2 , а если стекло более сильное основание, чем оксид рутения(IV), т.е. у которого К больше, а χ_M и ИП меньше, чем у RuO_2 , то протекает взаимодействие с образованием рутенита свинца.

Так, например, для стекла состава, мол. %: 70.8PbO и 29.2SiO₂ (табл. 4, № 6.1) ИП = 39.8, а $\chi_M = 6.45$ (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для

N⁰	Кислотно-о	сновные сво	йства стекол	Марка	Кислотно-основные свойства стекол		
стекла*	K	ИП	XM	или № стекла*	K	ИП	XM
1.1	1.88	67.8	6.40	16.3	9.10	98.6	6.44
1.2	1.58	71.8	5.76	16.4	110.10	103.9	6.51
2	2.03	90.7	6.23	16.5	1.72	77.0	6.30
3	1.50	51.1	6.38	16.6	1.18	61.3	6.33
4	1.86	69.7	6.37	16.7	0.53	45.1	6.19
5	1.73	66.5	6.39	16.8	1.14	68.1	6.24
6.1; 21.1	0.41	39.8	6.45	16.9	0.92	66.2	6.19
6.2	0.93	54.9	6.32	16.10	0.79	63.2	6.17
6.3	7.55	86.9	6.55	16.11	18.20	101.8	6.47
7; 21.2	2.47	72.3	6.46	16.12	0.61	55.7	6.16
8.1	1.83	68.1	6.41	16.13	0.43	50.9	6.07
8.2, 21.3	1.70	73.8	6.24	17.1	2.06	75.6	6.29
8.3	2.00	74.3	6.38	17.2	2.08	81.3	6.32
8.4	1.85	70.9	6.21	17.3	4.41	88.1	6.35
8.5	1.25	67.5	6.19	17.4	4.00	106.4	6.24
8.6	1.35	81.5	6.28	17.5	1.55	69.3	6.01
9	2.10	67.0	6.32	17.6	4.00	105.9	6.14
10.1	1.83	68.1	6.41	18	2.42	89.1	6.29
10.2	2.09	68.6	6.38	19	1.17	59.3	6.35
10.3	1.19	60.5	6.32	CM-1	0.45	42.6	6.15
11	2.41	89.1	6.29	CM-2	0.52	47.7	6.16
12.1	0.54	45.1	6.19	CM-3	0.60	52.7	6.16
12.2	9.10	98.6	6.44	CM-4	0.81	63.9	6.16
13.1	1.98	92.4	6.21	CM-5	0.85	65.9	6.17
13.2	2.03	82.5	6.30	CM-6	0.90	68.0	6.17
13.3	1.17	77.8	6.17	CM-7	0.96	70.0	6.17
13.4	0.61	54.0	6.15	CM-8	1.04	73.7	6.17
14	1.27	61.2	6.23	CM-9	1.14	77.3	6.17
16.1	4.08	90.7	6.39	CM-10	1.30	82.4	6.17
16.2	2.09	79.6	6.33	CM-11	1.94	97.1	6.18

Таблица 5. Кислотно-основные свойства некоторых ПС

* Указаны строки из табл. 4 (если в строке несколько стекол – нумеруются сверху вниз через точку, например, 1.1 и 1.2. Повторяющимся в строках составам новый индекс не присваивался).

Рb₂Ru₂O₆ K = 0.64; ИП = 30.0; χ_M = 6.25 и RuO₂ ИП = 52.6; χ_M = 6.51 следует, что это стекло будет взаимодействовать с RuO₂ с образованием Pb₂Ru₂O₆. Для стекла состава, мол. %: 11.7 PbO и 88.3 SiO₂ (табл. 4, № 6.3) ИП = 86.9, а χ_M = 6.55 (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для Pb₂Ru₂O₆ и RuO₂ можно предположить, что это стекло будет взаимодействовать с Pb₂Ru₂O₆ с образованием RuO₂. Экспериментальные данные РФА образцов 6.1 и 6.3 подтверждают протекание этих взаимодействий.

При значениях К, χ_M и ИП стекол, близких к значениям К, χ_M и ИП RuO₂ или Pb₂Ru₂O₆, взаимодействие с оксидными соединениями рутения (IV) не наблюдается. Например, для стекла состава, мол. %: 11.7PbO и 88.3SiO₂ (табл. 4, № 6.2) ИП = 54.9, а $\chi_M = 6.32$ (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для Pb₂Ru₂O₆ и RuO₂ можно предположить, что это стекло не будет взаимодействовать как с Pb₂Ru₂O₆, так и с RuO₂. Экспериментальные данные РФА этих образцов указывают на отсутствие взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на наличие приемлемых технологических характеристик — устойчивости к восстановлению и кристаллизации и др. — кадмий-свинцовоборосиликатные стекла ограничены в дальнейшем их применении в ТПР.

В то же время, практика использования этих стекол позволила установить необходимые закономерности для получения ТПР с воспроизводимыми свойствами: влияние химического и гранулометрического состава, отношение к материалам подложек, контактов и ТПФ. Установлено химическое взаимодействие свинцовоборосиликатных стекол с оксидными соединениями рутения(IV), а также их совместимость.

Процесс термообработки резистивных паст сопровождается комплексом кислотноосновных реакций, приводящих к формированию нового химического и фазового состава пленок и морфологии частиц в них, а также легированию свинцовоборосиликатного стекла.

Взаимодействие между реагирующими неорганическими компонентами пасты зависит от: величины и длительности термообработки, площади контакта реагентов (распределения частиц по размеру и удельной поверхности порошков), а также подвижности и активности ионов в стекле (его температуры размягчения, вязкости и поверхностного натяжения, т.е. от химического состава).

Характер взаимодействия определяется кислотно-основными свойствами компонентов, входящих в состав композиционных материалов. Информативными показателями, определяющими направление такого взаимодействия, могут быть, например, кислотность, ионный потенциал или орбитальная электроотрицательность.

Сопоставление параметров К, χ_M и ИП стекол и фазового состава ТПР на основе оксидных соединений рутения(IV) показывает, что если у стекла К < 0.61 или χ_M > 6.16 или ИП > 50.9, то такое стекло разрушает рутенит свинца с образованием оксида рутения(IV) и не реагирует с RuO₂, и, наоборот, если у стекла К > 0.61 или χ_M < 6.16 или ИП < 50.9, то такое стекло реагирует с RuO₂ и совместимо, т.е. не реагирует с рутенитом свинца. При этом, чем ниже значение К и выше χ_M , тем больше образуется RuO₂ при разрушении Pb₂Ru₂O₆ и, наоборот, чем выше значение К и ниже χ_M , тем больше Pb₂Ru₂O₆ образуется из RuO₂. Однако линейной зависимости степени трансформации ТПФ от К или χ_M не наблюдается. Отметим что, между этими параметрами КОС стекла также нет линейной зависимости.

Установленные закономерности будут полезны для выбора состава стекол, не содержащих свинец и кадмий, при разработке новых рутениевых резисторов и рутенийсодержащих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

^{1.} *Hormadaly J., Prudenziati M.* Materials science concepts for printed films // Printed films Materials science and applications in sensors, electronics and photonics. Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors Electronics and Photonics. Oxford: Woodhead Publishing Limited. 2012. P. 63–89.

- Абдурахманов Г. Особенности структуры и транспортных свойств бесщелочных свинцовосиликатных стекол, легированных оксидами металлов. Дис. ... докт. физико-математических наук. Ташкент, 2014. 268 с.
- 3. Adachi K., Iida S., Hayashi K. Ruthenium clusters in lead-borosilicate glass in thick film resistors // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 7. P. 1866–1878.
- Adachi K., Kuno H. Decomposition of ruthenium oxides in lead borosilicate // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 5. P. 1055–1064.
- 5. Vionnet Menot S. Low firing temperature thick-film piezoresistive composites—properties and conduction mechanism. Thèse N 3290 de docteur ès sciences. Lausanne, 2005. 209 p.
- Schreiber H.D., Settlejr F, Jamison, P.L., Eckenrode J.P., George H. Ruthenium in glass-forming borosilicate melt // J. Less Common Met. 1986. V. 115. № 1. P. 145–154.
- Gabáni S., Flachbart K., Pavlík V. Microstructural analysis and transport properties of RuO₂-based thick film resistors // Acta Phys. Pol. A. 2008. V. 113. № 1. P. 625–628.
- Nakano T., Suzuki K., Yamaguchi T. Analysis of interaction between RuO₂ and glass by growth of RuO₂ particles in glasses // J. Adhes. 1994. V. 46. № 1–4. P. 131–144.
- 9. Palarisamy P., Sarma D.H.R., Vest R.W. Solubility of ruthenium dioxide in lead borosilicate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 9. P. 1755–1756.
- 10. *Shuto H., Okabe T.H., Morita K.* Ruthenium solubility and dissolution behavior in molten slag // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 10. P. 1899–1904.
- Totokawa M., Tani T. Microanalyses for piezoresistive effect on actual and modeled interfaces of RuO₂-glass thick film resistors. // Advances in Electroceramic Materials II. Hoboken: John Wiley, 2010. V. 221. P. 151–162.
- 12. Шориков Ю.С., Варфоломеев М.Б., Бернер А.И., Заботина Е.Д. Взаимодействие в системе RuO₂-PbO-SiO₂ // Изв. АН СССР: Неорган материалы. 1987. Т. 23. № 2. С. 273-277.
- 13. Лозинский Н.С., Чеховский В.Г. Взаимодействие в системе RuO₂-PbO-B₂O₃ при температурах до 1473К // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 486-491.
- Meneghini C., Mobilio S., Pivetti F., Selmi I., Prudenziati M., Morten B. Local arrangement of Pb and Ru atoms in TFRs // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 3590–3593.
- Crosbie G.M., Johnson F., Donlon W.T. Processing, X-ray, and TEM studies of QS87 series 56 kΩ/Square thick film resistors // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. V. 457. P. 381–386.
- 16. Лозинский Н.С., Груба А.И., Шевцова Н.А., Волков В.И. Химическое взаимодействие в резисторах на основе рутенита свинца // Изв. АН СССР: Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 6. С. 1307–1312.
- 17. Jacob K.T., Gupta P. Refining subsolidus phase relations in the systems CaO-RuO₂-SiO₂ and CaO-RuO₂-V₂O₅ // Mat. Res. Bul. 2013. V. 48 № 9. P. 3082-3087.
- Hrovat M., Hole J., Belavič D., Bernard J. Subsolidus phase equilibria in the PbO-poor part of RuO₂-PbO-SiO₂ system // Mat. Let. 2006. V. 60. P. 2501–2503.
- 19. *Hrovat M., Belavič D., Hole J., Bernard J., Bencan A., Cilensek J.* The interacions of conductive and glass phase in thick-film resistors during firing // Inform. MIDEM. 2004. V. 34. № 1. P. 7–10.
- 20. *Hrovat M., Hole J., Belavič D., Bernard J.* Subsolidus phase equilibria in the CaO-poor part of the RuO₂−CaO−SiO₂ system // Mat. Res. Bull. 2010. V. 45. № 12. P. 2040–2043.
- 21. *Hrovat M., Maeder Th., Holc J., Belavič D., Cilenšek J., Bernard J.* Subsolidus phase equilibria in the RuO₂−Bi₂O₃−SiO₂ system // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 11. P. 2221–2224.
- Hrovat M., Holc J., Glinšek S. Subsolidus phase equilibria in the RuO₂-ZnO-SiO₂ system // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 5883-5885.
- 23. Лозинский Н.С., Груба А.И., Левченко Е.А., Самборская Н.В. Рутениевые резисторы с компенсированным ТКС на связующем из двух стекол // Техника средств связи. 1998. Т. ТПО. №. 3. С. 38–44.
- 24. Лозинский Н.С., Чеховский В.Г. Влияние некоторых факторов на свойства рутениевых свинцово-боратных пленок // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. №1. С. 79–85.
- 25. *Киреев В.А*. О кислотно-основных свойствах окислов // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 1881—1894.
- 26. *Park J.-A., Lee H.-L., Moon J.-W., Kim G.-D., Lee D.-A, Son Y.-B.* The behaviour of Ru based thick film resistor as a component of LCR network // J. Korean Ceram. Soc. 1997. V. 34. № 3. P. 233–240.
- 27. Лозинский Н.С., Груба А.И., Левченко Л.И., Гарштя О.Н. Влияние компонентов рутениевых паст на параметры керметных резисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1997. № 4. С. 39–46.
- 28. Shah J.S., Hahn W.C. Material characterization of thick film-resistor pastes // IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol. 1978. V. CHMT-1. № 4. P. 383–392.
- Meneghini C., Mobilio S., Pivetti F., Selmi I., Prudenziati M., Morten B. RuO₂-based thick film resistors studied by extended X-ray absorption spectroscopy // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 7. P. 3590–3593.
- 30. *Weiβmann R., Chong W.* Glasses for high-resistivity thick-film resistors // Adv. Eng. Mater. 2000. V. 2. № 6. P. 359–362.

- Ikegami A., Shinriki K. Chemical reaction and electrical properties of amorphous RuO₂-Ag-glass ternary system // Electrocomp. Sci. Technol. 1978. V. 5. P. 27–32.
- 32. *Kubový A., Havlas I.* The effect of firing temperature on the properties of model thick-film resistors I. Morphology and microstructure of the films // Silikaty. 1988. Č. 32. S. 109–123.
- 33. Prudenziati M., Morten B., Cilloni F., Ruffi G., Sacchi M. Interactions between alumina and high lead glasses for hybrid components // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 1. P. 146–153.
- 34. Kužel R., Broukal J., Kindl D. X-Ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO₂ // IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1981. V. CHMT-4. № 3. P. 245–249.
- Rane S., Prudenziati M., Morten B., Golonka L., Dziedzic A. Structural and electrical properties of perovskite ruthenate-based lead-free thick film resistors on alumina and LTCC // J. Mat. Sci. Mater. Electron. 2005. V. 16. P. 687–69.
- Prudenziati M., Sirotti F., Sacchi M., Morten B., Tombesi A., Akomolafe T. Size effects in rutheniumbased thick-film resistors: rutile vs. pyrochlore-based resistors // Act. Passive Electron. Compon. 1991. V. 14. P. 163–173.
- 37. Morten B., Prudenziati M., Sacchi M., Sirotti F. Phase transitions in Ru based thick-film (cermet) resistors // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 7. P. 2267–2271.
- Hrovat M., Belavič D., Benčan A., Holc J., Dražič G. A characterization of thick-film PTC resistors // Sens. Actuator A Phys. 2005. A 117. P. 256–266.
- 39. Тогобицкая Д.Н. Разработка методологии анализа и оптимизации процессов производства чугуна и стали на основе моделирования свойств и взаимодействия металлургических расплавов. Автореф. дис. ... докт. технических наук. Днепропетровск, 1999. 37 с.
- Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений // Одесса: Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова, 2016. 144 с.
- 41. Конаков В.Г. Кислотно-основные свойства стеклообразующих оксидных расплавов // Вестник СПбГУ. 2005. Сер. 4: Физика. Химия. № 2. С. 82–95.
- 42. Яковлев О.И., Шорников С.И. Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава при образовании HASP—стекол Луны // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Мат. XVII Междунар. конф. М.: ИГЕМ РАН, 2016. С. 377–380.
- 43. Мархасев Б.И. Об оценке кислотно-основных свойств окислов // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 3. С. 667–670.
- 44. Wang H.-J. Ion potential principle summary // LJRS. 2019. V. 19. № 2. P. 35–44.
- 45. *Годовиков А.А.* Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1977. 156 с.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ Ge₂Sb₂Te₅

© 2021 г. Г. А. Бордовский¹, А. В. Марченко¹, Ф. С. Насрединов², Ю. А. Петрушин¹, П. П. Серегин^{1, *}

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия ²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехничская, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия *e-mail: ppseregin@mail.ru

> Поступила в редакцию 09.10.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb и ¹²⁵Te показано, что локальная структура атомов германия меняется в процессе кристаллизации аморфных пленок Ge₂Sb₂Te₅ (тетраэдрическая симметрия меняется на октаэдрическую). Окружение атомов сурьмы и теллура не меняется, причем для атомов сурьмы оно близко к таковому в соединении Sb₂Te₃. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на примесных центрах ¹¹⁹Sn, образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te, идентифицированы антиструктурные дефекты олова в узлах сурьмы и теллура кристаллических пленок Ge₂Sb₂Te₅.

Ключевые слова: структурные и антиструктурные дефекты, мессбауэровская спектроскопия, $Ge_2Sb_2Te_5$ DOI: 10.31857/S0132665121020037

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап исследований фазовой памяти (ФП) на основе халькогенидных полупроводников связан с использованием инконгруэнтно плавящихся сплавов в системе Ge-Sb-Te, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃, причем наибольший интерес вызывает состав Ge₂Sb₂Te₅. Хотя не удается синтезировать соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ в виде объемного стекла, но его возможно получить в виде аморфной пленки методом магнетронного распыления мишени соответствующего состава. Важным свойством пленок Ge₂Sb₂Te₅ является их способность к быстрым и обратимым переходам между кристаллическим и аморфным состояниями при низкоэнергетических воздействиях. Одна из задач по совершенствованию технологии ФП связана с исследованиями процесса кристаллизации аморфных пленок Ge₂Sb₂Te₅. При этом, важным является получение информации о локальной структуре аморфной пленки, поскольку невозможно описать механизм ФП без знания структурных трансформаций при обратимых фазовых переходах между аморфным и кристаллическим состояниями. В частности, исследования пленок Ge₂Sb₂Te₅ структурно-чувствительным методом XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) позволили авторам [1] дать одно из возможных объяснений быстрого обратимого



Рис. 1. Схема распада материнских изотопов ^{119*mm*}Sn, ¹¹⁹Sb и ^{119*m*}Te.

перехода из кристаллического в аморфное состояние для указанных пленок (модель "umbrella flip").

Переход из аморфной фазы в кубическую Ge₂Sb₂Te₅ используется чаще всего, однако аморфная фаза обладает низкой термической устойчивостью и низкой плотностью. По этой причине энергонезависимая ФП в настоящее время ограничена применениями в области температур $\leq 120^{\circ}$ C. В работе [2] предлагается заменить переход аморфная—кубическая фаза на переход из кубической в гексагональную фазу в тех же пленках. Это обеспечивает комбинацию высокого оптического контраста, термостабильности и малого изменения плотности, увеличивает максимальную рабочую температуру оптики до 240°C. Авторы [2] связывают высокий оптический контраст с увеличением разницы в структурном беспорядке при переходе от кубической к гексагональной фазе.

Эффективным методом исследования структурных перестроений в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия [3]. Важным требованием к мессбауэровскому зонду, используемому для таких исследований, является априорная локализация его в конкретном узле кристаллической решетки или структурной сетки аморфного материала. Это требование может быть выполнено при исследовании локальной структуры кристаллических и аморфных пленок Ge₂Sb₂Te₅ методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах 125 Te, 121 Sb и 119 Sn. Зонды 125 Te и 121 Sb занимают узлы теллура и сурьмы, а изовалентное замещение атомов германия примесными атомами олова в структуре стеклообразных и кристаллических теллуридов германия доказано в [4-6]. Для этих целей может быть использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе 119m Sn с материнскими ядрами 119 Sb и 119m Te, что позволяет надежно вводить мессбауэровский зонд ^{119m}Sn в узлы сурьмы и теллура соединения $Ge_2Sb_2Te_5$. Как видно из схемы распада изотопов ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te, приведенной на рис. 1, в зависимости от химической природы материнского изотопа дочерние атомы олова могут стабилизироваться либо в узлах сурьмы (если используется изотоп ¹¹⁹Sb), либо в узлах теллура (если используется изотоп ^{119m}Te), образуя антиструктурные дефекты олова.

В настоящей работе для исследования структурных перестроений в пленках Ge₂Sb₂Te₅ используются описанные выше абсорбционные и эмиссионные методики. Они позволили получить информацию как о структурных перестроениях в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процесс кристаллизации аморфных

пленок, так и о природе дефектов олова в структуре кристаллических пленок. Для сравнения были проведены аналогичные исследования кристаллических соединений Sb_2Te_3 и GeTe, а также кристаллических и стеклообразных пленок состава $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ и $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{1.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_5$, Sb_2Te_3 и GeTe и сплавы $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}As_{0.4}Te_{8.1}$ синтезировались из элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 1050°С.

Рентгеноаморфные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{1.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_5$, GeTe, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}As_{0.4}Te_{8.1}$ были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней аналогичного состава на постоянном токе в атмосфере азота на кремниевой подложке. Для получения пленок $Ge_{1.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_5$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}As_{0.4}Te_{8.1}$ использовали изотоп ¹¹⁹Sn с обогащением 92%. Кристаллизацию аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_5$ проводили при температурах 150°C (с образованием *fcc*-фазы) и 310°C (с образованием *hcp*-фазы) [5, 7–10]. Кристаллизация аморфных пленок $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$, $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}As_{0.4}Te_{8.1}$ проводилась при 250°C.

Мессбауэровские источники ^{119m}Sn на основе кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ (*hcp*-фаза) готовили путем диффузии безносительных изотопов ¹¹⁹Sb или ^{119m}Te в аморфную пленку при температуре 310°C в течение 10 ч. Мессбауэровские источники ^{119m}Sn на основе Sb₂Te₃ и GeTe готовили сплавлением соответствующего соединения с безносительными изотопами ¹¹⁹Sb или ^{119m}Te.

Изотопы ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te были получены по реакциям ¹¹⁹Sn(p, n)¹¹⁹Sb и ¹¹⁷Sn(α , 2n)^{119m}Te с последующим хроматографическим выделением безносительных препаратов ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te.

Эмиссионные ¹¹⁹mSn и абсорбционные ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb и ¹²⁵Te мессбауэровские спектры измеряли на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 К. При измерении эмиссионных спектров использовали поглотитель CaSnO₃ (поверхностная плотность по олову 5 mg/cm²). Для источников, приготовленных с использованием ^{119m}Te, спектры снимали после установления динамического радиоактивного равновесия между изотопами ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te. При измерении абсорбционных спектров ^{119m}Te, спектры снимали после установления динамического радиоактивного равновесия между изотопами ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te. При измерении абсорбционных спектров ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb и ¹²⁵Te использовали источники Ca^{119mm}SnO₃, Ca¹²¹SnO₃ и Zn^{125m}Te, соответственно. Аппаратурные ширины спектральных линий (G_{app}) для спектров ^{119m}Sn, ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb и ¹²⁵Te составляли соответственно 0.80(2), 0.79(2), 2.35(6) и 6.20(6) mm/s. Изомерные сдвиги (*IS*) спектров ^{119m}Sn, ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb и ¹²⁵Te приводятся относительно спектров поглотителей CaSnO₃, InSb и ZnTe соответственно.

Состав аморфных и кристаллических пленок $Ge_xSb_yTe_{1-x-y}$, а также состав мишеней, контролировали методом рентенофлуоресцентного анализа (РФА). Из элементарных веществ были синтезированы поликристаллические сплавы $Ge_xSb_yTe_{1-x-y}$ ($Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$, $Ge_{14}Sb_{29}Te_{57}$, $Ge_8Sb_{34}Te_{58}$, $Sb_{40}Te_{60}$ и $Ge_{50}Te_{50}$). Значения x и y приведены с погрешностью ± 0.5 исходя из состава исходной шихты. Рентгенофлуоресцентные спектры измеряли на спектрометре X—Art M при значении анодного напряжения 35 kV. Типичные рентгенфлуоресцентные спектры аморфной пленки и мишени состава $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$ приведены на рис. 2.

Сначала определялись площади под K_{α} -линиями германия S_{Ge} , сурьмы S_{Sb} и теллура S_{Te} , а затем с помощью соотношений типа $x_{\text{RFA}} = S_{\text{Ge}}/(S_{\text{Ge}} + S_{\text{Sb}} + S_{\text{Te}})$ вычисляли



Рис. 2. Рентгенфлуоресцентные спектры пленки и мишени состава Ge₂₂Sb₂₂Te₅₆.

относительные площади спектральных линий германия, сурьмы и теллура. Индекс "RFA" означает, что значения *x* и *y* определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений x_{RFA} и y_{RFA} не превышали ±0.02. На рис. 3 представлены зависимости $x = f(x_{\text{RFA}})$ и $y = f(y_{\text{RFA}})$ для поликристаллических сплавов и пленок (аморфных и кристаллических) различной толщины. Эти зависимости для поликристаллических сплавов удовлетворительно аппроксимируются полиномами $x = 0.6187 x_{\text{RFA}}^3 - 0.0922 x_{\text{RFA}}^2 + 0.2531 x_{\text{RFA}}$ (R = 0.998) и $y = -0.3227 y_{\text{RFA}}^3 - 1.1385 y_{\text{RFA}}^2 + 1.4487 y_{\text{RFA}}$ (R = 0.999), где R – коэффициент достоверности аппроксимации.

Для пленок экспериментальные данные РФА существенно отклоняются от зависимостей $x = f(x_{RFA})$ и $y = f(y_{RFA})$, полученных для поликристаллических сплавов. Кроме того, данные РФА для пленок зависят от их толщины. Объясняется это тем, что соотношения площадей под спектральными линиями германия, сурьмы и теллура зависят от толщины пленки (см., например, экспериментальные точки 3 и 4 на рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные абсорбционной мессбауэровской спектроскопии. Типичные спектры примесных атомов ¹¹⁹Sn в аморфных и поликристаллических пленках, приведенные на рис. 4 и 5, представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.15 - 1.35$ mm/s).

Спектры ¹¹⁹Sn в аморфных пленках Ge₂Sb₂Te₅, Ge_{1.5}Te_{8.5} и Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1} имеют изомерные сдвиги ($IS \sim 2.03-2.08$ mm/s), типичные для изомерных сдвигов спектров ¹¹⁹Sn соединений четырехвалентного олова Sn-IV с тетраэдрической системой химических связей [3–6]. Исходя из величин изомерных сдвигов спектров ¹¹⁹Sn, можно сделать вывод, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структурной сетке этих



Рис. 3. Зависимости $x = f(x_{RFA})$ и $y = f(y_{RFA})$ для массивных поликристаллических сплавов (1) и пленок толщины 40 нм аморфной (2) и поликристаллической (3) и 60 нм аморфной (4).



Рис. 4. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ¹¹⁹Sn в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: аморфной пленке (*a*) и поликристаллических пленках со структурами *fcc* (*b*) и *hcp* (*c*). Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn²⁺.

материалов образуют тетраэдрическую систему sp^3 химических связей. Поскольку в структурной сетке аморфного Ge_{1.5}Te_{8.5} атомы германия могут иметь в своем локальном окружении только атомы теллура, то близость изомерных сдвигов всех исследованных аморфных пленок свидетельствует о том, что и в структурной сетке аморфной пленки Ge₂Sb₂Te₅ атомы германия связаны только с атомами теллура. Уширение спектров ¹¹⁹Sn всех исследованных аморфных пленок объясняется отсутствием в них дальнего порядка в расположении атомов, и является характерным свойством мессбауэровских спектров неупорядоченных структур [3].

Близость изомерных сдвигов спектров ¹¹⁹Sn в поликристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ к изомерному сдвигу соединения SnTe объясняется тем, что кристаллизация пленок не приводит к изменению химической природы атомов в локальном окружении атомов германия (олова). Ширина спектров поликристаллических образцов существенно больше аппаратурной ширины спектральной линии ¹¹⁹Sn. Это свидетельствует о том, что в составе поликристаллических фаз олово образует не соединение SnTe (кристаллическая решетка типа NaCl), а входит в состав твердых растворов $Ge_{1-x}Sn_xTe$ (в пленках $Ge_{1.5}Te_{8.5}$) или в состав *fcc-* и *hcp-*фаз (в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$), для которых мессбауэровские спектры уширяются за счет неразрешенного квадрупольного расщепления. Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым твердые растворы $Ge_{1-x}Sn_xTe$ и *fcc-*фаза $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, а в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически акаженную решетку типа NaCl, а в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически акаженную решетку типа NaCl, а в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, а в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, а в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в и *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа NaCl, в *hcp-*фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеет место тригональная упаковка атомов [7-12]. Это должно приводить к неразрешенному в данном случае квадрупольному расщеплению мессбауэровских спектров I^{19} Sn.

Параметры мессбауэровских спектров поликристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ со структурами *fcc* и *hcp* совпали в пределах погрешности их измерений (для *fcc*-фазы *IS* = 3.53(2) mm/s, *G* = 1.32(4) mm/s и для *hcp*-фазы *IS* = 3.49(2) mm/s, *G* = 1.34(4) mm/s). Это, очевидно, свидетельствует о близости локальной структуры атомов германия в указанных фазах, а установленная в [2] разница в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами, по-видимому, не связана с подрешетками германия.

Таким образом, экспериментально подтвержден вывод авторов [1] о том, что фазовый переход аморфное состояние—кристалл в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ сопровождается изменением координационного состояния атомов германия. Следует также иметь в виду, что этот переход сопровождается изменением валентного состояния германия.

Отметим, что аналогичное перестроение локального окружения атомов германия наблюдается при кристаллизации стекол родственного состава $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ и $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$, что было впервые отмечено авторами [4]. Поликристаллические сплавы $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ различается лишь содержанием мышьяка. Однако изомерный сдвиг для зонда ¹¹⁹Sn в $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ (~2.85(2) mm/s) существенно меньше изомерного сдвига для того же зонда в $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ (см. рис. 5) и близок к изомерному сдвигу интерметалличенского соединения олова Sn^0 с мышьяком SnAs [3].

Спектры ¹²¹Sb кристаллической и аморфной пленок Ge₂Sb₂Te₅, а также спектр поликристаллического соединения Sb₂Te₃ (рис. 6) представляют собой одиночные несколько уширенные линии (максимальное уширение наблюдается для аморфной пленки $G \sim 5.1$ mm/s), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 5.1-5.4$ mm/s) типичны для спектров ¹²¹Sb трехвалентных соединений сурьмы. Поскольку кристаллизация аморфной пленки не приводит к существенному изменению параметров спектров ¹²¹Sb, а также учитывая, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb₂Te₃,



Рис. 5. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ¹¹⁹Sn в Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1} (a, b) и Ge_{1.5}Te_{8.5} (c, d) аморфных (a, c) и поликристаллических (b, d) пленках. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV, Sn⁰ и Sn²⁺.

следует сделать вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных материалах.

Спектры ¹²⁵Те аморфных пленок Ge₂Sb₂Te₅ и Ge_{1.5}Te_{8.5} представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 7) (квадрупольное расщепление QS = 4.42(8) и 8.41(8) mm/s соответственно), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 0.35(6)$ mm/s) типичны для мессбауэровских спектров соединений двухвалентного теллура. Кристаллизация аморфной пленки Ge_{1.5}Te_{8.5} приводит к образованию двухфазной смеси элементарного теллура и теллурида германия, что отражается на структуре спектра, который представляет собой суперпозицию двух компонент, которые относится к указанным выше фазам (см. рис. 7). Спектр кристаллической пленки Ge₂Sb₂Te₅ может быть описан единственным плохо разрешенным квадрупольным дублетом (см. рис. 7) с параметрами IS = 0.30(6) mm/s,



Рис. 6. Мессбауэровские спектры ¹²¹Sb аморфной (*a*) и поликристаллической (*b*) пленок и соединения $Sb_{7}Te_{3}(c)$.

QS = 4.30(8) mm/s и G = 6.52(8) mm/s, отвечающими двухвалентному теллуру. В отличие от Ge_{1.5}Te_{8.5}, кристаллизация аморфной пленки Ge₂Sb₂Te₅ не приводит к ее разделению на несколько фаз. При этом ближайшее окружение атомов теллура в аморфной и кристаллических пленках остается неизменным.

Данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. В процессе диффузионного легирования аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ радиоактивными атомами ¹¹⁹Sb и ^{119m}Te при температуре 310°C происходит кристаллизация пленок с образованиеми *hcp*-фазы [5, 7–10]. Типичные спектры примесных атомов ^{119m}Sn, образовавшихся после радио-активного распада атомов ¹¹⁹Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура кристаллической пленки, приведены на рис. 8.

В случае материнских атомов ¹¹⁹Sb спектр представляет собой одиночную уширенную линию (G = 1.32(2) mm/s), изомерный сдвиг которой (IS = 3.47(2) mm/s) отвечает двухвалентному олову Sn²⁺. Аналогичные параметры имеет спектр примесных атомов ^{119m}Sn, образующихся после радиоактивного распада атомов ¹¹⁹Sb в узлах сурьмы кристаллической решетки Sb₂Te₃ (см. рис. 9). Отсюда можно сделать вывод, что в обоих случаях в локальном окружении атомов ^{119m}Sn²⁺ находятся атомы теллура. Это согласуется с *hcp*-структурой Ge₂Sb₂Te₅ [7].



Рис. 7. Мессбауэровские спектры ¹²⁵Те пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5(a, b)$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}(c, d)$ аморфных (a, c) и поликристаллических (b, d). Показано разложение спектра (d) на одиночную линию (отвечающую фазе GeTe) и квадрупольный дублет (отвечающий фазе теллура).



Рис. 8. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов 119m Sn, образовавшихся после радиоактивного распада атомов 119 Sb в узлах сурьмы и атомов 119m Te в узлах теллура поликристаллической (*hcp*-фаза) пленки Ge₂Sb₂Te₅. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn²⁺ и Sn⁰.



Рис. 9. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn, образовавшихся после радиоактивного распада атомов ¹¹⁹Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура соединений Sb₂Te₃ и GeTe. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn²⁺ и Sn⁰.

В случае материнских атомов ^{119m}Te в Ge₂Sb₂Te₅ спектр представляет собой наложение двух уширенных линий (G = 1.41 - 1.46 mm/s) (см. рис. 8). Более интенсивная линия с изомерным сдвигом (IS = 2.42(2) mm/s), лежащим в области изомерных сдвигов спектров интерметаллических соединения олова, отвечает центрам ^{119m}Sn⁰, образовавшихся после распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах теллура. В слоистой решетке hcp Ge₂Sb₂Te₅ есть три типа слоев теллура с окружением Sb–Te–Sb, Sb–Te–Ge и Ge– Те-Те и, соответственно, три типа узлов теллура [7]. Это приводит к неоднородному изомерному сдвигу на дочернем ядре ^{119m}Sn и уширению спектра. Центры ^{119m}Sn⁰ в подрешетке Те можно рассматривать как антиструктурный дефект, т.к. электронный аналог атома одной подрешетки оказывается в узле другой подрешетки. Менее интенсивная линия (IS = 3.51(2) mm/s) отвечает центрам ^{119m}Sn²⁺, образовавшихся в цепочке распадов ^{119m}Te-¹¹⁹Sb-^{119m}Sn и сместившихся из узлов Те в узлы Sb или Ge за счет энергии отдачи, сопровождающей первый из этих распадов. Рассмотренные выше данные абсорбционной спектроскопии на ¹¹⁹Sn и эмиссионной спектроскопии на ¹¹⁹Sb показывают, что спектры олова в обеих подрешетках *hcp* Ge₂Sb₂Te₅ близки друг к другу. Поэтому невозможно установить, в какую из подрешеток, либо в обе, смещается дочерний атом ¹¹⁹Sb. Если атом 119m Sn оказывается в подрешетке Sb, то его также можно рассматривать как антиструктурный дефект, т. к. электронный аналог атома

одной подрешетки оказывается в узле другой подрешетки. Вытесненный атомом отдачи из "своей" подрешетки атом Sb или Ge создает искажение окружения атома ^{119m}Sn и дополнительное уширение спектра.

Аналогичную структуру имеют спектры примесных атомов ^{119m}Sn, образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах теллура кристаллических решеток Sb₂Te₃ и GeTe (см. рис. 9). При этом во всех случаях в локальном окружении атомов ^{119m}Sn²⁺ находятся только атомы теллура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структуре аморфных и поликристаллических $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ имеют различную симметрию локального окружения (тетраэдрическую в аморфной фазе и октаэдрическую в кристаллической фазе). Этот вывод находится в согласии с результатами исследований кристаллизации аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ методом XANES [1]. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии исследованы примесные центры ^{119m}Sn, образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te идентифицированы атомы олова, которые помещены в сосседние подрешетки и могут служить моделью антиструктурных дефектов в $Ge_2Sb_2Te_5$.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтвердили близость локальной структуры атомов германия в *fcc*- и *hcp*-фазах соединения $Ge_2Sb_2Te_5$, так что установленная в [2] разница в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами не связана с подрешетками германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kolobov A.V., Fons P., Frenkel A.I., Ankudinov A.I., Tominaga J., Uruga T. Understanding the phasechange mechanism of rewritable optical media // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 703.
- 2. Hu C., Yang Z., Bi C., Peng H., Ma L., Zhang C., Gu Z., Zhu J. All-crystalline phase transition in nonmetal doped germanium-antimony-tellurium films for high-temperature non-volatile photonic applications // Acta Materialia. 2020. V. 188. P. 121.
- 3. Bobokhuzhaev K., Marchenko A., Seregin P. Structural and antistructural defects in chalcogenide semiconductors. Mössbauer spectroscopy. Academic Pubblishing, 2020. 282 p.
- Серегина Л.Н., Насрединов Ф.С., Мелех Б.Т., Маслова З.В., Тураев Э.Ю., Серегин П.П. Исследование локальной структуры стекол в системах кремний-теллур, германий-теллур и германий-теллур-мышьяк с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. С. 328..
- 5. *Micoulaut M., Gunasekera K., Ravindren S., and Boolchand P.* Quantitative measure of tetrahedral*sp*³-geometries in amorphous phasechange alloys // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 094207.
- 6. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Насрединов Ф.С., Карулина Е.А., Серегин П.П., Шахович К.Б. Антиструктурные дефекты в стеклообразных сплавах Ge–Te, As–Te и Ge–As–Te // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 326
- 7. Петров И.И., Имамов Р.М., Пинскер З.Г. Электронографическое определение структур Ge₂Sb₂Te₅ и GeSb₄Te₇ // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 417.
- 8. Friedrich I., Weidenhof V., Njoroge W. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 4130.
- 9. *Kato T., Tanaka K.* Electronic Properties of Amorphous and Crystalline Ge₂Sb₂Te₅ Films // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. P. 7340.
- Shelby R.M. Crystallization dynamics of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 104902.
- Siegrist T., Jost P., Volker H. Disorder-induced localization in crystalline phase-change material // Nature materials. 2011. V. 10. P. 202.
- Sousa V. Chalcogenide materials and their application to Non-Volatile Memories // Microelectronic Engineering. 2011. V. 88. P. 807.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2021 г. О. С. Лёзова^{1, *}, О. А. Загребельный¹, Е. Л. Краснопеева^{1, 2}, А. С. Баранчиков³, О. А. Шилова¹, А. Г. Иванова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ²Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: os zar@mail.ru

> Поступила в редакцию 13.01.2020 г. После доработки 26.04.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Получены и исследованы мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, немодифицированного и модифицированного аминосульфоновой кислотой с тетраэтоксисиланом и без него, а также мембраны несшитые фурфуролом, но модифицированные аминосульфоновой кислотой. Исследованы состав, морфология поверхности, степень набухания в воде и удельная электроповодность. Выявлено, что электролитическая мембрана на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, модифицированного тетраэтоксисиланом и аминосульфоновой кислотой, имеет наиболее высокое значение удельной электроповодности (2.35×10^{-2} См/см при температуре 95°С) и более широкий диапазон температурной устойчивости (20–160°С) по сравнению с другими полученными мембранами на основе поливинилового спирта и эталонной мембраны Нафион-115. Определено, что степень набухания разработанных мембран является достаточно высокой по сравнению с эталонной мембраноновы на судельной высокой по сравнению с эталонной мембраноновы на высокой по сравнению с эталонной мембраноновы на высокой по сравнению с эталонной мембраноновы на судельной высокой по сравнению с эталонной мембраноновы на высокой по сравнению с эталонной мембрановы на высокой на вы

Ключевые слова: гибридная электролитическая мембрана, сшитый поливиниловый спирт, фурфурол, золь-гель метод, аминосульфоновая кислота, тетраэтоксисилан, ионная проводимость, степень набухания в воде

DOI: 10.31857/S0132665121020062

введение

В последнее время большое внимание ученых всего мира уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии [1, 2]. Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) являются перспективными экологически чистыми источниками энергии [3]. Как известно, широко применяемая в ТПТЭ перфторированная сульфокислотная мембрана Нафион, обладающая рядом достоинств, имеет и определенные недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и температуре выше 60°С, высокую проницаемость по молекулярному кислороду и высокую себестоимость [4]. Одним из альтернативных типов ионопроводящих мембран для ТПТЭ являются композитные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС) [5, 6]. Выбор ПВС обусловлен его высокой термопластичностью, хорошими пленкообразующими свойствами и экономической доступностью. Необходимо отметить, что немодифицированный ПВС имеет низкую ионную проводимость порядка 10^{-6} См/см, набухает и растворяется в воде [7]. Для увеличения его ионной проводимости, получения нерастворимой формы и уменьшения степени набухания в воде, ПВС модифицируют в водной среде различными сульфокислотами [8–10], фосфорной кислой [11], четвертичными солями аммония [12], сульфированными полимерами в присутствии гетероциклических соединений [13] и сшивающими агентами (в основном глутаровым альдегидом [5] и дикарбоновыми кислотами, в том числе сульфированными [14], а также фурфуролом [15] и формальдегидом [16]). Так, значение ионной проводимости мембран на основе ПВС, сшитого сульфированными дикарбоновыми кислотами или глутаровым адьдегидом, в том числе в присутствии сульфированного ароматического полимера, варьируется в пределах 10^{-5} – 10^{-3} См/см [8, 9, 13]. При этом значение степени набухания мембран в воде изменяется в широком диапазоне от 50 до 560% [13, 17].

Помимо этого, с целью изменения структуры каналов иономера, отвечающих за транспортные свойства, а также для улучшения влагоудерживающей способности этих мембран, в матрицу полимера вводят разнообразные органические или неорганические допанты (хитозан [12], алкоксисиланы [18, 19], оксиды переходных и непереходных металлов [7, 10, 20]). К достоинствам таких композиционных материалов можно отнести увеличение их ионной проводимости, а также улучшение механических свойств, к недостаткам — эксплуатационный ресурс, температурная устойчивость, степень набухания в воде более 80%.

Из вышесказанного следует, что вопрос поиска ионно-модифицирующих компонентов, сшивающих агентов и различных допантов, обеспечивающих получение ионопроводящих композитных гибридных мембран с оптимальным сочетанием эксплуатационных характеристик по-прежнему остается открытым. В частности, анализ научной литературы показал отсутствие информации о разработке ионопроводящих мембран на основе сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, модифицированного аминосульфоновой кислотой (АСК) и, в том числе, тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в органической среде – диметилсульфоксиде (ДМСО). Интересно отметить, что в работе [21] было определено, что для ПВС, ДМСО является более хорошим растворителем, чем этиленгликоль и вода. Тем не менее, полученные результаты в последующем не были использованы исследователями при разработке ионопроводящих мембран на основе ПВС.

В связи с этим, целью настоящей работы является разработка и исследование ионопроводящих мембран на основе сшитой фурфуролом полимерной системы – ПВС, модифицированного АСК с ТЭОС и без него в органической среде – диметилсульфоксиде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мембраны на основе немодифицированного "ПВС" растворяли 2 г ПВС в 20 мл ДМСО и перемешивали полученный 8%-й раствор ПВС в течение 3-х ч при 80°С. Мембраны на основе сшитого ПВС – "ПВС/ФУР", получали согласно методике [15]. В приготовленный 8%-й раствор ПВС добавляли 5.8 мас. % фурфурола и 1 мас. % катализатора – п-толуолсульфоновой кислоты и перемешивали реакционную смесь в течение 12-ти ч при 80°С. Для получения мембраны состава "ПВС/АСК" в приготовленный 10%-й раствор ПВС добавляли 4 мас. % АСК и перемешивали его в течение 8 ч при 80°С. При добавлении в аналогичную реакционную смесь 5.8 мас. % фур-



Рис. 1. Схема синтеза мембран "ПВС", "ПВС/АСК", "ПВС/ФУР", "ПВС/АСК/ФУР" и "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС". Условные обозначения: ПВС – поливиниловый спирт, АСК – аминосульфоновая кислота, ФУР – фурфурол, ТЭОС – тетраэтоксисилан, ДМСО – диметилсульфоксид, кат. – катализатор.

фурола и 1 мас. % катализатора п-толуолсульфоновой кислоты, с последующим перемешиванием в течение 12 ч при 80°С, получали мембрану состава "ПВС/АСК/ФУР". Гибридная органо-неорганическая мембрана "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС" была получена с применением золь-гель технологии. В аналогично приготовленную реакционную смесь, содержащую 7.8 мас. % ПВС, 4 мас. % АСК и 5.8 мас. % ФУР добавляли 0.6 мас. % ТЭОС и 2 капли 2 М водного раствора HCl, затем перемешивали в течение 3 ч при 20°С. Мембраны были отлиты из материала, полученного химическим синтезом в ДМСО, в чашках Петри (рис. 1). Формирование мембран происходило при комнатной температуре при постепенном улетучивании растворителя до достижения постоянной массы.

Для химического синтеза использовали следующие реактивы: поливиниловый спирт марки 16/1 высшего сорта, аминосульфоновая кислота "х. ч.", фурфурол "х. ч.", тетраэтоксисилан "ос. ч.", диметилсульфоксид "х. ч.". Массовая доля ацетатных групп в ПВС марки 16/1 составила 0.8–2%.

ИК-спектры регистрировали на Фурье спектрометре фирмы IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) в режиме однократного нарушенного полного внутреннего отражения. Морфологию поверхности полученных мембран определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ NVision 40-38-50. Измерение удельной электропроводности проводили в двухэлектродной ячейке, подключенной к импедансометру Z-1500 J "Electrochemical Instruments", при комнатной температуре и при нагревании до 200°С.

Степень набухания мембран измеряли согласно методике [22]. Расчет степени набухания (ΔS) полученных мембран на основе ПВС и эталонной мембраны Нафион-115 проводили по формуле:

$$\Delta S = (m_2 - m_1) \times 100/m_1$$

где m_1 – масса исходной мембраны, г; m_2 – масса набухшей мембраны, г.



Рис. 2. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения мембран на основе ПВС: "ПВС" (*a*), "ПВС/ФУР" (δ), "ПВС/АСК" (θ), "ПВС/АСК/ФУР" (ϵ), "ПВС/АСК/ФУР/ГЭОС" (d).

Степень набухания мембран измеряли при комнатной температуре, для этого предварительно взвешенные мембраны помещали в бюксы, содержащие дистиллированную воду, и периодически взвешивали (через 5, 10, 30, 60 мин, 1 и 10 сут) до достижения постоянного значения их степени набухания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 2, для мембраны на основе немодифицированного и несшитого ПВС наблюдаются широкие полосы поглощения с максимумами 3540 и 3225 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями межмолекулярно и внутримолекулярно связанных гидроксильных групп соответственно [23]. За колебания в области 2500– 2800 см⁻¹ отвечают валентные колебания связей С–Н основной цепи полимера. Образование С=О группы определяется появлением интенсивной полосы поглощения в области 1720 см⁻¹. Вероятно, при растворении ПВС в ДМСО в течение 3-х ч при 80°С происходит межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие между ОНгруппами цепей полимера и их частичное окисление с образованием карбонильных групп. Деформационные колебания –CH₂– групп наблюдаются около 1465 см⁻¹ – ножничные колебания, в области 770–850 см⁻¹ – маятниковые. Веерные и крутильные колебания в углеводородах, согласно [24], расположены в спектральной области 1150–1350 см⁻¹. По-видимому, наблюдаемые на ИК-спектре полосы поглощения с максимумами при 914 и 848 см⁻¹ можно отнести к одному из этих колебаний [25].

В ИК-спектре сшитого фурфуролом ПВС – "ПВС/ФУР" (рис. 26), в отличие от несшитого ПВС, валентные колебания связанных ОН-групп появляется в области 3350 см⁻¹. Интересно отметить, что для "ПВС/ФУР" не наблюдается полоса поглоще-

ния при 1720 см⁻¹, но появляется полоса при 1650 см⁻¹, что указывает на частичное взаимодействие (сшивку) ОН-групп ПВС с фурфуролом с образованием O-C-O связи, согласно (1):



Помимо этого, наблюдаются характерные полосы поглощения ароматического кольца ФУР: в области 3100 и 1510–1600 см⁻¹ валентные колебания С=С; в области 1350 см⁻¹ валентные колебания С–О фуранового кольца; около 1000 см⁻¹ валентные колебания С–О–С фуранового кольца; около 780 см⁻¹ внеплоскостные деформационные С–Н колебания фуранового кольца [26, 27].

Для мембраны "ПВС/АСК" (рис. 2*в*) характерно исчезновение полосы поглощения в области 3530 см⁻¹, и появление широкой, структурированной полосы с максимумом 3225 см⁻¹. Это указывает на взаимодействие ОН-групп ПВС с аминосульфоновой кислотой. Вероятно, АСК взаимодействует с гидроксо-группами через сульфогруппу и в результате появляется характеристическое колебание связи S=O сульфонатной группы (O–SO₂) в области 980–1200 и 1400–1350 см⁻¹ [28, 29] и С_{углеродный скелет}– O–SO₂– в области 1185–1165 см⁻¹. Полосы в области 1550–1650, 2000–2500, и 2800– 3000 см⁻¹ свидетельствуют о наличии NH₃⁺ группы [29, 30]. Полосы в области 1430– 1390 и 3300–3030 см⁻¹ соответствуют деформационным и валентным колебаниям связи N–Н иона NH₄⁺ [29]. Полоса 590 см⁻¹ соответствует колебаниям S–N связи в АСК. Сильная полоса поглощения в области 850 см⁻¹ соответствует –CH₂– колебанию ПВС. Необходимо отметить, что в спектре мембраны "ПВС/АСК" тоже отсутствует полоса поглощения в области 1720 см⁻¹. Вероятно, ее исчезновение подтверждает образование модифицированного аминосульфоновой кислотой ПВС (2):



ИК-спектр мембраны "ПВС/АСК/ФУР" (рис. 2*г*) совпадает со спектрами мембран "ПВС", "ПВС/ФУР" и "ПВС/АСК". При этом видно, что полоса поглощения в обла-
сти 1650 см⁻¹ является недостаточно интенсивной по сравнению с аналогичной полосой поглощения мембраны "ПВС/ФУР". Вероятно, это указывает на слабое взаимодействие сшивающего агента ФУР с ПВС. Можно предположить следующее взаимодействие между ПВС, модифицированным АСК и фурфуролом (3):



Как видно из рис. 2∂, спектр мембраны "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС" имеет характерные полосы поглощения мембран на основе "ПВС", "ПВС/ФУР" и "ПВС/АСК". При этом появление пиков в областях 1074–1050, 798 см⁻¹ (характерные полосы асимметрического растяжения силоксановой связи Si–O–Si) и в области 1100 см⁻¹ (колебание связи Si–O–C) указывают на образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны [30]. По-видимому, в органической среде (ДМСО) молекулы ТЭОС взаимодействуют с ОН-группами ПВС с образованием частично полимеризованного ТЭОС (4) и полностью полимеризованного ТЭОС (5) [31]:

$$\begin{array}{c} & & & & & \\ O \\ -O - Si - O - CH_2 \\ O \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{}_n + Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{} & \left[CH_2 \right]_n + nC_2H_5OH \end{array}$$
(4)

В результате образуется единая гибридная полимерная система – поливиниловый спирт–полисилоксан. Это предположение подтверждается отсутствием полосы поглощения валентного колебания ОН-групп ПВС в области 3400 см⁻¹ в спектре гибридной мембраны. Пик, соответствующий группе Si–OR, сливается с пиком сульфонатной группы и наблюдается как широкий пик в области 1150 см⁻¹ [32].

Необходимо отметить, что на ИК-спектре, как для гибридной мембраны, так и "ПВС/АСК/ФУР", наблюдается незначительный по интенсивности пик в области 1650 см⁻¹, что указывает на слабое взаимодействие сшивающего агента – ФУР с ПВС. Помимо этого, наблюдается появление пика низкой интенсивности в области 1690 см⁻¹, возможно, это колебание связи C=O группы фурфурола или частично окисленного ПВС, волновое число которой понижается в результате образования межмолекулярных водородных связей с OH-группами ПВС, согласно (6):





Рис. 3. СЭМ-изображения ионопроводящих мембран: ПВС (*a*), ПВС/ФУР (*б*), ПВС/АСК (*в*), ПВС/ФУР/АСК (*г*), ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС (*д*), бар-линия – 2 мкм.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения полученных мембран. Как видно из рис. 36, наиболее однородную, структурированную и гладкую поверхность имеет мембрана на основе сшитого фурфуролом ПВС – "ПВС/ФУР", что косвенно указывает на образование сшитой полимерной системы. Среди полученных мембран на основе ПВС, ионопроводящими являются мембраны, содержащие в своем составе АСК (табл. 1). Мембрана "ПВС/АСК", в состав которой не входит сшивающий агент – ФУР, имеет наиболее неоднородную и бугристую поверхность (рис. 36). Как видно из рис. 3e-3d, равномерность поверхности ионопроводящих мембран увеличивается в ряду: "ПВС/АСК" < "ПВС/ФУР/АСК" < "ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС". Наличие неоднородной поверхности и агломератов в структуре мембран указывает на высокую степень набухания их в воде. Несшитый ПВС является растворимым в воде полимером, тогда как сшитый ПВС набухает в воде (табл. 1). Степень набухания ПВС определяет качество сшивки – чем выше значение степени набухания, тем ниже механические свойства мембраны в воде.

Морфология поверхности полученных мембран на основе ПВС согласуется с данными ИК-спектроскопии и их степенью набухания в дистиллированной воде. Наиболее сшитой среди исследуемых мембран является мембрана "ПВС/ФУР" – ее степень набухания в воде составляет 15% (табл. 1). Тогда как, среди ионопроводящих мембран

Наименование мембран	Диапазон температурной устойчивости, °С	Максимальное значение ионной проводимости увлажненных мембран, См/см при температуре °С	Степень набухания ∆S мембран, после 10-ти дневной выдержки в ди- стиллированной воде, %
Nafion- 115	20-80	$1.41 \times 10^{-2}(60)$	10
"ПВС"	20-200 [7]	10^{-6} [7]	Растворилась
"ПВС/ФУР"	20-180	$3.46 \times 10^{-5}(65)$	15
"ПВС/ACK"	20-60	$1.35 \times 10^{-2} (40)$	Растворилась
"ПВС/АСК/ФУР"	20-150	$1.53 \times 10^{-2} (90)$	183.2
"ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС"	20-160	$2.35 \times 10^{-2} (95)$	128.6

Таблица 1. Удельная электропроводность мембран и степень набухания их в воде

на основе ПВС наиболее сшитой мембраной (128.6%) является гибридная мембрана. Вероятно, сшивание цепей ПВС этой мембраны происходит не только с помощью ФУР, но и с помощью ТЭОС, что согласуется с ИК-спектром мембраны.

В настоящее время не удалось снизить степень набухания разработанных мембран, показатель набухания полученных мембран существенно выше, чем у эталонной мембраны Нафион-115 (табл. 1). Дальнейшее усовершенствование технологии синтеза, варьирование соотношения компонентов ионопроводящих мембран на основе сшитого ПВС позволит получить электролитические мембраны с заданными механическими свойствами и низкой степенью набухания в воде.

Вместе с тем, значение ионной проводимости и температурный диапазон устойчивости ионопроводящих мембран на основе сшитого ФУР ПВС превышают эти значения для эталонной мембраны Нафион-115 (табл. 1). Так, гибридная мембрана "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС" имеет лучшие значения удельной электропроводности, максимум ее ионной проводимости составил 2.35×10^{-2} См/см при температуре 95° С, что более чем в 1.5 раза выше значений ионной проводимости мембран на основе ПВС, немодифицированных ТЭОС, и эталонной мембраны Нафион-115. Из табл. 1 видно, что диапазон термической стабильности для гибридной мембраны является самым широким среди исследованных ионопроводящих мембран. Интересно отметить, что мембрана "ПВС/АСК", в состав которой не входит ФУР, сохраняет термическую стабильность только до 60°С. Выше этой температуры происходит необратимая деструкция. Тогда как, мембраны на основе сшитого ПВС ("ПВС/АСК/ФУР" и "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС") являются термически стабильными вплоть до 150°С. Наиболее близкими к разработанным ионопроводящим полимерным гибридным мембранам являются мембраны на основе ПВС, сшитые в результате взаимодействия ТЭОС с ОН-группами ПВС, и модифицированные 3-[[3-(триэтоксисилил)-пропил]амино]пропан-1-сульфокислотой, синтезированные в водном растворе [30]. Такие мембраны обладают ионной проводимостью порядка 4.85×10^{-2} См/см (при 30°С). При этом авторы статьи не приводят значение степени набухания этих мембран после длительной 5-10 дневной выдержки в дистиллированной воде. Помимо этого, из материала статьи неясно как изменяется значение ионной проводимости при увеличении температуры до 200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были получены и исследованы мембраны на основе ПВС, сшитые фурфуролом, и в том числе при взаимодействии тетраэтоксислана с ПВС, модифицированные аминосульфоной кислотой и немодифицированные. Выявлена корреляционная зависимость: состав—морфология поверхности—степень набухания в воде—удельная электроповодность полученных мембран. Установлено, что ионопроводящие мембраны на основе сшитого фурфуролом ПВС, допированного АСК, являются более термически стабильными, чем коммерческая мембрана Нафион-115. Введение ТЭОС в состав мембраны на основе сшитого ПВС и допированного АСК, – гибридная мембрана "ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС", способствует значительному увеличению температурного максимума ее ионной проводимости и уменьшению степени набухания в дистиллированной воде. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что перспективными электролитическими мембранами являются органо-неорганические ионопроводящие мембраны на основе сшитого фурфуролом ПВС, модифицированного АСК и ТЭОС, полученные в органической среде – диметилсульфоксиде.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН в области фундаментальных научных исследований и частично по по гранту "Стипендия президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2019–2021 годы" № СП-2094.2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белоглазов В.Ю., Баранов И.Е., Шатковский А.С. Топливный элемент с твердополимерным электролитом: структура каталитического слоя // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10. № 1. С. 29–33.
- Krawczyk J.M., Mazur A.M., Sasin T., Stoklosa A.W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends // Trans. Inst. Aviation. 2014. V. 4. № 237. P. 49–62.
- 3. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16. № 1. С. 7–19.
- Napoli L., Lavorante M.J., Franco J., Sanguinetti A., Fasoli H. Effects on Nafion117 membrane using different strong acids in various concentrations // J. New Materials for Electrochemical Systems. 2013. V. 16. № 3. P. 151–156.
- 5. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 20. № 12. С. 36–41.
- Sachan V.K., Devi A., Katiyar R.S., Nagarale R.K., Bhattacharya P.K. Proton transport properties of sulphanilic acid tethered poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)-PVA blend membranes // European Polymer J. 2014. V. 56. P. 45–58.
- 7. *Moulay S.* Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications // Plymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. V. 54. P. 1289–1319.
- 8. *Михайлова А.М. Колоколова Е.В. Никитина Л.В.* Протонпроводящий полимерный композит. Патент РФ № 2009128844/04, заявка от 27.07.2009; опубликовано 27.09.2010.
- 9. Kanakasabai P, Vijay P, Deshpande A.P., Varughese S. Crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes for fuel cell applications–Surface energy characteristics and proton conductivity // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 946–955.
- Pundir S.S., Kuldeep M., Rai D.K. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA-[C₄C₁Im][HSO₄]-SiO₂ // J. Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. P. 1801-1815.
- Мякин С.В., Сычев М.М., Васина Е.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Взаимосвязь между составом функциональных групп на поверхности гибридных силикофосфатных мембран и протонной проводимостью // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 124–126.

- Gopi K.H., Dhavale V.M., Bhat S.D. Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells // Materials Science for Energy Technologies. 2019. V. 2. Iss. 2. P. 194–202.
- Erkartala M., Aslanc A., Dadia S., Erkilica U., Yazaydind O., Ustaa H., Senb U. Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. Iss. 26. P. 11321–11330.
- Chanthad C., Wootthikanokkhan J. Effects of crosslinking time and amount of sulfophthalic Acid on properties of the sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 101. P. 1931–1936.
- 15. *Gousse C., Gandini A*. Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 5. P. 667–671.
- 16. Jimenez A.R., Gedeon C.P., Castro A.G. Effect of the sulfonation on proton exchange membrane synthesized from polyvinyl alcohol for fuel cell // International J. Applied Engineering Research. 2018. V. 13. № 16. P. 12616–12619.
- Kamoun E.A., Youssef M.E., Abu-Saied M.A., Fahmy A., Khalil H.F., Abdelhai F. Ion conducting nanocomposite membranes based on PVA-HAHAP for fuel cell application: II. Effect of modifier agent of PVA on membrane properties // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 6627–6644.
- 18. Шилова О.А., Цветкова И.Н. Способ получения силикофосфатногопротонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты). Пат. 2505481 Российская Федерация, МПК С01В33/20, H01M4/94. № 2011118350/05; заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 11 с.
- Nagarale R.K., Shahi V.K., Rangarajan R. Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization // Journal of Membrane Science. 2005. V. 248. P. 37–44.
- Realpe J.A., Gomez C.A., Gedeon C., Acevedo M.M., Reyes M, Cortes S.M., Puello A., De Pombo M., Correa J., Ballestero K. Synthesis of a proton exchange membrane from polyvinyl alcohol (PVA) modified with Va₂O₅ for fuel cells // Contemporary Engineering Sciences. 2017. V. 10. № 32. P. 1561–1570.
- Tacx J.C.J.F., Schoffeleers H.M., Brands A.G.M., Teuwen L. Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethylenegly-col and water // Polymer. 2000. V. 41. P. 947–957.
- Солнышкова В.К., Карузина И.А. Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / Сост. Павлодар: Кереку, 2011. 71 с.
- Mansur H.S., Sadahira C.M., Souza A.N., Mansur A.A.P. FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehydem // Materials Science and Engineering. 2008. V. 28. P. 539–548.
- 24. Силверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Мир, М. 1977. 590 с.
- 25. Просанов И.Ю., Матвиенко А.А. Исследование термического разложения ПВС методами ИК- и КР-спектроскопии // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 10. С. 2056–2059.
- 26. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Мухачева В.Д., Макущенко И.С. Проблемы синтеза флороглюцинфурфурольных олигомеров и их анализ по инфракрасным спектрам // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1(часть 1). С. 122–129.
- 27. Белякова Е.Г., Корякова О.В. Исследование процессов отверждения углепластиков методом инфракрасной спектроскопии // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 31. С. 4–9
- 28. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР- и Фурье-ИК-спектры полимеров. Справочник. М: Физматлит. 2001. 656 с.
- Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012. 55 с.
- 30. Bijay P., Tripathi, Vinod K., Shahi. 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1- sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications // Applied Materials and Interfaces. 2009. V. 1. №5. P. 1002–1012.
- Liu S., Zhang Z., Zhang H., Zhang Y., Wei S., Ren L., Wang C., He Y., Li F., Xiao F.-Sh. Phase separation of organic/inorganic hybrids induced by calcination: A novel route for synthesizing mesoporous silica and carbon materials // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 345. P. 257–261.
- Stefanescu M., Stoia M., Stefanescu O., Davidescu C., Vlase G., Sfirloaga P. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55(1). P. 17–23.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

© 2021 г. Л. В. Морозова*

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: morozova l v@mail.ru

> Поступила в редакцию 26.12.2019 г. После доработки 27.07.2020 г. Принята к публикации 06.08.2020 г.

Разработана технология получения нанопористой керамики на основе муллита $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$. Механохимическое активирование оксидов, участвующих при синтезе муллита $(\gamma - Al_2O_3 u$ аморфный SiO_2), позволяет получить однофазный $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 u$ снизить его температуру спекания до 1300° С. Установлено влияние давления прессования и количества порообразующей добавки (карбоната аммония) на величину открытой пористости, объем пор и распределение пор по размерам в спеченной керамике $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Получена муллитовая нанокерамика с открытой пористостью 42-47%, размером пор <200 нм и прочностью при сжатии 50-65 МПа.

Ключевые слова: муллит, механохимическое активирование, открытая пористость, нанопоры, распределение пор по размерам

DOI: 10.31857/S0132665120060153

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксидной керамике, используемой в качестве фильтрационных мембран, применяемых при тонкой очистке жидких и газовых сред в различных отраслях промышленности, продиктован тем, что данная керамика обладает особым комплексом свойств : высокой химической и коррозионной стойкостью, термической стабильностью при температурах эксплуатации ≥500°С, стабильностью геометрических размеров, длительным ресурсом работы и возможностью многократной регенерации.

Несмотря на хрупкость и относительно высокую стоимость керамических фильтров, они быстро окупаются за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы (до 10 лет и выше вместо 1 г. для полимерных мембран) [1]. В современном материаловедении является актуальной проблема разработки и внедрения технологий производства фильтрационных мембран с открытой пористостью >40%, а также с заданным распределением пор по размерам и со средними размерами пор ~30–300 нм. Керамический мембранный фильтр состоит из пористой подложки, которая обеспечивает механическую прочность, и мембранного слоя, определяющего тонкость фильтрации. Композиции на основе оксида алюминия (α -Al₂O₃, MgAl₂O₄) наиболее часто применяют в качестве пористой основы [2–5], на которую шликерным литьем или золь-гель методом наносят селективные слои, позволяющие существенно снизить размер пор (до 100–200 нм) и сделать их распределение мономодальным [1, 6, 7]. Соединение оксида алюминия с диоксидом кремния – муллит также целесообразно использовать при создании фильтрационных мембран [8].

При синтезе муллита из природных образцов (каолин, шамот, кварцевый песок, кремнезем) при температуре ≥1500°С даже в относительно чистых материалах практический выход муллита составляет не более 50-60% от теоретического [9]. Основная трудность получения муллита данным способом заключается в необходимости использования высоких температур, для повышения диффузионной подвижности катионов алюминия и кремния через слой 3Al₂O₃ · 2SiO₂, образующегося на границе между частицами исходных оксидов [10]. Это препятствует формированию требуемой поровой структуры в муллитовой керамике. Важно проведение исследований в направлении разработки технологических приемов для получения 3Al₂O₃ · 2SiO₂ из синтетических компонентов с заданными параметрами открытой пористости и распределением пор по размерам. На данный момент в научной литературе практически отсутствуют сведения об условиях формирования пористой структуры в муллите с размером пор <300 нм. Авторы патента [11] описывают получение керамики $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с открытой пористостью ~50% и размером частиц 10-100 мкм в температурном интервале 1400-1700°С, однако, в таком крупнодисперсном керамическом материале крайне сложно достичь равномерного распределения пор по размерам, не говоря уже о создании поровой структуры необходимой для фильтрационных мембран. Для снижения температуры образования муллита и получения на его основе тонкопористой керамики желательно использовать дисперсные компоненты [12], что позволит сформировать в конечном изделии нанопористую структуру.

Применение механохимического активирования (MA) при синтезе $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ дает возможность увеличить не только дисперсность порошков, но и создает дополнительные структурные дефекты, позволяющие интенсифицировать процесс образования и спекания муллитовой керамики при температурах $\leq 1300^{\circ}C$ [13]. В исследованиях [14–17], посвященных механохимическому активированию синтеза муллита, также отмечается положительное влияние MA на процесс формирования $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и указывается на возможность снижения температуры спекания муллитовой керамики на $200-300^{\circ}C$ по сравнению с методом твердофазного синтеза.

Цель работы — синтез однофазного муллита, используя механохимическое активирование γ -Al₂O₃ и аморфного SiO₂, получение на его основе керамики с контролируемой открытой пористостью (~40–45%) и размером пор менее 200 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker) применяли для идентификации структуры и фазового состава порошков. Съемку проводили в интервале углов 2θ : $15^{\circ}-65^{\circ}$ при комнатной температуре. Средний размер кристаллов порошков и зерен в спеченной керамике рассчитывали по формуле Селякова-Шерера: $d = 0.9 \lambda/(\beta \cos \theta)$ [18]. Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) оценивали площадь удельной поверхности порошков (анализатор сорбции газов Quantachrom NOVA 1200e). Дифференциальный термический анализ (ДТА, дериватограф О-1000 фирмы МОМ) применяли для изучения процессов термического разложения в интервале температур 20-1000°C. Термическую обработку порошков и спрессованных компактов проводили в интервале температур 500-1300°С (электрическая печь фирмы Naberterm с программным управлением). Методом гидростатического взвешивания определяли открытую пористость керамических образцов [19]. Методом ртутной порометрии установили общий объем пор и распределение пор по размерам в спеченной керамике (порометр фирмы Carlo Erba Strumentazione модель 2000). Применяли метод определения предела прочности при сжатии [20] и методы определения кислотостойкости и щелочестойкости термостойкой керамики [21].

	· · · ·	2 5 2	
Наименование реагента	Химическая формула	Марка реактива	ГОСТ
Азотнокислый алюминий	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	"х. ч."	3757-75
Аммиак водный	NH ₄ OH	"ч. д. а."	3760-79
Кремниевая кислота	$SiO_2 \cdot nH_2O$	"ч. д. а."	4214-78
Карбонат аммония	(NH ₄) ₂ CO ₃	"ч."	3770-75

Таблица 1. Исходные реагенты для синтеза керамики $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Синтез порошков-прекурсоров для получения муллита

С учетом результатов работы [22], в которой отмечено, что при синтезе муллита из алюмосиликатов существенное значение имеет дисперсность оксида алюминия, а также принимая во внимание исследования по выбору оптимальных компонентов для получения $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [14–17], для синтеза однофазного муллита использованы нанодисперсный γ - Al_2O_3 и аморфный SiO₂, полученные из реагентов, приведенных в табл. 1.

$\gamma - Al_2O_3$

Из соли Al(NO₃)₃ · 9H₂O был приготовлен разбавленный раствор с концентрацией 0.1 М, из которого осуществляли осаждение гидроксида алюминия водным раствором NH₄OH (~1 М). Процесс осаждения проводили при температуре 0–2°C на водно-ледяной бане для уменьшения степени агломерации Al(OH)₃. Значение pH в реакционном сосуде поддерживали на уровне 9.0–9.5 единиц, чтобы избежать растворения уже образовавшегося гидроксида алюминия. Гелеобразный осадок Al(OH)₃ подвергали вакуумной фильтрации, а затем термообрабатывали при 150°C (1 ч) в сушильном шкафу SNOL до образования бемита (AlOOH) (рис. 1*a*).

Методом дифференциального термического анализа исследовано термическое поведение AlOOH (рис. 2*a*). В интервале температур 100–300°С происходит дегидратация бемита. На кривой ДТА регистрируется экзотермический эффект (420–485°С), соответствующий кристаллизации оксида алюминия. Далее РФА порошка, после обжига AlOOH при 500°С (1 ч), свидетельствуют об образовании γ -Al₂O₃, средний раз-



Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных при термическом разложении гидроксида алюминия: бемит (150°C) (*a*), γ -Al₂O₃ (500°C) (*b*). \bigcirc – AlOOH, $\Box - \gamma$ -Al₂O₃.



Рис. 2. Дифференциально-термический анализ AlOOH (*a*) и SiO₂ · nH₂O (δ).



Рис. 3. Дифрактограммы порошков, полученных при термическом разложении кремниевой кислоты: аморфный SiO₂ (200°C) (*a*), α-кристобалит (900°C) (*b*).

мер кристаллов которого составляет 18–20 нм, а площадь удельной поверхности ~115 м²/г. Экзоэффекты при 760 и 980°С указывают на фазовые переходы γ -Al₂O₃ $\rightarrow \delta$ -Al₂O₃ и δ -Al₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ соответственно.

SiO_2

Для получения аморфного SiO₂ кремниевую кислоту подвергали термическому разложению. На рис. 26 видно, что в интервале температур 100–250°С фиксируется глубокий эндотермический эффект, характеризующий дегидратацию SiO₂ · nH₂O. Именно в этом интервале температур происходит основная потеря массы образца (~54%, кривая TГ) и кремниевая кислота переходит в аморфный SiO₂ (рис. 3*a*). Площадь удельной поверхности диоксида кремния после термообработки при 250°С (1 ч) составляет ~300 м²/г. По данным РФА, в интервале температур 250–850°С диоксид кремния не претерпевает фазовых изменений и образец остается рентгеноаморфным. Выше 850°С наблюдается незначительный экзотермический эффект, обусловленный, по данным РФА (рис. 3*6*), кристаллизацией α -кристобалита из аморфного оксида кремния.



Рис. 4. Дифрактограммы муллита, полученного при 1100°С (*a*) и при 1300°С (*b*). \diamond – 3Al₂O₃ · 2SiO₂, \Box – α -кристобалит.

Получение пористой муллитовой керамики

В исследованиях [14–17], отмечается, что алюмосиликатная структура начинает формироваться в процессе МА и последующее нагревание МА-порошка ведет к образованию фазы со шпинельной структурой, которая превращается в муллит при 1100°C [15]. Учитывая вышесказанное, смешение γ -Al₂O₃ и аморфного SiO₂ в соотношении Al₂O₃ : SiO₂ = = 3 : 2 (как в муллите) осуществляли в режиме сухого помола в планетарной мельнице фирмы Fritch в течение 15 мин (соотношение массы мелющих шаров из высокоплотной алюмооксидной керамики к общей массе порошка составляло 10 : 1).

Для формирования пористой структуры в $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ использовали метод выгорающих добавок, основанный на введении и последующем выжигании порообразующего компонента. Данный метод перспективен для получения проницаемой керамики с порами каналообразной формы [23]. В МА-смеси добавляли порообразователь (карбонат аммония) в количестве 10 и 20 мас. % к общей массе порошка и перемешивали еще в течение 10 мин для гомогенного распределения (NH₄)₂CO₃ во всем объеме смеси, чтобы после его выгорания получить равномерную пористую структуру в конечном изделии.

Из МА-смесей порошков методом одноосного двухстороннего прессования на гидравлическом прессе (ПГР-10) при давлениях 70 и 100 МПа прессовали таблетки (d = 30 мм, h = 2-3 мм). Спрессованные образцы обжигали на воздухе при температурах 1100, 1200 и 1300°С (2 ч), скорость нагревания составляла ~400°С/ч [8, 9]. Охлаждение образцов не регулировали и проводили вместе с печью. По результатам РФА после обжига при 1100°С получены образцы муллита с небольшой примесью фазы α -кристобалита (рис. 4*a*), и открытой пористостью 53 и 57% в зависимости от количества (NH₄)₂CO₃. Образцы оказались непрочными и разрушались под воздействием небольших механических нагрузок. При дальнейшем повышении температуры 1100°С \rightarrow \rightarrow 1200°С фаза α -кристобалита растворяется в 3Al₂O₃ · 2SiO₂, образуя твердый раствор диоксида кремния в муллите [24]. После обжига при 1300°С получены однофазные образцы 3Al₂O₃ · 2SiO₂ (рис. 4*б*). Значения линейной усадки, открытой пористости и среднего размера зерен в спеченных образцах муллита приведены в табл. 2.

Поскольку пористая проницаемая алюмооксидная керамика востребована в качестве фильтрующих элементов, работающих в условиях воздействия на них как кислот, так и щелочей, была проведена оценка химической стойкости полученных образцов муллита. Для определения химической стойкости были выбраны образцы $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, спеченные при $1300^{\circ}C$. Оценку химической стойкости проводили по методике [21]. Образцы

Состав	Давление	Темпера- тура спе-	Линей- ная	Сред- ний	Откры-	Объем	Предел прочно-	Химич стойко	неская ость, %
МА-шихты	ния, МПа	кания, °С	усадка, %	зерна, нм	стость, %	см ³ /г	сжатии, МПа	HNO ₃	NaOH
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 +$	75	1300	3	85	40	0.310	62	96.5	84.7
+ 10 мас. % (NH ₄) ₂ CO ₃	100	1300	5	73	38	0.295	65	97.1	85.1
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 +$	75	1300	7	97	47	0.437	55	96.1	83.7
+ 20 мас. % (NH ₄) ₂ CO ₃	100	1300	5	89	45	0.415	59	96.8	84.3

Таблица 2. Условия получения и свойства пористой керамики 3Al₂O₃ · 2SiO₂

перед исследованиями сушили до постоянства массы при температуре 120°С, а затем помещали в азотную кислоту (концентрация 2 М) или в гидроксид натрия (концентрация 2 М) и выдерживали в течение 1 ч при температуре 60°С. После этого образцы промывали дистиллированной водой, сушили до постоянства массы и определяли химическую стойкость по потере массы. Образцы пористого муллита имеют достаточно высокие значения кислотостойкости и щелочестойкости (табл. 2). Полученные данные хорошо коррелируют с результатами, приведенными в работе [25].

Методом ртутной порометрии исследована пористая структура образцов $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, спеченных при 1300° C. Установлено, что после прессовки MA-смесей под давлением 70 МПа получается керамика с бимодальным распределением пор по размерам. Использование (NH₄)₂CO₃ в количестве 20 мас. % увеличивает размер пор приблизительно в 1.5 раза, по сравнению с 10 мас. % бикарбоната аммония (рис. 5). Увеличение давления прессования MA-смесей до 100 МПа приводит к образованию керамики с достаточно узким мономодальным распределением пор по размерам 80-125 нм для 10 мас. % (NH₄)₂CO₃ и 102–153 нм для 20 мас. % (NH₄)₂CO₃ (рис. 6). В табл. 2 приведен объем пор во всех исследованных образцах. Также установлено, что пористая структура муллита влияет на предел прочности муллитовой керамики при сжатии, чем меньше размер и объем пор, тем больше значения прочности (табл. 2, рис. 6).

Учитывая тот факт, что размер пор в образцах $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ не превышает 200 нм, а открытая пористость составляет 40–47%, полученный муллит можно использовать без селективных слоев в определенных случаях фильтрации жидкостей. Это является по-



Рис. 5. Распределение пор по размерам в керамике $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($P_{\text{прес}} = 70$ МПа, 1300° С, 2 ч). 10 мас. % (NH₄)₂CO₃ (*a*); 20 мас. % (NH₄)₂CO₃ (*b*).



Рис. 6. Распределение пор по размерам в керамике $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($P_{прес} = 100 \text{ M}\Pi a$, $1300^{\circ}C$, 2 ч). 10 мас. % (NH₄)₂CO₃ (*a*); 20 мас. % (NH₄)₂CO₃ (*b*).

ложительным аспектом, поскольку при нанесении селективных слоев на пористую подложку методом шликерного литья, который наиболее часто используется, появляется проблема устранения пузырьков, образующихся в процессе изготовления шликера и его фиксации на керамике. В результате термообработки для закрепления селективных слоев в нем будут формироваться пустоты и это может приводить к образованию крупных пор и растрескиванию мембранного покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения однофазной нанопористой муллитовой керамики, включающий механохимическое активирование γ -Al₂O₃ и аморфного SiO₂, введение в MA-смесь порообразователя (карбонат аммония) и спекание спрессованных образцов при температуре 1300°C (2 ч). Установлено влияние количества (NH₄)₂CO₃, вводимого в MA-смесь, и давления прессования на открытую пористость керамики, объем пор и распределение пор по размерам. Показана возможность получения керамики 3Al₂O₃ · 2SiO₂ с открытой пористостью ~45% и мономодальным распределением пор в интервале от 80 до 150 нм, которую целесообразно использовать при создании фильтрационных элементов для разделения жидкостей, а также в системах подготовки питьевой воды.

Автор благодарит д. х. н. А.Е. Лапшина за проведение рентгенофазового анализа и к. х. н. Е.А. Васильеву за помощь в обсуждении данных, полученных методом ртутной порометрии.

Работа проведена в рамках темы НИР "Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий".

№ государственной регистрации (ЦИТ и С): АААА-А19-119022290091-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Комоликов Ю.И., Благинина Л.Л. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран (обзор) // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 5. С. 20–28.
- 2. Буякова С.П., Кульков С.Н. Формирование структуры пористой керамики, спеченной из нанокристалических поршков // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 11. С. 6–11.
- 3. *Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б., Кутейникова А.Л.* Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего // Стекло и керамика. 2009. № 6. С.18–21.
- 4. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Шилова О.А*. Получение и свойства пористой керамики на основе алюмомагниевой шпинели и диоксида циркония // Перспективные материалы. 2017. № 3. С. 59–69.

- Васильева Е.А., Морозова Л.В., Лапшин А.Е., Конаков В.Г. Пористая керамика на основе алюмомагниевой шпинели // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 898–902.
- 6. Зырянов В.В. Многослойные керамические мембраны с селективной проницаемостью // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С.32–49.
- 7. Витязь П.А., Прохоров О.А., Шелехина В.М., Пилиневич Л.П. Технология изготовления керамических мембранных фильтров с градиентной микро- и нанопористой структурой // Вестник ДГТУ. 2008. Т. 8. № 1. С. 37–41.
- 8. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика: Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ. 2004. 75 с.
- 9. Дятлова Е.М., Какошко Е.С., Подболотов К.Б. Влияние вида сырья и активирующих добавок на процесс спекания, свойства, и структуру керамики на основе системы Al₂O₃−SiO₂ // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7–8. С. 12–18.
- 10. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учебное пособие. М.: Металлургия, 1985. 480 с.
- Патент РФ № 2182569 / Владимиров В.С., Мойзис С.Е., Карпухин И.А., Корсун С.Д., Долеов В.И. / Пористый огнеупорный муллитовый материал и способ его получения. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент) 2002, № 12.
- 12. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 223 с.
- 13. Зырянов В.В. Механохимическая керамическая технология // Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. 102 с.
- 14. *Карагедов Г.Р., Любушко Г.И*. Механохимически стимулированный синтез однофазного муллита // Химия в условиях устойчивого развития. 1998. Т. 6. № 2–3. С. 161–163.
- 15. *Temuujin J., Okada K., Mackenzie K.D.* Comparative study of mechanochemical preparation of aluminosilicate precursors and amorphous silica // Brit. Ceram. Trans. 2000. V. 99. № 1. P. 76–79.
- 16. Патент РФ № 2463275 / Аввакумов Е.Г., Лепезин Г.Г., Сереткин Ю.В. / Способ получения муллита. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент) 2012, № 2.
- 17. Пимков Ю.В., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Безруков Р.М. Физико-химический анализ механоактивированного процесса муллитизации // Огнеупоры и техническая керамика 2014. № 4–5. С. 22–31.
- 18. *Гусев А.И., Курлов А.С.* Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
- 19. Межгосударственный стандарт ГОСТ 2409-2014.
- 20. Национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 7875-83.
- 21. Межгосударственные стандарты ГОСТ 473.1-81 и ГОСТ 473.2-81.
- 22. Назарова Т.И., Игнатова Т.С., Перепелицын В.А, Кудрявцева Т.Н. Влияние микроструктуры на свойства синтетических алюмосиликатных изделий // Огнеупоры. 1981. № 12. С. 44–47.
- 23. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: Металлургия, 1971. 208 с.
- 24. *Беляков А.В.* Твердые растворы оксида кремния в муллите // Стекло и керамика. 2003. № 12. С. 17–20.
- Морозова Л.В., Лапшин А.Е., Дроздова И.А. Получение и исследование пористой алюмосиликатной керамики // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 578–584.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИООБРАСТАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ БЕЛОГО МОРЯ

© 2021 г. О. А. Шилова^{1, 2}, В. В. Халаман³, А. Ю. Комендантов³, Ю. А. Кондратенко^{1, *}, Л. Н. Ефимова¹, И. Н. Цветкова¹, Т. А. Кочина¹

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

> ³Зоологический институт Российской академии наук, Университетская наб., 1, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: kondratencko.iulia@yandex.ru

> > Поступила в редакцию 17.04.2020 г. После доработки 27.07.2020 г. Принята к публикации 06.08.2020 г.

Разработаны лакокрасочные покрытия на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом с добавкой эпоксидно-диановой смолы шести различных составов. Покрытия отличаются природой наполнителей (анатаз, рутил, оксиды кобальта и лантана) и составом мягких биоцидных добавок атранового ряда (протатран салициловой кислоты и гидрометаллатраны на основе комплексов триэтаноламина с солями цинка(II) и меди(II)). Исследован процесс биообрастания в естественных условиях Белого моря. Проведен сравнительный анализ сообществ обрастания, сформировавшихся на исследуемых пластинах за 2.5 мес. экспозиции в море в зависимости от состава покрытий. Основу обрастания составили прикрепленные формы: сцифистомы (полипоидная стадия) медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea* sp., мидии *Mytilus edulis* и гидроид *Obelia longissima*. Эффективность одного и того же лакокрасочного покрытия не одинакова по отношению к разным видам.

Ключевые слова: лакокрасочные композиции, противообрастающие покрытия, биообрастание, мягкие биоциды, атраны, триэтаноламин, скорость выщелачивания

DOI: 10.31857/S0132665120060244

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует высокая потребность в разработке экологически безопасных, эффективных и недорогих способов защиты плавательных средств от биообрастания. В морской среде обрастание приносит особенно сильный ущерб эксплуатируемым в ней объектам [1]. Как известно, биообрастание — это поселения живых организмов на искусственных и природных твердых поверхностях, в том числе на камнях, подводных поверхностях судов, портовых и других сооружениях. В результате обрастания судов повышается сопротивление их движению, возрастает требуемая мощность энергетических установок для сохранения первоначальной скорости [2]. Наиболее востребованным способом защиты плавсредств от морского обрастания остаются защитные лакокрасочные покрытия различной природы, стабильные по составу и саморазмывающиеся, как с гладкой, так и с супергидрофобной поверхностью [1–6]. Основным недостатком многих покрытий является их высокая стоимость.

Недорогие материалы на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксидных смол являются химически и коррозионностойкими лакокрасочными материалами и остаются востребованными для защиты от морского обрастания. Особый интерес представляет создание на поверхности таких покрытий высокой гидрофобности, вплоть до супергидрофобности. В работах [6–10] показано, что супергидрофобные покрытия обладают рядом уникальных функциональных свойств, таких как водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию и загрязнению неорганическими и, в ряде случаев, органическими соединениями. Эти качества позволяют использовать их в качестве антиобледенительных, самоочищающихся, противокоррозионных, противообрастающих покрытий. В работе [11] разработано противообрастающее покрытие на основе эффективного комплекса биоцидов, которое обеспечивает длительную защиту подводного корпуса судна в условиях тропиков. Сочетание растворов виниловых сополимеров с канифолью и новым комплексом биоцидов позволяет получать более эффективное противообрастающее покрытие за счет того, что происходят одновременно два процесса: медленное выщелачивание биоцида и растворение пленкообразователя.

В данной работе были разработаны лакокрасочные композиции на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксидно-диановой смолы шести различных составов, эффективность которых, как противообрастающих покрытий, была проверена в естественных условиях Белого моря. Для усиления противообрастающего эффекта была повышена степень гидрофобности покрытий (угол смачивания ~120-140 град), а также в их составы были введены мягкие биоцидные добавки. В качестве наполнителей были использованы оксиды кобальта и лантана в нетоксичных концентрациях, а также внутрикомплексные соединения триэтаноламина (ТЕА) атрановой структуры (атраны). Выбор последних был обусловлен тем, что атраны малотоксичны, обладают широким спектром биологической активности и находят применение в медицине, сельском хозяйстве, микробиологии и других областях [12–16]. Ранее был синтезирован ряд новых представителей класса атранов: протатранов триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот [17-21] и гидрометаллатранов комплексов ТЕА с биоактивными солями металлов [22-26], обладающих противомикробным действием. Было показано, что введение мягкого биоцида на основе протатрана карбоновой кислоты (протатран А) в составы органосиликатных композиций повышает их биостойкость к воздействию микроорганизмов из различных таксономических и экологических групп [27]. Для усиления эффекта вышелачивания биоцида в состав покрытий было введено большое количество канифоли [28].

Цель данного исследования — оценка противообрастающей активности разработанных покрытий, обладающих особым рельефом поверхности и содержащих различные "мягкие" биоцидные добавки, по отношению к разным видам обрастателей при натурных испытаниях в Белом море.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление лакокрасочных композиций (ЛКК)

Лакокрасочные композиции были изготовлены на основе коммерческого сополимера винилхлорида с винилацетатом ВА 15, содержащего 85–87% винилхлорида и 13–15% винилацетата (ГОСТ 12099-75), и коммерческой неотвержденной эпоксидно-диановой смолы ЭД 20, с массовой долей эпоксидных групп ~20.0–20.5% (ГОСТ 10587-84). Эти компоненты традиционно используют в судовых покрытиях. В качестве наполнителей были использованы: высокодисперсные оксиды титана (рутил, анатаз), оксиды кобальта и лантана, модификатор и структурообразующий агент – аэросил марок А 300 и

Маркировка соста- вов (№ пластин)	Наполнитель: состав/мас. %	Модификатор аэросил/мас. %	Добавки	Пластификатор канифоль, мас. %
Состав 1 (Контроль) (№ 1-7)	Рутил/100	A 300 / 0.5	_	9
Состав 2 (№ 8-14)	Рутил : анатаз = = 20 : 80	R-974 / 10	_	15
Состав 3 (№ 15-21)	$Co_2O_3 : La_2O_3 = 50 : 50$	R-974 / 10	 Минеральная добавка: хлориды кобальта и лантана Кремнезоль на основе тетраэтоксисилана 	15
Состав 4 (№ 22-28)	Рутил : анатаз = = 20 : 80	R-974 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Cu(II) гидрометалла- тран (1 мас. %)	15
Состав 5 (№ 29-35)	Рутил : анатаз = = 20 : 80	A 300 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Zn(II) гидрометалла- тран (1 мас. %)	15
Состав 6 (№ 36-42)	Рутил : анатаз = = 20 : 80	R-974 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Zn(II) гидрометалла- тран (1 мас. %)	15

Таблица 1. Описание экспериментальных составов лакокрасочных композиций на основе сополимера A 15 и эпоксидной смолы ЭД 20

Примечание: мас. % указаны по отношению к сухому остатку.

гидрофобизированный R-974, кремнезоль на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в кислой водно-спиртовой среде; пластификатор — канифоль; минеральные легирующие биоцидные добавки — хлориды кобальта и лантана. В качестве мягких биоцидов были выбраны следующие соединения: протатран салициловой кислоты (протатран A) [19, 27] и гидрометаллатраны на основе комплексов TEA с солями цинка(II) и меди(II) [22, 26].

Покрытия наносили распылением с помощью аэрографа на подложки — пластины размером 150 × 150 × 2 мм, стеклотекстолит СТЭФ ГОСТ 12652; 1 слой — грунтовка (праймер 0263), 2-ой и 3-ий слои — экспериментальные составы 1—6. В качестве грунтовки использовали праймер "Эмлак" ЭП 0263 на основе эпоксидных смол и кислотного разбавителя (раствора ортофосфорной кислоты в органических растворителях). Для каждого состава было изготовлено по 7 пластин (всего 42 пластины). Описание экспериментальных составов 1—6 лакокрасочных композиций представлено в табл. 1.

Методика эксперимента

Пластины с нанесенными покрытиями были установлены на специально оборудованном полевом полигоне, расположенном в бухте Круглая (губа Чупа, Кандалакшский залив Белого моря). Пластины были подвешены в толще воды на леске сечением 0.8 мм на глубине 3 м в горизонтальном по отношению к поверхности воды положении и не имели контакта с грунтом. Продолжительность экспозиции пластин в море составила 74—82 суток. Неодинаковая продолжительность экспозиции вызвана тем, что пластины изымали из воды последовательно по мере их обработки, а сама обработка заняла около недели. Для анализа использовали только нижнюю сторону пластин. После окончания экспонирования с нижних поверхностей пластин снимали все живые организмы, определяли их видовую принадлежность, численность и массу. Все пластины тщательно просматривали под бинокулярным микроскопом МБС-1 или МБС-10. Взвешивание обнаруженных организмов производили после обсушивания на фильтровальной бумаге, биомассу организмов пересчитывали на 1 м².

Для математической обработки экспериментальных данных использовали двухфакторный дисперсионный анализ. Первый фактор — состав покрытия пластин (6 градаций), второй фактор — время извлечения пластин и их обработки (3 градации). Время съемки пластин было разбито на три интервала по три дня (3 градации фактора). Для попарного сравнения действия составов применяли post-hoc анализ с поправкой на множественность сравнения (LSD-test Фишера). Для визуализации различий между сообществами обрастания, сформировавшимися на пластинах с разным покрытием, применили метод многомерного шкалирования (MDS). Достоверность различий проверяли с помощью процедуры ANOSIM. Матрицу сходства вычисляли по индексу Брея—Кертиса. В качестве обилия видов использовали биомассы организмов, нормированные извлечением квадратного корня. Различия считали достоверными при уровне значимости p < 0.05. В тексте и на рисунках в качестве показателя варьирования признака указаны стандартные ошибки среднего. Для расчетов были использованы пакеты статистических программ Statistica 7 и Primer 6 (Clarke, Gorley, 2006).

Индекс противообрастающей эффективности покрытий ($I_{3\phi}$, %) был рассчитан по следующей формуле:

$$I_{\text{2D}} = (1 - B_{\text{test}} / B_{\text{contrl}}) \times 100,$$

где B_{test} — биомасса обрастания (группы видов или отдельного вида) на пластинах с тестируемым экспериментальным составом 2—6; B_{contrl} — биомасса обрастания (группы видов или отдельного вида) на пластинах, покрытых контрольным составом 1.

Если биомасса обрастания на пластинах с тестируемым составом выше, чем на контрольных пластинах, тогда Индекс эффективности (I_{ab} , %) рассчитывали по формуле:

$$I_{\ni \oplus} = -(1 - B_{\text{contrl}} / B_{\text{test}}) \times 100.$$

Определение скорости выщелачивания биоцидов. Скорость выделения (выщелачивания) биоцидов в окружающую среду является основной характеристикой эффективности покрытий. Кроме того, эффективность противообрастающих лакокрасочных покрытий определяется структурой покрытия и многими внешними факторами. Эффективность и срок службы противообрастающих покрытий зависят от концентрации биоцидов в покрытии, его толщины, а также от внешних факторов среды: температуры, pH, солености и скорости потока воды, воздействия бактерий. Эффективность защиты от обрастания определяется, в конечном счете, массоотдачей биоцида с поверхности покрытия. Поэтому для характеристики покрытия используют скорость выщелачивания — количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности (мкг/см² сут.).

Для определения противообрастающей эффективности разработанных лакокрасочных покрытий было рассчитано количество выделяемого биоцида с его поверхности в моделированную морскую воду (искусственную морскую воду). Исследуемые образцы – подложки $100 \times 100 \text{ мм}^2$ в количестве 9 шт. (3 шт. каждого вида покрытия) были помещены в искусственную морскую воду. В заданном временном интервале – каждые 7 сут проводили анализ воды в отобранных пробах модельных растворов на содержание ионов меди и цинка – составных элементов мягких биоцидов на основе Cu(II)- и Zn(II)-содержащих гидрометаллатранов, в расчете на 1 л. Для моделирования процесса выщелачивания биоцидов были созданы условия естественной морской среды, моделирующие высвобождение биоцидов в морскую воду (3.5% (0.6 моль/л) водный раствор хлорида натрия; температура $25 \pm 4^{\circ}$ С; периодическое перемешивание). Определение массовой концентрации мягких биоцидов, содержащихся в лако-



Рис. 1. Строение "мягких" биоцидов атранового ряда: Протатран А [19, 27] (*a*); Zn(II) гидрометаллатран [22] (*б*); Cu(II) гидрометаллатран [26] (*в*).

красочных покрытиях, изучали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ГОСТ 22001) на приборе Shimadzu ICPE-9000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки в естественных условиях способности разрабатываемых лакокрасочных покрытий сдерживать развитие биообрастания были изготовлены шесть различных композиций на полимерной основе. Как указывалось выше, в качестве полимерной основы во всех составах были использованы достаточно недорогие сополимеры винилхлорида с винилацетатом. В качестве наполнителя — нетоксичные оксиды переходных металлов (диоксид титана в форме рутила или анатаза или оксиды кобальта и лантана в нетоксичных концентрациях). Добавка эпоксидно-диановой смолы выполняла функцию сшивающего агента. Аэросил, как негидрофобизированный (А 300), так и гидрофобизированный (R-974), вводили в лакокрасочные композиции в существенно более высокой концентрации, чем обычно принято в лакокрасочной технологии (табл. 1). Введение в композицию покрытия аэросила, особенно гидрофобизированного, в совокупности с другими ее компонентами придает поверхности покрытий высокую степень гидрофобности, вплоть до супергидрофобности (120-140°) [7]. Предполагалось, что повышенная гидрофобность покрытий, эксплуатирующихся в водной среде, затруднит прикрепление личинок организмов-обрастателей, или они могут легко удаляться потоком воды при движении судна [3]. Для усиления противообрастающего действия покрытий в их составы были введены мягкие биоциды на основе биологически активных соединений триэтаноламина (атранов) (рис. 1), а для обеспечения лучшего эффекта выщелачивания была введена канифоль. В покрытия контрольного состава 1 не вводили избыточное количество гидрофобизированного аэросила R 974. Наоборот, введенный в небольших количествах негидрофобизирован-



Рис. 2. Краевой эффект на пластине № 23 состава 4.

ный аэросил А 300 и тонкодисперсный наполнитель рутил обеспечили покрытиям этого состава гладкую поверхность.

Биообрастание составов ЛКК 1-6

Внешний вид пластин после экспозиции в морской воде в течение 74–82 сут позволяет говорить о том, что обрастание имело приблизительно одну и ту же (или варьирующую в одних и тех же пределах) интенсивность на всех пластинах независимо от того, каким составом они покрыты. Визуальный осмотр показал, что среди пластин, покрытых одним и тем же составом, встречались как более, так и менее обросшие, что, вероятно, объясняется естественной стохастичностью заселения пластин организмами-обрастателями. Следует отметить, что при обрастании всех пластин в той или иной мере проявлялся "краевой эффект" (по краям пластин обрастание более интенсивное, чем в центре) (рис. 2).

В обрастании тестируемых пластин было обнаружено 13 таксонов прикрепленных макроорганизмов (9 видов животных и 4 вида водорослей) и 12 видов подвижных животных (табл. 2). Основу обрастания составляли прикрепленные формы. Наиболее массовыми из них оказались сцифистомы (полипоидная стадия) медуз Aurelia aurita и Cyanea sp., мидии Mytilus edulis и гидроид Obelia longissima. В заметных, но значительно меньших количествах были представлены асцидии Molgula citrina (рис. 3). Все остальные виды можно отнести к редким, значительных биомасс они не образовывали.

Вклад вагильных (подвижных) животных в общую биомассу обрастания невелик. На одной из пластин он достиг 10%, но в среднем составлял всего $2.7 \pm 0.36\%$ от общей биомассы обрастания. Наиболее многочисленными подвижными животными были морские звезды *Asterias rubens* и голожаберные моллюски *Coryphella verrucosa* и *Nudibranchus rupium*.

			Состав	ы ЛКК		
Организмы-обрастатели		2	3	4	5	6
Прикрепленные животные						
Aurelia aurita + Cyanea sp. (сцифистомы)	+	+	+	+	+	+
Balanus balanus*					+	
Balanus crenatus	+		+	+		+
<i>Bryozoa gen.</i> sp.	+	+	+	+	+	+
Hiatella arctica	+	+	+	+	+	+
Mytilus edulis	+	+	+	+	+	+
Molgula citrina	+	+	+	+	+	+
Spirorbis spirorbis			+		+	+
Водоросли						
Ceramium virgatum	+	+	+	+	+	+
Cladophora sericea				+		+
Ectocarpus sp.	+	+	+	+	+	+
Polysiphonia sp.	+	+	+	+	+	+
Подвижные животные						
Asterias rubens	+	+	+	+	+	+
Convoluta convoluta					+	
Caprella sp.	+	+		+	+	
Coryphella verrucosa	+	+	+	+	+	+
Cricotopus vitripennis*			+			
Dendronotus frondosus*	+					
Nudibranchus rupium	+	+	+	+	+	+
Gammarus oceanicus*			+			
Hyperia medusarum*		+				
Ischyrocerus anguipes	+	+	+	+	+	
Nereis pelagica	+	+	+	+	+	+
Nereimyra punctata		+				+
Всего	16	16	17	16	17	16

Таблица 2. Список макроорганизмов-обрастателей, обнаруженных на пластинах с составами 1–6

Примечание: + – вид присутствовал; * – встречена единичная особь данного вида.

Сравнение сообществ обрастания, сформировавшихся на пластинах составов 1-6

На рис. 4 представлено взаимное положение обрастаний пластин составов 1–6 в двумерном пространстве, полученное в результате многомерного шкалирования (MDS). Обрастание ни одного из тестируемых составов не образовало обособленную от остальных группу. Отсутствие каких-либо значимых различий в сообществах обрастания экспериментальных и контрольных пластин было подтверждено процедурой ANOSIM (табл. 3).

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что абсолютно на всех пластинах независимо от состава покрытия сформировалось одно и то же сообщество обрастания.



Рис. 3. Участок пластины № 8 (состав 2), покрытый обрастателями: А – мидии *Mytilus edulis*; Б – асцидии *Molgula citrina*; В – сцифистомы медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea* sp. (многочисленные рыжие "пятнышки"); Г – гидроид *Obelia longissima*.



Рис. 4. Взаимное положение сообществ обрастания отдельных пластин, полученное в результате многомерного шкалирования. Цифры на рисунке соответствуют номерам пластин (№ 1–42), цветные фигуры – номеру состава покрытия (1–6).

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	R = -0.013 p = 0.495				
Состав 3	R = 0.014 p = 0.349	R = -0.015 p = 0.481			
Состав 4	R = -0.018 p = 0.525	R = 0.072 p = 0.175	R = 0.074 p = 0.177		
Состав 5	R = 0.077 p = 0.190	R = -0.039 p = 0.596	R = 0.032 p = 0.309	R = -0.053 p = 0.671	
Состав 6	R = -0.061 p = 0.738	R = -0.059 p = 0.658	R = -0.062 p = 0.746	R = -0.042 p = 0.633	R = 0.085 p = 0.205

Таблица 3. Результаты попарного сравнения (ANOSIM) сообществ обрастания, сформировавшихся на пластинах составов 1–6

Сравнение общих биомасс обрастания пластин составов 1-6

Обрастание с максимальной биомассой 397 г/м² было зафиксировано на пластинке № 10 (состав 2, высоко гидрофобная поверхность, без добавления биоциодов), а минимальное обрастание (биомасса 66 г/м²) было обнаружено на пластинке № 2 (гладкая поверхность, без добавления биоцидов, состав 1).

Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия (F = 1.263; p = 0.31) и времени гидробиологической обработки пластин (продолжительности экспозиции) (F = 0.664; p = 0.52) на общую биомассу обрастания. В результате попарных сравнений удалось установить, что общая биомасса обрастания пластин, покрытых составом 2 без добавления биоцида и с избыточным содержанием гидрофобизированного аэросила, обеспечивающего специфический рельеф поверхности и повышение степени гидрофобности, достоверно выше, чем на пластинах также с гидрофобной поверхностью, покрытых составами 3 и 5, в состав которых были введены мягкие биоциды. Общая биомасса обрастания пластин, по-крытых другими составами (рис. 5, табл. 4).



Рис. 5. Общая биомасса (г/м²) обрастания на пластинах покрытых составами 1–6.

ШИЛОВА и др.

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	<i>p</i> = 0.210				
Состав 3	p = 0.452	p = 0.049			
Состав 4	p = 0.644	p = 0.900	p = 0.770		
Состав 5	p = 0.448	p = 0.048	p = 0.995	p = 0.765	
Состав 6	p = 0.532	p = 0.065	p = 0.897	p = 0.870	p = 0.892

Таблица 4. Результаты попарного сравнения общих биомасс обрастания пластин составов 1-6

Сравнение биомасс прикрепленных форм в обрастании пластин составов 1-6

Поскольку более 90% биомассы сообщества создают именно прикрепленные организмы, то результаты анализа фактически совпали с таковыми для общей биомассы обрастания. Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия (F = 0.922; p = 0.48) и продолжительности экспозиции пластин (F = 1.22; p = 0.31) на биомассу прикрепленных форм. Биомасса прикрепленных организмов на пластинах, покрытых составом 2, оказалась несколько выше, чем на пластинах с составами 3 и 5. Отличий состава 1 (контроля) по биомассе прикрепленных форм от других пластин не выявлено (рис. 6, табл. 5).

Сравнение биомасс вагильных (подвижных) животных, обитающих среди обрастателей пластин составов 1—6

Дисперсионный анализ не выявил влияния состава покрытия пластин на биомассу подвижных животных, которые были обнаружены в обрастаниях пластин (F = 0.595; p = 0.703). Фактор продолжительности экспозиции оказался значимым (F = 9.78; p = 0.001). Следует отметить, что в последние три дня гидробиологической съемки было зафиксировано заметное увеличение размеров голожаберных моллюсков и морских звезд на всех пластинах независимо от состава покрытия (взаимодействие факторов состава покрытия и времени недостоверно). Наличие данного факта не сказалось на результатах сравнения пластин с разными покрытиями. Никаких достоверных разли-



Рис. 6. Биомасса (r/m^2) прикрепленных форм на пластинах составов 1–6.

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	p = 0.184				
Состав 3	p = 0.499	<u>p</u> = <u>0.049</u>			
Состав 4	p = 0.729	p = 0.970	p = 0.741		
Состав 5	p = 0.497	p = 0.048	p = 0.998	p = 0.738	
Состав 6	p = 0.599	p = 0.068	p = 0.880	p = 0.857	p = 0.878

Таблица 5. Результаты попарного сравнения биомасс прикрепленных форм в обрастании пластин составов 1–6

Таблица 6. Результат попарного сравнения биомасс подвижных животных в обрастании пластин составов 1-6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	p = 0.280				
Состав 3	p = 0.196	p = 0.828			
Состав 4	p = 0.065	p = 0.425	p = 0.561		
Состав 5	p = 0.181	p = 0.790	p = 0.961	p = 0.594	
Состав 6	p = 0.108	p = 0.583	p = 0.740	p = 0.802	p = 0.777

чий в биомассе подвижных организмов между пластинами, покрытыми разными составами, обнаружить не удалось (рис. 7, табл. 6).

На представленной гистограмме (рис. 7), можно заметить тенденцию к тому, что биомасса вагильных (подвижных) форм на пластинах без добавления биоцидов, но с гладкой поверхностью (состав 1) несколько выше, чем на остальных. Однако данная тенденция не влияет на установленную закономерность, поскольку биомасса подвижных форм на порядок ниже биомассы прикрепленных форм, создающих основу обрастания. Кроме того, подвижные организмы относительно легко могут быть смыты с поверхностей интенсивным потоком воды или самостоятельно покинуть обрастание по тем или иным причинам.



Рис. 7. Биомасса (г/м²) подвижных животных, обитающих в обрастании пластин составов 1–6.



Рис. 8. Биомасса (r/m^2) мидий *Mytilus edulis* в обрастании пластин составов 1–6.

Сравнение биомасс мидий Mytilus edulis в обрастании пластин составов 1-6

Мидии Mytilus edulis являются одним из самых распространенных и массовых организмов-обрастателей. В обрастании тестируемых пластин этот вид занимал заметное место. На пластинах мидии Mytilus edulis были представлены спатом — только что осевшими из планктона и претерпевшими метаморфоз особями. Несмотря на высокую численность этих животных (до 544000 экз./м²), их размеры и, соответственно, биомасса были относительно невелики. Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния ни состава покрытия (F = 0.922; p = 0.48), ни продолжительности экспозиции пластин (F = 1.221; p = 0.312) на биомассу мидий. Попарное сравнение биомасс мидий так же не показало достоверных различий, результаты представлены на рис. 8 и в табл. 7.

Сравнение биомасс сцифистом медуз Aurelia aurita и Cyanea arctica в обрастании пластин составов 1–6

Сцифистомы медуз Aurelia aurita и Cyanea arctica — организмы, обладающие весьма небольшими размерами — как правило, не более 1-2 мм. Все тестируемые пластины были густо усеяны сцифистомами самых разных размеров. Плотность поселения этих животных составляла от 400000 до 650000 экз./м². Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия на биомассу сцифистом (F = 2.406; p = 0.066).

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	p = 0.411				
Состав 3	p = 0.643	p = 0.202			
Состав 4	p = 0.682	p = 0.221	p = 0.957		
Состав 5	p = 0.317	p = 0.073	p = 0.587	p = 0.551	
Состав 6	p = 0.617	p = 0.190	p = 0.971	p = 0.928	p = 0.613

Таблица 7. Результат попарного сравнения биомасс мидий *Mytilus edulis* в обрастании пластин составов 1–6



Рис. 9. Биомасса (r/m^2) сцифистом *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* в обрастании пластин составов 1–6.

Однако значимость различий близко к критическому порогу, а попарное сравнение показывает, что на пластинах, покрытых составами 2, 4 и 5, биомасса сцифистом была достоверно выше, чем для покрытия с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов (состав 1) (рис. 9, табл. 8).

Сравнение биомасс гидроидного полипа Obelia longissima в обрастании пластин составов 1–6

Гидроид Obelia longissima — широко распространенный вид, часто образующий густые заросли в обрастаниях судов, буев и различных гидротехнических сооружений [29, 30]. Развитие этого организма носит сезонный характер. Гидроид Obelia longissima характерен для ранних стадий развития сообществ обрастания и, как правило, служит вторичным субстратом для других организмов-обрастателей, особенно для мидий и асцидий. Дисперсионный анализ показал, что влияние состава покрытия на биомассу обелии недостоверно. Достоверным оказалось влияние времени сбора пластинок и взаимодействие факторов (состава и времени) (табл. 9). Это означает, что хотя биомасса обелии связана со временем сбора пластинок, но для пластин, покрытых разными составами, эта зависимость неодинакова. На пластинах с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов (состав 1), собранных в последние три дня, наблюдалось повышенное обилие гидроида. Такая же тенденция, но статистически не достоверная, характерна для пластин, покрытых составами 2 и 4. Пластины, покрытые составами 3

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	<i>p</i> = 0.031				
Состав 3	p = 0.703	p = 0.070			
Состав 4	p = 0.026	p = 0.940	p = 0.060		
Состав 5	p = 0.037	p = 0.936	p = 0.083	p = 0.876	
Состав 6	p = 0.440	p = 0.151	<i>p</i> = 0.695	p = 0.131	p = 0.174

Таблица 8. Результат попарного сравнения биомасс сцифистом *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* в обрастании пластин составов 1–6

	SS	Степени свободы	MS	F	р
Состав покрытия	868.63	5	173.73	1.0602	0.406531
Время	1582.82	2	791.41	4.8298	<u>0.017267</u>
Состав покрытия × Время	4024.49	10	402.45	2.4561	<u>0.034712</u>
Остаточная	3932.63	24	163.86		

Таблица 9. Результаты дисперсионного анализа влияния состава покрытия пластин и продолжительности их экспозиции на биомассу гидроида *Obelia longissima*

и 6, не продемонстрировали никаких изменений в биомассе *Obelia longissima*. В случае состава 5 биомасса этого вида имела тенденцию к некоторому снижению.

Несмотря на некоторое повышенное обилие гидроида на контрольных пластинах (рис. 10), собранных в последние дни гидробиологической съемки, никаких достоверных различий в биомассе этого вида между пластинами, покрытыми разными составами выявить не удалось (табл. 10).

Сравнение биомасс асцидии Molgula citrina в обрастании пластин составов 1-6

Одиночная асцидия *Molgula citrina* – один из типичных организмов-обрастателей в Белом море. Охотно поселяется как на плоских, так и на расчлененных поверхностях. Этот вид асцидий характерен для ранних стадий развития сообществ обрастания. В старых обрастаниях встречается в эпибиозе [30, 31]. На всех тестируемых пластинах асцидия *Molgula citrina* оказалась крайне немногочисленной. Ее плотность поселения не превышала 530 экз./м². Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия (F = 1.399; p = 0.26) и времени изъятия пластинок на биомассу данного вида (F = 2.152; p = 0.14). Несмотря на то, что на пластинах, покрытых составами 1 и 4, биомасса асцидий имела заметную тенденцию быть меньшей, попарное сравнение не показало достоверных различий (рис. 11, табл. 11).



Рис. 10. Биомасса (r/m^2) гидроида *Obelia longissima* в обрастании пластин составов 1–6.

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	p = 0.737				
Состав 3	p = 0.100	p = 0.186			
Состав 4	p = 0.078	p = 0.148	p = 0.899		
Состав 5	p = 0.258	p = 0.423	p = 0.594	p = 0.510	
Состав 6	p = 0.218	p = 0.367	p = 0.666	p = 0.576	p = 0.918

Таблица 10. Результат попарного сравнения биомасс гидроида *Obelia longissima* в обрастании пластин составов 1–6

Таблица 11. Результат попарного сравнения биомасс асцидии *Molgula citrina* в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	p = 0.112				
Состав 3	p = 0.127	p = 0.946			
Состав 4	p = 0.899	p = 0.088	p = 0.100		
Состав 5	p = 0.231	p = 0.684	p = 0.734	p = 0.187	
Состав 6	<i>p</i> = 0.193	p = 0.764	<i>p</i> = 0.815	<i>p</i> = 0.155	<i>p</i> = 0.915

Другие организмы-обрастатели

Следует отметить, что такие массовые и распространенные для Белого моря обрастатели, как усоногие раки, мшанки, полихеты семейства *Spirorbidae*, двустворчатые моллюски *Hiatella arctica* и асцидии *Molgula citrina*, в обрастаниях всех тестируемых пластин (в том числе и контрольных) присутствовали в крайне небольших количествах. Ни один экземпляр двустворчатого моллюска *Heteranomia squamula*, который весьма характерен для сообществ обрастания, не был зафиксирован на поверхностях исследуемых пластин. Данный факт может быть интерпретирован следующим образом. Гидрологические, климатические и другие особенности летнего периода 2018 г., кото-



Рис. 11. Биомасса (r/m^2) асцидии *Molgula citrina* в обрастании пластин составов 1–6.

ШИЛОВА и др.

Показатель	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Общая биомасса обрастания	-21.8	16.6	10.2	16.8	13.8
Биомасса прикрепленных форм	-23.5	15.5	7.9	15.5	12.0
Биомасса подвижных животных	36.2	43.4	62.7	45.0	54.4
Биомасса Mytilus edulis	-28.1	21.9	19.4	47.6	23.7
Биомасса сцифистом	-30.6	-7.0	-31.3	-29.8	-13.2
Биомасса Obelia longissima	9.6	47.8	51.3	32.5	35.4
Биомасса Molgula citrina	-89.6	-89.2	67.0	-86.6	-87.5

Таблица 12. Эффективность (значение индекса $I_{2, \phi}$) тестируемых составов, %

рые повлекли за собой угнетение всех вышеупомянутых форм. В бухте Круглая на глубине 2—3 м вода прогревалась до 18°С, что является аномально высоким значением для Белого моря и приводило к гибели некоторых субарктических и арктических видов. Особенности составов (в том числе и контрольного), которые эффективно защищают поверхность покрытия от заселения вышеперечисленными видами обрастателей.

Индекс эффективности составов 1-6

Статистически достоверных различий между обрастаниями покрытий (контрольный состав 1) без биоцидов, но с гладкой поверхностью и покрытий с повышенной гидрофобностью (составы 2–6), обусловленной особым рельефом поверхности, найдено не было. Для дальнейшей работы над новыми составами противообрастающих ЛКК необходимо иметь представление о показателях эффективности.

Отрицательный $I_{9\phi}$ показывает насколько новый состав обрастает более интенсивно, чем лакокрасочное покрытие без добавления биоцидов. Эффективность тестируемых составов, вычисленных по разным показателям, приведена в табл. 12.

Представленные в табл. 12 результаты показывают, что общая эффективность тестируемых составов, обеспечивающих повышенную гидрофобность покрытий (угол смачивания ~120–140°), с добавками оксидов кобальта и лантана в виде наполнителей и мягких биоцидов (1–2 мас. %) не превышает 17%. В ряду убывания эффективности (по общей биомассе обрастания) составы можно расположить в следующем порядке: состав 5 (с добавками мягких биоцидов (протатран A + Zn(II) гидрометаллатран) и с негидрофобизированным аэросилом), состав 3 (с добавками CoO/La₂O₃ и с гидрофобизированным аэросилом), состав 6 (с добавками мягких биоцидов (протатран A + Zn(II) гидрометаллатран) и с гидрофобизированным аэросилом), состав 4 (с добавками мягких биоцидов (протатран A + Cu(II) гидрометаллатран) и с гидрофобизированным аэросилом) и состав 2 (без биоцидов и с гидрофобизированным аэросилом).

Эффективность одного и того же состава по отношению к разным видам обрастателей не одинакова. Один состав наиболее эффективен по отношению к одному виду организма-обрастателя, когда другой состав – к другому.

Скорость выщелачивания биоцидов

Известно, что скорость выделения биоцида в морскую среду, при которой начинается макрообрастание, различная у разных противокоррозионных лакокрасочных покрытий и зависит от условий их испытаний [32, 33]. Скорость выщелачивания до появления макрообрастания, как правило, соответствует установленным закономерностям и довольно резко снижается перед самым появлением обрастания или при его развитии. Скорость процесса оседания и развития макроорганизмов не одинакова: на

Время, сут.	Состав 4 С(Cu ²⁺)	Состав 5 С(Zn ²⁺)	Состав 6 С(Zn ²⁺)
1	0.18	3.30	2.50
14	0.16	3.76	3.00
28	0.16	3.76	2.80

Таблица 13. Изменение средней массовой концентрации (мг/дм³) ионов меди и цинка во времени по мере экспонирования пластин с покрытиями в искусственной морской воде

Таблица 14. Изменение скорости выщелачивания мягких биоцидов, рассчитанное из средней массовой концентрации показателей (*v*, мкг/см² · сут)

Время, сут.	Состав 4 С(Cu ²⁺)	Состав 5 С(Zn ²⁺)	Состав 6 С(Zn ²⁺)
1	0.90	16.50	12.50
14	0.80	1.34	1.07
28	0.85	0.67	0.50

первом этапе оно происходит медленно, а затем, по мере снижения скорости выщелачивания, обрастание ускоряется.

Результаты, полученные при экспериментальных исследованиях процесса выщелачивания мягких биоцидов атранового ряда из покрытий составов 4, 5 и 6, приведены в табл. 13.

Скорость выделения (выщелачивания) биоцидов в окружающую морскую среду служит характеристикой эффективности покрытий, которая позволила с заданной погрешностью до 0.05% определить скорость выщелачивания Cu(II)- и Zn(II)-содержащих гидрометаллатранов. Эффективность защиты от обрастания определяется, в конечном счете, массоотдачей с поверхности покрытия, поэтому для характеристики покрытия рассчитывалась скорость выщелачивания – количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности (мкг/см² · сут.). Вычисление скорости выщелачивания (*v*) проводилось формуле [33, 34]:

$$v(t) = m/St,$$

где v(t) – скорость высвобождения биоцида, мкг/см² · сут; m – масса выделившегося активного соединения, мкг; S – площадь контактирующей с раствором поверхности, см²; t – время накопления активного соединения в растворе, сут.

Результаты изменения скорости выщелачивания меди и цинка для изучаемых по-крытий приведены в табл. 14.

Как видно из табл. 14, скорость выщелачивания ионов цинка в первые две недели в покрытиях составов 5 и 6 существенно выше по сравнению со скоростью выщелачивания ионов меди из покрытия состава 4. Затем скорость выщелачивания устанавливается на уровне $0.5-0.7 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$. Выщелачивание ионов цинка из покрытия состава 6 с добавками гидрофобизированного аэросила (то есть с более гидрофобной поверхностью) по сравнению с покрытием состава 5 (где был использован негидрофобизированный аэросил) происходит медленнее в первые две недели, а затем скорости выщелачивания практически уравниваются. Скорость выщелачивания ионов меди из покрытия состава 5 мало изменяется в течение 28 сут и сохраняется на уровне $0.85-0.90 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$. Полученные экспериментальные данные необходимы для сопоставления с экспериментальными данными формирования обрастающих покрытий

коммерческих судовых, в которых содержится оксид меди(I) в качестве биоцида, скорость выщелачивания меди, обеспечивающая полную защиту судов от морского обрастания, должна быть равна 4 мкг/см² в сутки [1, 11, 30, 35]. Количество биоцидов, которое выщелачивается с поверхности экспериментальных покрытий существенно меньше, чем требуется для подавления биообрастания. С другой стороны, биоцид не должен навредить живым организмам. При меньших концентрациях он должен лишь препятствовать осаждению прикрепленных форм или отпугивать животных подвижных форм-обрастателей. Следует отметить, что в составы лакокрасочных покрытий 4, 5 и 6 кроме металлосодержащих биоцидов (Cu(II)- и Zn(II)-содержащих гидрометаллатранов) для улучшения противообрастающего эффекта был введен протатран карбоновой кислоты (протатран A, рис. 1*a*). Однако из-за отсутствия металлов в составе протатрана процесс его выщелачивания из покрытий исследовать не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксиднодиановой смолы разработаны лакокрасочные композиции шести различных составов. В качестве высокодисперсных наполнителей использованы рутил, смесь рутила и анатаза, смесь оксидов кобальта и лантана, а также структурирующие добавки аэросила негидрофобизированного и гидрофобизированного. Функции экологически безопасных биоцидных добавок выполняли наполнители — оксиды кобальта и лантана, а также внутрикомплексные соединения триэтаноламина атранового ряда (протатран А и гидрометаллатраны на основе комплексов Zn(II) и Cu(II)). На основе этих композиций были получены защитные покрытия, эффективность которых против морского обрастания была исследована в естественных условиях Белого моря. Биообрастание было зафиксировано на всех исследуемых пластинах. Это может быть связано с недостаточной (низкой) концентрацией выщелачиваемых биоцидов в экспериментальных покрытиях. Результаты проведенных испытаний не выявили существенного положительного влияния высокой гидрофобности покрытий (угол смачивания ~120°-140°) на ингибирование процесса биообрастания. Возможно, это связано с использованием пластин больших размеров, на которых не удалось достигнуть угла смачивания более 150° . Среди покрытий без добавления биоцидов лучшее противодействие обрастанию, наоборот, обнаружено для покрытия с более гладкой поверхностью. Наполнитель высокодисперсный анатаз не оказал положительного влияния на ингибирование прикрепления обрастателей, возможно, потому, что не являлся нанодисперсным и не обладал фотокаталитическими свойствами.

Основу обрастания составляли прикрепленные формы, наиболее массовыми из них оказались сцифистомы (полипоидная стадия) медуз Aurelia aurita и Cyanea sp., мидии Mytilus edulis и гидроид Obelia longissima. Проведен сравнительный анализ биомасс прикрепленных форм. Обнаружено, что общая эффективность покрытий с биоцидными добавками и высокой гидрофобностью не превышает 17% по сравнению с покрытием с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов. Среди исследуемых лакокрасочных покрытий составы 3 и 5, содержащие в качестве добавок хлориды кобальта и лантана (состав 3), а также смесь протатрана A и Zn(II) гидрометаллатрана (состав 5), наиболее перспективны для дальнейшей разработки противообрастающих защитных покрытий.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Зоологического института Российской академии наук (№ гос. рег. НИР АААА-А19-119022690122-5), Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (№ гос. рег.: АААА-А19-119022290091-8 и АААА-А19-119022290090-1) а также при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Перспективные физико-химические технологии специального назначения", проект "Научные основы новых технологий экологически безопасных защитных покрытий от обледенения и биодеградации в условиях Арктики".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дринбере А.С. Технология судовых покрытий. Изд-во: ЛКМ-пресс, 2016, 670 с.
- 2. Коробков В.А., Левин В.С., Лукошков А.В., Серебреницкий П.П. Подводная технология. Л.: Судостроение, 1981, 240 с.
- 3. Cao S., Wang J.D., Chen H.S., Chen D.R. Progress of marine biofouling and antifouling technologies // Chin. Sci. Bull. 2011. V. 56. № 7. P. 598–612.
- Liu C., Ma C., Xie Q., Zhang G. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 15855–15861.
- 5. *Hu P., Xie Q., Ma C., Zhang G.* Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling // Langmuir. 2020. V. 36. P. 2170–2183.
- 6. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Баринова Л.Д., Белый О.В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 3–5.
- 7. Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Кручинина И.Ю. Лакокрасочное супергидрофобное покрытие // Патент РФ № 2650135. Заявл.: 2016138887, 03.10.2016; Опубл. 09.04.2018 Бюл. № 10.
- 8. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
- 9. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Ходан А.Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Изв. АН. Сер. Хим. 2013. № 2. С. 383–390.
- 10. *Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные покрытия новый класс полифункциональных материалов // Вест. Росс. акад. наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22.
- 11. Дринберг А.С., Козлов Г.В., Машляковкий Л.Н., Хомко Е.В., Тарасова И.Н., Карпов В.А. Разработка современных противообрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 46(72). С. 76–80.
- 12. Воронков М.Г., Барышок В.П. Атраны новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // Вест. Росс. акад. наук. 2010. Т. 80. № 11. С. 985–992.
- 13. Воронков М.Г., Расулов М.М. Трекрезан родоначальник нового класса адаптогенов и иммуномодуляторов // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 1. С. 3–7.
- 14. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кудаева О.Т., Гольдина И.А., Сафронова И.В., Мирсков Р.Г., Гайдуль К.В., Воронков М.Г. Скрининг иммуноактивных свойств комплексов триэтаноламина с солями биомикроэлементов // Бюл. СО РАМН. 2009. Т. 29. № 6(140). С. 73–79.
- 15. *Воронков М. Г., Барышок В.П.* Противоопухолевая активность силатранов (обзор) // ХФЖ. 2004. Т. 38. № 1. С. 5–10.
- 16. Шмаков В.Н., Константинов Ю.М., Кузнецова Г.А., Воронков М.Г. Влияние о-гидрометаллатранов на рост растительных клеток в культуре // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 5. С. 716–717.
- 17. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С., Власов Ю.Г. Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 12. С. 1978–1982.
- 18. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 807-814.
- Kondratenko Y., Kochina T., Fundamensky V., Ignatyev I., Panikorovskii T., Nyanikova G. Triethanolammonium salicylate – protic alkanolammonium ionic liquid // J. Mol. Liq. 2016. V. 221. P. 1218–1224.
- Fundamensky V.S., Kochina T.A., Kondratenko Y.A., Zolotarev A.A., Vlasov Yu.G., Ignatyev I.S. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 113–120.
- Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. Характеристика протонных ионных жидкостей на основе триэтаноламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот и их влияние на ростовые свойства гриба Rhizopus oryzae // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. Вып. 5. С. 496–503.
- 22. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I., Zolotarev A., Kochina T., Ugolkov V. Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 176–183.

- 23. *Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T.* Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions // Transition Metal Chemistry. 2018. V. 43. P. 127–136.
- 24. Кондратенко Ю.А. Синтез, строение и термическое поведение комплекса {Co₂[N(CH₂CH₂OH)₃]₂Cl₂}Cl₂// Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 4. С. 698-700.
- 25. Конбратенко Ю.А., Борисова А.А., Уголков В.Л., Фундаменский В.С., Кочина Т.А. Взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)амина с солями железа(III) и марганца(II). кристаллическая структура циннамата марганца(II) // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 4. С. 591–596.
- Kondratenko Y., Zolotarev A. A., Ignatyev I., Ugolkov V., Kochina T. Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with triethanolamine and carboxylic acids (succinic, salicylic, cinnamic) // Transition Metal Chemistry. 2020. V. 45. P. 71–81.
- 27. Кондратенко Ю.А., Власов Д.Ю., Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Шилова О.А. Повышение биостойкости органосиликатных покрытий за счет введения мягких биоцидов на основе внутрикомплексных соединений триэтаноламина // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 5. С. 469–477.
- 28. Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я. Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от биообрастателей // Патент РФ № 2606777. Заявл.: 2015113420, 10.04.2015; Опубл. 10.01.2017 Бюл. № 1.
- 29. Зевина Г.Б. Обрастание на Белом море // Труды ИОАН СССР. 1963. Т. 70. С. 52-71.
- 30. Раилкин А.И., Бесядовский А.Р., Примаков И.М., Колдунов А.В. Взаимодействие прибрежных бентосных сообществ Белого моря с придонным слоем. СПб: Изд-во СПбГУ, 2012. 406 с.
- 31. *Халаман В.В.* Сообщества обрастания мидиевых установок в Белом море // Биология моря. 2001. Т. 27. № 4. С. 268–278.
- 32. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных знаний КМК, 2007, 156 с.
- Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л. Разработка методологии испытаний защитных средств от коррозии и обрастания / В кн.: Климатическая и биологическая стойкость материалов. М., Ханой: ГЕОС. 2003. С. 12–16.
- 34. Thouvenina M., Perona J.-J., Charreteurb C., Guerinc P., Langloisd J.-Y., Vallee-Rehel K. A study of the biocide release from antifouling paints // Progress in Organic Coatings. 2002. V. 44. № 2. P. 75–83.
- 35. *Раилкин А.И*. Колонизация твердых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2008. 427 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СОВОКУПНОСТЬ ИХ СОРБЦИОННО-ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ

© 2021 г. С.В. Неизвестная*

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

> Поступила в редакцию 17.04.2020 г. После доработки 10.06.2020 г. Принята к публикации 06.08.2020 г.

В статье описано влияние технологических параметров на морфологические и сорбционно-структурные характеристики мезопористых материалов. Приводятся рекомендации по их получению с узким и бимодальным распределением пор по размерам и максимально возможной площадью удельной поверхности на примере темплатного синтеза MCM-41.

Ключевые слова: диаметр пор, удельный объем пор, площадь удельной поверхности, изотермы адсорбции, распределение пор по размерам **DOI:** 10.31857/S0132665120060177

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия наноматериалов особый интерес представляют мезопористые материалы, которые имеют узкое распределение пор по размерам и достаточную площадь удельной поверхности, поскольку мезоразмерный диапазон достаточно широк (от 2 до 50 нм). Такие материалы являются более проницаемыми для большинства молекул органических веществ по сравнению с микропористыми веществами, что является важнейшим преимуществом при использовании подобных материалов в биотехнологии и медицине [1]. Узкое распределение пор по размерам позволяет использовать их для селективного разделения различных газовых смесей и жидкостей, что находит применение в хроматографии, а также в процессах селективного катализа. Чем выше величина площади удельной поверхности используемых материалов, тем интенсивнее будут протекать процессы [2].

Задача создания материалов с узким распределением пор по размерам и достаточно большой площадью удельной поверхности является актуальной и может быть решена разными способами, т.е. с использованием различных подходов к синтезу наноматериалов [3].

Анализ литературных источников показывает, что наиболее часто для получения этих материалов используют метод темплатного синтеза, варьируя его условия. Могут быть получены мезопористые силикатные и алюмосиликатные материалы с достаточно широким спектром физико-химических и сорбционно-структурных свойств [4]. Среди рассматриваемого класса материалов наибольший интерес для применения в процессах гетерофазного катализа в присутвии жидких органических фаз имеют силикатные и алюмосиликатные мезопористые материалы, полученные в присутствии неионных ПАВ (ПАВ – поверхностно-активное вещество) [5]. Неионные ПАВ позволяют получать мезопористые материалы с диаметральным размером пор до 50 нм, что сопоставимо с размерами большинства органических веществ, в том числе и компонентов сырья, используемого для получения биодизельных топлив, являющихся в настоящий момент перспективными источниками энергии [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения материалов типа MCM-41 были использованы следующие реактивы: полиэтиленгликоль (полиэтиленоксид) ПЭГ-400, Panreac, полиэтиленгликоли высокомолекулярные (1500, 4000, 6000) Panreac, стеариновая кислота марки T-32 ГОСТ 6484-96, гидроксид калия ГОСТ 24363-80 марки "х. ч.", содержание основного вещества не менее 86%, тетраэтоксисилан (TEOS) (Этилсиликат 40) ТУ 2436-427-05763441-2004, марки "А", сорт высший, содержание основного вещества 10–16%, Соляная кислота марки "х. ч." ГОСТ 3118-77, вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.

Синтез мезопористых материалов типа МСМ 41

Вначале готовили ПАВ состава полиэтиленоксид-стеариновая кислота. Компоненты плавили, затем добавляли 2.5% раствора КОН и полученную смесь кипятили в течение 1 ч. Затем следовало диспергирование компонентов ПАВ в воде при температуре 60°С в течение 3 ч. Параллельно готовили раствор сульфата алюминия (для алюмосиликатов), и после истечения срока диспергирования приливали к эмульсии ПАВ-вода. Далее в реакционную смесь вводили TEOS и pH доводили до значений 2-3 путем добавления 5% раствора соляной кислоты. Реакционную смесь подвергали старению в интервале температур $25-85^{\circ}$ С. Сушку гелей производили при температуре 100°С в течение 12 ч, а после термическое удаление ПАВ при температуре 700°С в течение 6 ч [7].

Варьирование мольного содержания компонентов и условий синтеза осуществляли на основании разработанной матрицы планирования эксперимента [8].

Методы исследования

Исследования сорбционно-структурных свойств проводили посредством снятия изотерм сорбции—десорбции паров азота при температуре жидкого азота с использованием анализаторов удельной поверхности и пористости Autosorb-iQ-C и Nova-1200е фирмы Quantachrome Istruments. Полученные изотермы с целью определения удельной поверхности и распределения пор по размерам обрабатывали с использованием программного обеспечения ASQwin v2.00 и Novawin v 11.02 с привлечением модельных уравнений Дубинина—Радушкевича и Дубининина—Астахова, уравнения БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора) и уравнения БДХ (Баррета, Джойнера и Халенды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изотрем позволяет выделить три разновидности синтезированных материалов: одни представляют собой мезопористые образцы с узким распределением пор по размерам 2–5 нм, с площадью удельной поверхности свыше 450 см²/г и суммарным объемом в диапазоне от 0.5 до 0.8 см³/г (образец № 6). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 6 приведены на рис. 1, табл. 1.

Другие мезопористые образцы с бимодальным распределением пор по размерам с площадью удельной поверхности 300 см²/г и суммарным объемом 0.8–1.2 см³/г (образец № 11). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 11 приведены на рис. 2.


Рис. 1. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 6.

Третьи мезопористые образцы с широким распределением пор в диапазоне 5–45 нм и значительным суммарным объемом в диапазоне $0.8-1.8 \text{ см}^3/\text{г}$ (образец № 5). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 11 приведены на рис. 3.

В работе изучали зависимость размера пор, объема пор образца и величины площади удельной поверхности в зависимости от технологических параметров, в частности: степени полимеризации полиэтиленоксида, соотношения полиэтиленоксида и стеариновой кислоты, соотношения ПАВ : Si и температуры синтеза.

Размеры и форма пор получаемых материалов напрямую зависят от размеров и формы мицелл ПАВ, которые используют в качестве темплата, т. к. образование мицелл и солюбизация компонентов реакционной смеси происходит путем "самосборки", т.е. носит единый супрамолекулярный характер. С помощью регулирования свойств организованных наносистем можно влиять на характеристики получаемых пористых материалов. К способам такого регулирования можно отнести: степень гидратации и гидрофобные свойства мицелл, что в проведенном исследовании отражено в варьировании соотношения гидрофобных и гидрофильных компонентов мицелл ПАВ – стеариновой кислоты и полиэтиленоксида; размера и числа агрегации мицелл, микроэмульсий – в исследовании – варьирование соотношения ПАВ : Si. Температу-

Номер образца/ Параметры синтеза	М(ПЭО), г/моль	С17Н35СООН : ПЭО, моль/моль	ПАВ : Si, моль/моль	Температура синтеза,°С	Распределение пор по размерам
6	400	1.5 : 1	1:60	60	Узкое
11	1500	1:1	1:100	85	Бимодальное
15	1500	2:1	1:60	85	Узкое
18	1500	2:1	1:100	85	Узкое
21	4000	1.5:1	1:150	85	Узкое
27	6000	1.5 : 1	1:60	25	Узкое
30	6000	1.5 : 1	1:60	25	Узкое

Таблица 1. Параметры синтеза материалов с узким и бимодальным распределением пор по размерам



Рис. 2. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 11.



Рис. 3. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 5.

ра — параметр, влияющий на все процессы самосборки — как мицелл ПАВ, так и последующую солюбизацию компонентов реакционной смеси, которая является ключевой стадией в образовании пористой структуры материалов [9].

Удельный объем пор и площадь удельной поверхности во многом определяются размерами пор, в работе приведены зависимости диаметра пор полученных материалов от параметров синтеза. Анализ экспериментальных данных показал, что при увеличении степени полимеризации полиэтиленоксида, используемого для получения ПАВ, диаметр пор возрастает, что объясняется увеличением размера мицелл.

Площадь удельной поверхности и объем пор также увеличиваются. Увеличение удельного объема пор можно объяснить возрастанием размеров пор, а увеличение площади удельной поверхности свидетельствует о том, что увеличение диаметра пор не приводит к сокращению их количества, а достигается тем, что кремниевые стенки при увеличении размеров мицелл получаются более тонкими.

График зависимости диаметра пор от степени полимеризации полиэтиленоксида приведен на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость диаметра пор от степени полимеризации полиэтиленоксида.



Рис. 5. Зависимость диаметра пор от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид.

При увеличении мольного соотношения стеариновая кислота : ПЭО (ПЭО – полиэтиленоксид) наблюдается тенденция по уменьшению площади удельной поверхности и увеличению объема пор. В соответствии с закономерностями образования мицелл, стеариновая кислота представляет собой гидрофобную часть, вокруг которой концентрируются молекулы полиэтиленоксида – гидрофильная часть мицелл. При увеличении содержания стеариновой кислоты гидрофобная часть мицелл становится крупнее, и больше молекул полиэтиленоксида связываются с ней. Мицеллы становятся крупнее, но их количество уменьшается. В связи с чем объем пор увеличивается, а площадь удельной поверхности уменьшается.

Диаметр пор зависит обратно пропорционально в диапазоне от 0.5 до 1.5 и прямо пропорционально в диапазоне от 1.5 до 2 от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид. На графике зависимости диаметра пор от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид (рис. 5) видно, что диапазон колебаний диаметра пор примерно 1 нм в интервале размеров мезопор 17.3–18.3 нм. Это составляет около 5% от измеряемой величины и может быть отнесено к суммарной ошибке измерений и расчетов. В интервале мольных соотношений 1.5–2 наблюдается более интенсивное возрастание диаметра пор, что опять же объясняется увеличением размеров мицелл.



Рис. 6. График зависимости диаметра пор от мольного соотношения ПАВ : Si.

При увеличении соотношения мольного ПАВ : Si диаметр и объем пор увеличиваются. Чем меньше кремния в реакционной смеси, тем тоньше будут кремниевые стенки. На величину площади удельной поверхности изменение мольного соотношения ПАВ : Si особого влияния не оказывает (диапазон колебания составляет около $30 \text{ m}^2/\text{г}$ и интервале значений 650–690 м²/г). Зависимость диаметра пор от мольного соотношения ПАВ : Si приведена на рис. 6.

Зависимость адсорбционно-структурных характеристик мезопористых силикатов и алюмосиликатов от температуры имеет неоднозначный характер. При увеличении температуры увеличиваются мицеллы за счет их набухания, т.к. возрастание температуры приводит к усилению осмоса воды в объем мицелл [10]. С другой стороны, увеличение температуры способствует конденсации кремниевых частиц вследствие чего кремниевый каркас быстрее теряет "эластичность" и кремниевые стенки получаются более толстыми, чем могли бы быть при синтезе с более низкой температурой.

При возрастании температуры от 25 до 60°С происходит снижение площади удельной поверхности, объема и диаметра пор. Из литературных данных [11] известно, что при возрастании температуры от 20 до 45.3°С скорость гидролиза тетраэтоксисилана увеличивается в 10 раз. А увеличение температуры гидролиза способствует большему завершению процессов конденсации, однако, при температуре выше 50°С конденсация не завершается полностью.

В интервале температур 25–60°С происходит интенсивный гидролиз тетраэтоксисилана с образованием толстых кремниевых стенок, т.к. степень конденсации в этом интервале температур достигает 93%. Термическое расширение мицелл в данном температурном диапазоне не позволяет увеличить размеры пор полученных материалов. При более высоких температурах (60–85°С) мицеллы становятся крупнее, а кремниевый каркас еще достаточно гибкий [12], вследствие чего и наблюдается увеличение площади удельной поверхности, объема пор и диаметра пор.

Зависимость диаметра пор от температуры представлены на рис. 7.

На основании проведенных исследований были определены параметры синтеза, при которых достигается узкое и бимодальное распределение пор по размерам. Из 32 синтезированных образцов несколько отвечают указанным требованиям. Параметры синтеза приведены в табл. 1.

Изотермы адсорбции — десорбции паров азота для образцов с узким и бимодальным распределением пор по размера приведены на рис. 8 и 9 соответственно.

Анализ параметров синтеза материалов с узким распределением пор по размерам приводит к выводу, что ключевым фактором в получении материалов с такими характеристиками является мольное соотношение ПАВ : Si. Чем меньше ПАВ в реакционной смеси, тем более равномерно он распределяется в среде прекурсора и, следовательно, диаметр пор получается примерно одного размера, зависящего от прочих параметров.



Рис. 7. Зависимость диаметра пор от температуры.



Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции паров азота при температуре 195.8°С на образце № 30.



Рис. 9. Изотермы адсорбции-десорбции паров азота при температуре 195.8°С на образце № 11.

Другим параметром, определяющим узкое распределение пор по размерам, является мольное соотношение стеариновая кислота : полиэтиленоксид. Ядром мицелл является именно стеариновая кислота, и присутствие ее в реакционной смеси при мольном соотношении к полиэтиленоксиду не менее 1 : 1 не позволяет молекулам полиэтиленоксида существовать вне мицеллярных структур. Определенное мольное соотношение определяет и размер мицелл. Таким образом, увеличение доли стеариновой кислоты в темплате позволяет получить узкое (либо бимодальное) распределение пор по размерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было исследовано влияние параметров темплатного синтеза на структуру и, как следствие, совокупность адсорбционно-структурных характеристик мезопористых материалов. Поставленная цель по определению условий процесса для получения образцов с узким и бимодальным распределением пор по размерам и максимально возможной площадью удельной поверхности была достигнута. Было выяснено, что для увеличения площади удельной поверхности материалов, получаемых путем самосборки с использованием темплатирующих мицеллярных структур состава полиэтиленоксид—стеариновая кислота, целесообразно использование полиэтиленоксида высокой степени полимеризации (4000—6000), увеличение содержания стеариновой кислоты в составе мицелл, проведение процесса в температурном диапазоне от 60 до 85°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Третьяков Ю.Д*. Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов // Международный научный журн. Альтернативная экология и энергетика. 2009. № 6. С. 39–67.
- 2. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 125–140.
- 3. Xiaoying Wang. Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering School of Light Industry and Food // South China University of Technology, Guangzhou, China. 2013. 430 p.
- 4. Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Ковалева Н.Ф., Караханов Э.А. Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ // Вестник Московского университета. 2011. Сер. 2. Химия. Т. 52. № 2. С. 139–144.
- 5. *Жеребцов Д.А.* Синтез наноматериалов с использованием ПАВ // Вестник ЮурГУ. Серия Металлургия. 2019. Т. 19. № 3. С. 66–96.
- 6. *Demirbas A*. Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer-Verlag London Limited. 2008. 213 p.
- Неизвестная С. В. Получение и применение мезофазных мезопористых материалов в процессах получения биодизельного топлива использованием СВЧ-излучения // Сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов: Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. 2012. Выпуск III. С. 215–218.
- 8. *Неизвестная С.В.* Планирование эксперимента для исследования процесса синтеза блочных изделий на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2011. № 2(33). С. 401–406.
- 9. Проблемы аналитической химии (Том 20). Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука. 2015. 430 с.
- 10. Мельгунова Е.А. Синтез мезопористых материалов с использованием ПАВ Pluronic P123 и исследование их текстуры: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2010. 17 с.
- 11. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego, Elsevier Science. 1989. 916 p.
- 12. Schmidt-Winkel P., Lukens W.W., Yang Jr., P., Margolese D.I., Lettow J.S., Ying J.Y., Stucky G.D. Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores // Chem. Mater. 2000. № 12. P. 686–696.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ KNaSO₄ В ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОЙ УСТАНОВКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА СИНТЕЗА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2021 г. О. Ю. Шорец^{1, 2}, С. К. Филатов², В. А. Фирсова¹, Р. С. Бубнова^{1, *}

¹Институт химии силикатов им. А.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г. После доработки 03.12.2020 г. Принята к публикации 04.12.2020 г.

Впервые описан метод синтеза сульфатов натрия и калия в терморентгеновской установке с последующим охлаждением с целью изучения его термического поведения. Для этого была использована смесь сульфатов натрия и калия в соотношении 1 : 1.

Ключевые слова: сульфаты, KNaSO₄, термическое расширение, терморентгенография **DOI**: 10.31857/S013266512102013X

ВВЕДЕНИЕ

На диаграмме системы Na₂SO₄-K₂SO₄ [1] отсутствует соединение KNaSO₄. Позже это соединение было обнаружено и расшифрована его кристаллическая структура в тригональной сингонии (пр. гр. *P3m*1, *a* = 5.607, *c* = 7.178 Å, *V* = 195.45 Å³) [2]. В 2019 г. был открыт минерал беломаринаит [3] с той же химической формулой и структурой. В структуре синтетического и природного сульфата KNaSO4 имеются две неэквивалентные позиции атомов К, две позиции атомов Na [2, 3]. Катионы K(1) и K(2) координированы 12 и 10 атомами кислорода, Na(1) координирован шестью атомами кислорода с образованием октаэдра с характерными связями для Na-O, Na(2) координирован 10 атомами кислорода с экстремально удлиненными связями (в среднем 2.8 Å). Крайние члены системы Na₂SO₄ и K₂SO₄ имеют несколько полиморфов: сульфат натрия кристаллизуется в низкотемпературном (HT) полиморфе Na_2SO_4 (пр. гр. *Fddd*, a = 5.859, b = 12.307, c = 9.815 Å, V = 707.97 Å³) [4], промежуточном, пр. гр. *Стст* [5] и высокотемпературном (BT) Na₂SO₄, пр. гр. *P*6₃/*mmc* [5]; у сульфата калия стабильны ромбическая HT-фаза (пр. гр. *Pmcn*, a = 5.927, b = 10.318, c = 7.882 Å, V = 482.02 Å³) [6] и гексагональная $BT-K_2SO_4$, пр. гр. $P6_3/mmc$ [7]. Все описываемые в системе структуры полиморфов типичные для сульфатов – островные с изолированными тетраэдрами SO₄.

В системе Na₂SO₄—K₂SO₄ [1] выше 239°С для Na₂SO₄ и 583°С для K₂SO₄ формируется ряд непрерывных гексагональных твердых растворов на основе изоструктурных ВТ-модификаций Na₂SO₄ и K₂SO₄. Заметим, что катионные изоморфные замещения Na—K нередко бывают ограничеными, особенно с понижением температуры, что обусловлено существенным различием в размерах Na и K: согласно системе ионных радиусов Шеннона [8] $R(K)^{[10]} = 1.59$ Å, $R(Na)^{[6]} = 1.02$ Å для координационного числа 10 и 6.



Рис. 1. Термические фазовые превращения в шихте 1Na₂SO₄: 1K₂SO₄.

Для получения сульфата KNaSO₄ была предпринята попытка его стандартного твердофазного синтеза в интервале температур 500–800°С с выдержкой от 5 до 20 ч. Результатами синтеза не всегда являлась гомогенная фаза и трудно было выявить, когда начинается формирование KNaSO₄ и завершается гомогенизация этой фазы. Поэтому вместо традиционного твердофазного синтеза было решено приготовить шихту и рентгенографировать ее в терморентгеновской установке при нагревании до 800°С, изучая процесс образования требуемой фазы вплоть до ее гомогенизации, с последующим охлаждением с целью изучения термического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Терморентгенография. В качестве объекта исследования была использована механическая эквимолярная смесь сульфатов Na_2SO_4 "ос. ч." – фаза *Fddd* [4, 5] и K_2SO_4 "ос. ч." – фаза *Pmcn* [6] согласно данным РФА. Образец нагревали от комнатной температуры до 800°С с последующим охлаждением, шаг по температуре – 20°С.

Исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (Cu $K_{\alpha 1+2}$, 40 kV, 30 mA, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA) с высокотемпературной камерой "SHT-1500". Диапазон углов дифракции 20 составлял 10°–80°. Препарат готовили на подложке осаждением из гептановой суспензии.

Параметры элементарной ячейки различных фаз, в том числе в гетерогенных смесях, при разных температурах уточняли методом Ритвельда, температурные зависимости этих параметров аппроксимировали полиномами 2-ой степени и по данным коэффициентов полиномов вычисляли коэффициенты термического расширения с использованием программных комплексов RietTensor [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ход эксперимента представлен на рис. 1. Эксперимент выполнен при нагревании от 30 до 800°С с последующим охлаждением до комнатной температуры (снизу вверх на рис. 1). Горизонтальными сплошными линиями обозначены температуры фазовых переходов.



Рис. 2. Графики зависимости параметров *a*, *b*, *c* и *V* от температуры $BT-Na_2SO_4(a)$ и $HT-K_2SO_4(b)$ в механической смеси 1 : 1. Для сопоставления приведены также параметры гексагонального BT-сульфата натрия из статьи [9] и $HT-K_2SO_4$.

Нагревание эквимолярной механической смеси 1 : 1. Как видно на рис. 1, от комнатной температуры до 240°С образец содержал пики НТ-сульфатов калия и натрия. При 240°С мы наблюдаем пики НТ-сульфатов калия и натрия, а также появляются пики ВТ-модификации Na₂SO₄, *P*6₃/*mmc* [5]. Выше, при 260°С, пики НТ-сульфата натрия полностью исчезают, переход в Na₂SO₄ (*Fddd* \leftrightarrow *P*6₃/*mmc*) происходит через двухфазную область (240–250) ± 10°С (рис. 1, две сплошные линии).

Образование твердого раствора. В интервале температур $550-680^{\circ}$ С происходит несколько превращений: BT-Na₂SO₄ постепенно обогащается калием. Поскольку радиус атома калия больше, чем натрия, параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются (рис. 2*a*), при 600°С параметры и объем скачкообразно возрастают – образу-



Рис. 3. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз упорядоченной HT-KNaSO₄ и разупорядоченной BT-(K,Na)₂SO₄.

ется твердый раствор (K,Na)₂SO₄. В свою очередь HT-K₂SO₄ постепенно обогащается натрием (рис. 2 δ), параметры и объем, соответственно, уменьшаются. В интервале 600–620°С начинает входить больше натрия — параметры и объем резко уменьшаются

Фаза	<i>T</i> , °C	$\alpha_a (\times 10^6 \circ C^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \circ C^{-1})$	$\alpha_V(\times 10^6 \circ C^{-1})$
<i>P</i> 3 <i>m</i> 1	30	33(1)	15(5)	83(5)
	100	31(1)	40(3)	102(3)
	200	29(1)	70(1)	128(1)
	300	27(1)	100(2)	153(2)
	400	24(1)	129(4)	178(5)
	475	22(1)	151(5)	196(5)
<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	475	-14(2)	374(2)	345(3)
	500	-12(2)	365(2)	340(3)
	600	1(1)	325(2)	326(2)
	700	13(1)	287(1)	314(2)
	800	26(2)	256(2)	305(3)

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения упорядоченной фазы HT-KNaSO₄ и разупорядоченной BT-(K,Na)₂SO₄ при некоторых температурах

скачком — происходит фазовый переход HT-K₂SO₄ в BT-модификацию $P6_3/mmc$ [6] с образованием твердого раствора близкого по составу к (K,Na)₂SO₄. Обилие превращений приводит, по-видимому, к самодиспергации частиц в процессе превращения, о чем свидетельствует размытие и уширение пиков (рис. 1). Образец гомогенизируется при 700 ± 10°C — образуется гомогенный твердый раствор (K,Na)₂SO₄.

Термическое поведение твердого раствора (K,Na)₂**SO**₄ при охлаждении. Как сказано в разделе "Эксперимент", после нагревания и получения гомогенного твердого раствора образец охлаждали от 800° С и изучали термическое поведение образовавшегося твердого раствора (K,Na)₂SO₄ – фазовый переход и расширение обоих полиморфов. А поскольку процесс нагревание–охлаждение обратим, то даже изучая эту фазу при охлаждении мы можем рассматривать этот процесс как термическое расширение при нагревании.

На дифракционной картине (рис. 1) наблюдались пики ВТ-фазы (K,Na)₂SO₄, изоструктурной ВТ-полиморфам Na₂SO₄ и K₂SO₄ с пр. гр. *P*6₃/*mmc*, при охлаждении до 480 \pm 10°С. При дальнейшем охлаждении происходил переход в упорядоченную НТмодификацию KNaSO₄. Переход обратим как отмечалось в [1] и др.

Для полученных ВТ- и HT-фаз сульфата $KNaSO_4$ параметры ячейки a, c и объем ячейки V в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени (рис. 3). Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения с использованием программного комплекса TTT [10] при некоторых температурах приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность стадийного твердофазного синтеза в терморентгеновской установке, описанного в этой статье на примере сульфата KNaSO₄. В дальнейшем планируется синтез и исследование этим же методом сульфатов Li₂SO₄, LiNaSO₄, LiKSO₄ и др.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПБГУ "Рентгенодифракционные методы исследования". Терморентгенографическая съемка выполнялась доцентом М.Г. Кржижановской. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eysel W., Hoefer H.H., Keester K.L. Crystal chemistry and structure of Na₂SO₄ (I) and its solid solutions // Acta Crystallographica.1985. V. B41. P. 5–11.
- Okada K., Osaka J. Structures of Potassium Sodium Sulphate // Acta Crystallographica. 1980. V. 36. P. 919–921.
- Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P. Belomarinaite KNaSO₄: A new sulphate from 2012– 2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. V. 83. P. 569–575.
- 4. *Nord A.G.* Refinement of the Crystal Structure of Thenardite // Acta Chemica Scandinavica. 1973. P. 814–822.
- 5. *Rasmussen S.E., Jørgensen J.E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transitions of Na₂SO₄ // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 42–47.
- Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. Structure of potassium sodium sulphate at temperatures from 296 K down to 15 K // Acta Crystallographica. 1995. V. B51. P. 287–293.
- Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A. The phase transition of K₂SO₄ at about 850 K // Acta Crystallographica. 1981. V. B37. P. 1643–1651.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides chalcogenides // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 751–767.
 Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и рисования его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 505–509.
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 33–40.
- Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение Na₂SO₄ (Стст) и других полиморфов сульфата натрия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 95–99.