

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| О критериях выбора материалов преград механическому динамическому нагружению<br><i>В. Я. Шевченко, А. С. Орыщенко, С. Н. Перевислов, М. В. Сильников</i>  | 365 |
| Моделирование реакционно-диффузионных процессов формирования композитов алмаз–карбид кремния<br><i>В. Я. Шевченко, М. М. Сычев, А. И. Макогон</i>   | 376 |
| Интеллектуальные материалы для энергетики (обзор)<br><i>В. Н. Антипов, А. Д. Грозов, А. В. Иванова</i>  | 388 |
| Влияние примесей $P_2O_5$ и фторид-ионов на реологические свойства пористых стекол и висмутсодержащих композитов на их основе<br><i>Т. В. Антропова, С. В. Столяр, И. Н. Анфимова, М. А. Гирсова</i>  | 404 |
| Термомеханические свойства и структура фторфосфатных стекол, активированных $Nd^{3+}$ , при различных концентрациях $Va(PO_3)_2$<br><i>О. А. Богданов, Е. В. Колобкова, С. Н. Перевислов</i>  | 411 |
| Люминесцентные свойства стекол на основе тетрабората лития, легированных $Sm^{3+}$ и $Gd^{3+}$<br><i>А. А. Дергин, С. Г. Мамонтова, А. И. Непомнящих</i>  | 421 |
| Спектрально-люминесцентные свойства композиционных материалов на основе нанопористых высококремнеземных стекол, активированных ионами висмута и церия<br><i>М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, И. Н. Анфимова</i>                | 428 |
| Одноэтапный микроволновый синтез смешанного люминофора для источников света<br><i>М. В. Кескинова, М. А. Еремеева, М. М. Сычёв</i>  | 439 |
| Синтез и исследование с помощью компьютерного моделирования протонпроводящих твердых электролитов на основе гафната и цирконата бария<br><i>М. В. Калинина, М. Ю. Арсентьев, Н. С. Котляров, Н. Ю. Федоренко, П. А. Тихонов, О. А. Шилова</i> | 447 |
| Получение керамики $ZrO_2$ –3 мол. % $Y_2O_3$ с различной степенью тетрагональности и исследование низкотемпературной деградации<br><i>М. В. Калинина, Н. Ю. Федоренко, М. Ю. Арсентьев, П. А. Тихонов, О. А. Шилова</i>                      | 456 |

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

|   |     |
|---|-----|
| Структурные характеристики и электрокинетический потенциал силикатных пористых стекол, легированных иодидом серебра<br><i>А. С. Кузнецова, Л. Э. Ермакова, М. А. Гирсова, Т. В. Антропова</i> | 468 |
| Особенности изменения дзета-потенциала поверхности синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии<br><i>Ю. А. Аликина, Т. В. Хамова, О. Ю. Голубева</i>                   | 474 |
| Влияние жесткости стеклообразной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина<br><i>Г. В. Козлов, И. В. Долбин</i>  | 478 |



---

---

## О КРИТЕРИЯХ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ПРЕГРАД МЕХАНИЧЕСКОМУ ДИНАМИЧЕСКОМУ НАГРУЖЕНИЮ

© 2021 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, А. С. Орыщенко<sup>2</sup>, С. Н. Перевислов<sup>1</sup>, М. В. Сильников<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,  
Шпалерная ул., 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

<sup>3</sup>Институт военно-технического обучения и безопасности Санкт-Петербургского  
политехнического университета Петра Великого,  
ул. Гидротехников, 5, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: Shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Предложен и обоснован критерий выбора материалов для преград механическому динамическому нагружению. Обсуждаются механизмы разрушения хрупких керамических материалов, широко используемых в конструкциях, предохраняющих от проникания и весьма распространенных на практике. В отличие от других оценок, предложенная формула опирается на физический принцип сравнения полных энергий нагружения и преграды, и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** преграда, упругие свойства, керамика, глубина проникания

**DOI:** 10.31857/S013266512104017X

### ВВЕДЕНИЕ

Под критерием понимают способность материала поглотить, рассеять, преобразовать энергию нагружения. Например, для ударника диаметром (калибром) 12.7 мм эта энергия составляет ~17 кДж (при скорости нагружения порядка 900 м/с и массе индентора 46 г).

М. Ashby в 1993 г. опубликовал классическую работу “Выбор материалов для проектирования технических приложений” [1] и ввел  $M$  “индекс материала  $M$ ”, который в полуколичественном виде позволяет оценивать материалы для защитных приложений.

$$M = \frac{E^{\frac{1}{2}}}{\rho} = \frac{C_l}{\rho^{\frac{1}{2}}},$$

где  $E$  – модуль Юнга, а  $\rho$  – плотность,  $C_l$  – продольная скорость звука в веществе.

Этот индекс справедлив (по Ashby) в условиях квазистатического нагружения. При больших скоростях нагружения все количество энергии нагружения распределяется за короткий период времени по всему объему материала. Для предотвращения разрушения материала (конструкции) и исключения проникания эта энергия должна быть по-

**Таблица 1.** Распределения энергии удара [1]

| Толщина<br>платины | Удар (поглоще-<br>ние упругой<br>энергии) | Dwell (деструк-<br>ция ударника) | Spalling Герцево-<br>разрушение<br>(зоны Мескала) | Spalling Измель-<br>чение преграды<br>(зоны Мескала) | Жесткость под-<br>ложки (энергия<br>поглощения<br>подложки) |
|--------------------|---|----------------------------------|---|--|---|
| Тонкая             | 10  | 40                               | 25  | 5  | 20  |
| Толстая            | 10  | 30                               | 35  | 20   | 5   |

гложена за счет упругих и неупругих деформаций, механизма разрушения, фазовых переходов, химических реакций и других механизмов.

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим процесс взаимодействия ударника и преграды последовательно.

Для большинства керамик упругая волна, возникающая вследствие высокоскоростного удара, состоит из поверхностных волн (Релеевская волна), сдвиговых волн ( $S$ -волна) и волн сжатия ( $P$ -волна). Волновая энергия нагружения грубо разделяется в таком соотношении: Релеевская волна 67%,  $S$ -волна – 26% и волна сжатия ( $P$ -волна) – 7% [2].

Общая картина удара является весьма сложной и включает несколько процессов.

При средних скоростях ( $v_{уд} \ll C_s$ ) материал ударника подвергается торможению за счет деструкции (dwell), материал преграды разрушается из-за Герцевого образования радиальных и круговых трещин и образования зон Мескала и измельчения керамики в них. В этих зонах пластичность керамики (или квазипластичность) играет важную роль. В табл. 1 из [2] представлены оценки затрат энергии удара по керамической преграде в комбинации с подложкой (“двухслойка”)<sup>1</sup>. Все указанные в таблице стадии связаны с упругими свойствами преграды. Термин “квазипластичность” был проанализирован в [3] и введен “индекс хрупкости”, который определен как величина напряжения сдвига для начала хрупкого разрушения с образованием трещин (табл. 1).

Квазипластичность можно определить как “все упругие деформации перед катастрофическим разрушением микротрещины” [4], возникающие из различных механизмов – нано и микро, т.е., например, двойникование, дислокации, границы зерен, амортизации, микротрещины, сколы, фазовые переходы, микроплавление, диссоциация, и т.п.

Распределение энергии в двухслойке из керамики и алюминия ударниками небольшого диаметра показывает, что затраты энергии ударника на разрушение керамики весьма незначительны (~2–10%). Главный механизм диссипации энергии заключается в пластической деформации подложки (20–40%) и ударника (10–15% dwell), а также энергии разрушения керамики за счет образования осколков (spalling) (40–70%) [5].

Термин дробление (spalling) означает измельчение материала от одного размера частиц к меньшему размеру этих частиц путем разлома, дробления, резки, вибропомола и других процессов. Это явление при ударе характерно для хрупких тел.

При ударе область деструкции образуется перед ударником и остается в зоне коноидального разрушения. Эту зону называют зоной Мескала (Mescall), который первым описал это явление при сверхзвуковом ударе, но также оно наблюдается и для обычных скоростей нагружения.

При ударе в хрупкое тело ударником происходит образование коноиды разрушения, радиальных трещин и круговых трещин [6]. Такой конус называют конусом Герца.

Для корунда определено, что в среднем одна радиальная трещина соответствует доле ~150 МПа развивающегося кольцевого напряжения. Число крупных радиальных

<sup>1</sup> Этот термин был введен В.Я. Шевченко еще в 1981 г. В зарубежной литературе эту конструкцию называют “Тандем”.

трещин зависит также и отражает точки изгибов, которые появляются в хрупком теле. Они формируются как некие концентрические окружности вокруг места удара и появляются после радиальных трещин, но имеют общую природу. Геометрия образца существенно влияет на процесс разрушения преграды и при соответствующих условиях может привести к полной эрозии ударника (Dwell).

Согласно [7] было установлено, что угол конуса увеличивается с увеличением коэффициента Пуассона для ударников большого диаметра и, таким образом, имеет большую баллистическую эффективность. При изменении коэффициента Пуассона от 0.1 до 0.3 угол меняется от  $60^\circ$  до  $70^\circ$ . Однако другие факторы, такие как скорость ударника, конструкция и жесткость подложки, также влияют на угол конуса разрушения.

Основание конуса Герца приблизительно составляет половину диаметра индентора плюс удвоение толщины пластины [8].

Две стадии разрушения существуют в материале, подвергнутом динамическому нагружению при больших скоростях нагружения ( $v_{уд} \geq C_1$ ). На второй стадии, когда значения скорости нагружения становятся порядка продольной скорости звука (разная для разных типов материалов) преобладают эффекты, связанные с распределением ударных волн. Уменьшение скорости нагружения приводит к разрушению за счет инерциальных эффектов, и адиабатический отклик преграды приводит к плавлению. На этой стадии увеличение энергии нагружения часто приводит к плавлению или испарению части преграды. Для керамик при скоростях нагружения, подходящих для соответствующих преград, режим отклика на упругую волну является определяющим процессом. В упругом режиме давление, возникающее в волне сжатия линейно пропорционально скорости материальной частицы, константа пропорциональности известна как “упругий импеданс” равный произведению плотности и скорости ударной волны, а скорость частицы равна скорости контактной поверхности. Отношение толщины преграды к толщине ударника является фактором, определяющим суперпозицию волн сжатия и разрежения. Зависимость сжатия реальных тел от давления при сжатии ударом определяется функцией Гюгоню и характеризует материал на кривой напряжение – деформация, как упругий предел Гюгоню (HEL), при котором материал начинает переходить в необратимый сдвиг.

В керамике HEL гораздо выше, чем предел прочности измельчения, который стремится к нулю, если давление импульса сжатия приближается к HEL. В общем случае HEL может быть выражен как  $\Delta_{HEL} = (1 - \nu)Y_c / (1 - 2\nu)$ , где  $Y_c$  – прочность на сжатие при одноосном сжатии, а  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Это аналогично статическому нагружению керамики, у которой очень высокая прочность на сжатие и очень слабая на растяжение.

Таким образом, факторами, влияющими на диссипацию энергии в преграде, являются упругий импеданс и HEL. Другими факторами являются плотность, модуль упругости и статическая прочность на сжатие или твердость.

Однако, все эти величины связаны простыми соотношениями с динамическими свойствами [9].

Величины  $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $K$  связаны соотношением:

$$G = E/2(1 + \nu),$$

$$K = E/3(1 - 2\nu).$$

В свою очередь

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2}, \quad E = \frac{C_l^2 \rho [(1 + \nu)(1 - 2\nu)]}{(1 - \nu)}, \quad G = C_t^2 \rho,$$

где  $E$ ,  $G$ ,  $\nu$  и  $K$  – модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона и модуль объемного сжатия соответственно, а  $C_l$  – продольная скорость звука,  $C_t$  – поперечная скорость звука, причем обычно в твердых изотропных телах формула  $C_l \approx \sqrt{2} C_t$ . Верно также

$$C_t = \sqrt{\frac{E(1 - \nu)}{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}} = \sqrt{\left(K + \frac{4}{3}G\right)}/\rho.$$

для поперечной волны:

$$C_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

Все упругие константы в твердом теле определяются, в основном, скоростями продольных и поперечных звуковых волн и являются взаимосвязанными. Ударные волны сжатия в конце концов отражаются от задней поверхности как волны растяжения. Это погашает волны сжатия в материале. Интерференция волн сжатия и растяжения усиливает растяжение в соответствующих местах преграды и приводит к разрушению (деламинации). Это явление и называют дроблением (spalling).<sup>2</sup>

Когда волна проходит через пластину с высоким импедансом, которая связана с пластиной с низким импедансом, волны растяжения излучаются от границы раздела. Это приводит к разрушению структуры, если пластина с высоким импедансом хрупкая. В обратном случае, если волна в начале проходит через пластину с низким импедансом, связанную с пластиной с высоким импедансом, тогда, очевидно, волны сжатия отражаются от границы раздела. Это может быть полезно, если мы хотим подавить разрушение в хрупком материале, например, в керамике.

Материал подложки должен выдерживать большие пластические деформации перед разрушением. Ударный импеданс  $Z$  материала определяется как

$$Z = \rho_0 U_s,$$

где  $\rho_0$  – плотность, а  $U_s$  – скорость ударной волны и весьма подобен упругому импедансу

$$Z = \rho C_0,$$

где  $C_0$  – “объемная” скорость звука в материале. Для случая, когда упругие волны распространяются с продольной скоростью звука, тогда используется  $C_l$ . Упругий импеданс будет равен

$$Z = \rho_0 C_l.$$

В процессе первой стадии проникания 0–9 мк/с трещины образуются вблизи границы раздела керамика–подложка из-за сдвиговых напряжений подложки и начинают расширяться по направлению движения ударника. Между 9 и 15 мк/с ударник деформируется, а керамика размельчается из-за множества трещин, которые пересекаются и объединяются. Приблизительно 40% массы ударника и его энергии тратятся на деструкцию. После 15 мк/с эрозия ударника прекращается и остальная энергия поглощается подложкой [10].

<sup>2</sup> См. выше.

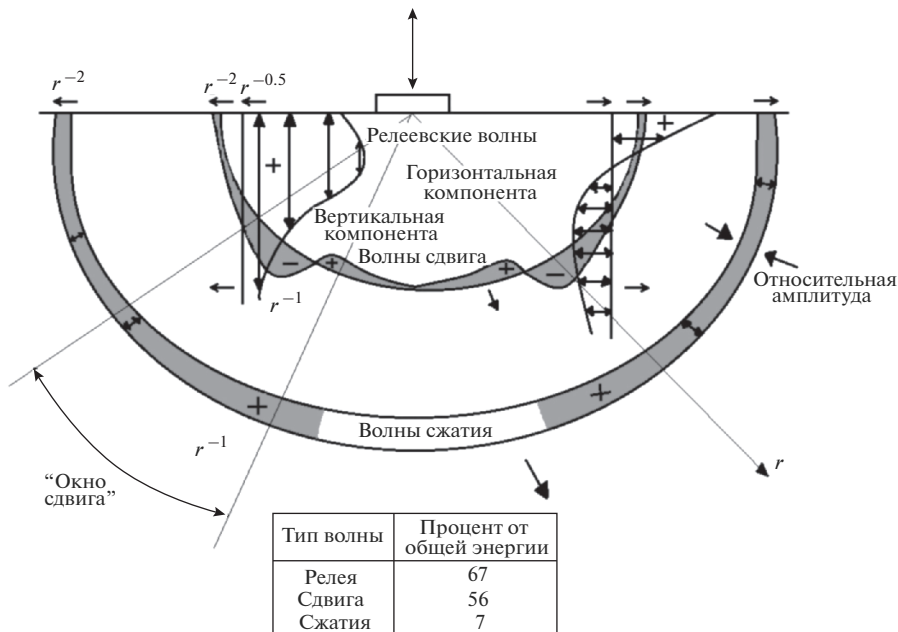


Рис. 1. Распределение упругих волн в твердом теле из [10].

Третий тип волн может существовать вблизи поверхности. Эти волны были исследованы Релеем [11], который показал, что их действие быстро уменьшается с глубиной и их скорость распространения меньше, чем объемных. Обычно, при некоторых допущениях скорость релеевской волны составляет

$$C_R = 0.9194C_t,$$

где  $C_t$  – скорость поперечных волн. В более общем виде можно записать

$$C_R/C_t = (0.87 - 1.12\nu)/(1 + \nu),$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Распределение энергии возбуждения звуковой волны при осевой нормальной нагрузке представлено на рис. 1 (при  $\nu = 0.6$ ) [12].

Вопрос о максимальной предельной скорости трещин многократно обсуждался и исследовался. Все эти работы можно разделить на четыре группы, в общем, отражающие четыре группы твердых тел.

Гриффитс считал, что рост трещин начинается со скоростью упругих волн.

Мотт получил следующее выражение максимально возможной скорости разрушения трещиной с начальной длиной  $l_0$  [13]:

$$V_{\max} = \sqrt{\frac{2\pi E}{k\rho}} \left(1 - \frac{l_0}{l}\right)^{1/2},$$

где  $l$  – конечная длина трещины.

Коэффициент  $\sqrt{\frac{2\pi}{k}}$ , порядка 0.3 и при  $l \gg l_0$

$$v = 0.38 \frac{C_I}{\rho^2},$$

что очень напоминает параметр Ashby  $M$ .

Третья группа работ основана на предположении, согласно которому предельная скорость трещины лимитируется скоростью, при которой начинается процесс ветвления, составляющей примерно 0.6 от скорости поперечных

В последней группе максимальная скорость трещины отождествляется со скоростью распространения релеевских волн. Обзор этих работ детально представлен в [14]. Известно, что при приложении импульсной нагрузки рост трещин резко ускоряется. По оценкам [15]:

$$r = \sqrt{\rho C_t^{3/2}},$$

где  $r$  – радиус разрушения идеально хрупкого бесконечного тела, вызванного оссиметричным импульсом

$$\rho = 2\pi r_0 q \Delta t.$$

где  $r_0$  – радиус диаметра индентора,  $q$  и  $\Delta t$  – среднее значение энергии и времени взаимодействия индентора и преграды, причем, предполагается, что радиус разрушения  $r$  гораздо больше радиуса начального отверстия  $r_0$ .

На хрупком сколе всегда присутствуют многочисленные ступени и язычки, которые являются следствием скола на плоскости спайности, плоскости двойника, пересечением трещины с винтовыми дислокациями. Кроме того, подобные ступеньки могут возникать при пересечении трещиной границ субзерен и слабо разориентированных кристаллитов. Можно выдвинуть следующее определение: разрушение является хрупким, если для его протекания и завершения достаточно упругой энергии разрушаемого тела.

Трудно представить себе зарождение микротрещины в кристаллических материалах минуя этап пластической деформации. Если для зарождения трещины пластичность необходима, то при распространении трещины ее роль не очень существенна. Всегда можно представить себе вскрытие быстрой трещины вследствие упругого разрыва связей в устье трещины. Нагрузки там близки к теоретической прочности.

Разрушение может оставаться хрупким, если существует закритическая стадия лавинного квазиупругого роста трещин, когда высокая скорость ее распространения исключает возможность использования энергии удара и единственным источником упругой энергии для подпитывания трещины остается длительный распад поля напряжений самой преграды после удара [14].

Неупругая деформация приводит к следующим этапам разрушения, в зависимости от величины приложенного напряжения:

Осевое разрушение преграды из-за макроскопических трещин расширяющихся в направлении осевого сжатия; при отсутствии любого бокового нагружения.

Образование дефектов или макроскопического сдвигового разрушения.

Вязкое течение в условиях достаточно большого осевого сжатия.

Переход от хрупкого к вязкому разрушению наступает, когда микроскопическая деформация преграды становится более однородно распределенной в объеме [14].

Определим “вязкость” как

$$\Delta = K_c / \tau_y (\pi c)^{1/2},$$

где  $K_c$  – приблизительно равен коэффициенту Гриффитса и  $\tau_y$  – напряжение сдвига. Значение  $\Delta$  при комнатной температуре для вязких материалов, например сталей или алюминия, достаточно большое (3–4 для сталей и несколько больше для алюминия)



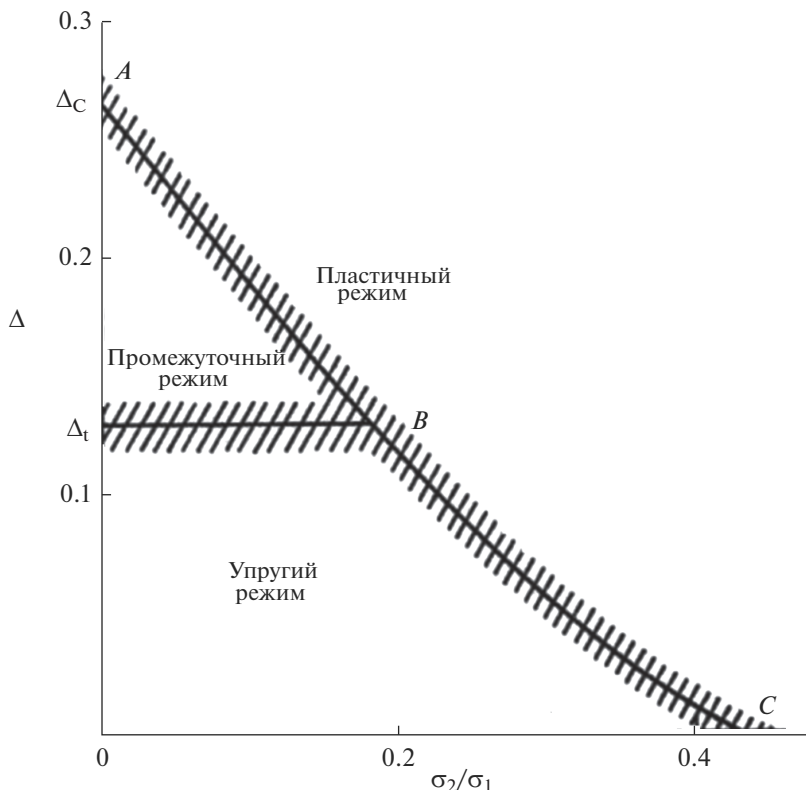


Рис. 2. Диаграмма перехода “хрупкое–вязкое” из [14].

при наличии микротрещин величиной порядка размера зерна). Для кристаллических тел с микротрещинками значение  $\Delta$  достаточно мало, порядка нескольких сотых. Эти материалы, таким образом, являются “хрупкими”, хотя их хрупкость или “вязкость” будут также зависеть от величин отношения нагружения  $Z_1$  к нагружению в устье трещины  $Z_2$  при этом  $l_0$  – длина трещины в начале роста,  $L$  – длина трещины, а характерный коэффициент  $l/l_0$  меньше единицы. На рис. 2 приведена диаграмма перехода хрупкое–вязкое из [16].

Точная модель должна содержать описание различных неупругих процессов для использования соответствующих законов и уравнений. Например, одноосная модель раскалывания и дефектообразования при различных ограничениях была рассмотрена в [17] и основала развитие микротрещин в плоскости деформация–напряжение. Однако при переходе в трехмерное пространство такой анализ весьма сложен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [14] представлена микромеханическая модель для высокодеформированной керамики, основанной на образовании невзаимодействующих микротрещин, однородно распределенных в объеме.

В общем, эти четыре основных представления можно представить как теоретическую основу для описания неупругого разрушения керамики.

В первом представлении материал представляется как упругий и напряжения рассчитываются на основе закона Гука.

Во втором оцениваются напряжения, которые стремятся к нулю, когда переменное в уравнении состояния достигает критического значения. Поведение керамики под нагрузкой может быть либо упругим, либо упруго-пластичным.

Третье представление рассматривает керамику как упруго-пластичную среду и использует условия и уравнения состояния такими же, как и для металлов.

Четвертое основано на статистическом описании числа трещин на единицу объема как функцию положения, размера трещины и ориентации относительно направления деформации.

Детальный обзор этих работ представлен в [17].

В совокупности с [16] эти представления, несмотря на их очевидную ограниченность (модельную), однозначно свидетельствует о том, что пластическое (т.е. нелинейная связь напряжения и деформации) поведение керамики является следствием хрупкого измельчения, и определяется разрывом межзатомных связей между частицами. Такая задача была поставлена и решена еще в [18].

Был рассмотрен длинный, тонкий недеформированный стержень (ударник) (плотность  $\rho_c$ , длина  $l$  и площадь  $S$ ), который движется вдоль своей оси со скоростью  $v_c$  и встречается с полубесконечным твердым телом (плотность  $\rho_n$ ). Взаимодействие происходит по нормали к поверхности, а вся механическая энергия стержня расходуется на диссоциацию (атомизацию) вещества ( $D$ ).

В [18] получено:

$$l_p = 0.25V_l\rho\sqrt{2D/M},$$

$$\varepsilon_p = l_n \times 2/V_l\sqrt{2D/M},$$

$$W = \frac{1}{2\rho_c l S v_c^2} = DS l_n / V,$$

где  $W$  – механическая энергия стержня,  $l_n$  – глубина каверны, образовавшейся в веществе,  $V$  – объем одного моля вещества,  $M$  – г/моль вещества,  $V_l$  – продольная скорость звука.

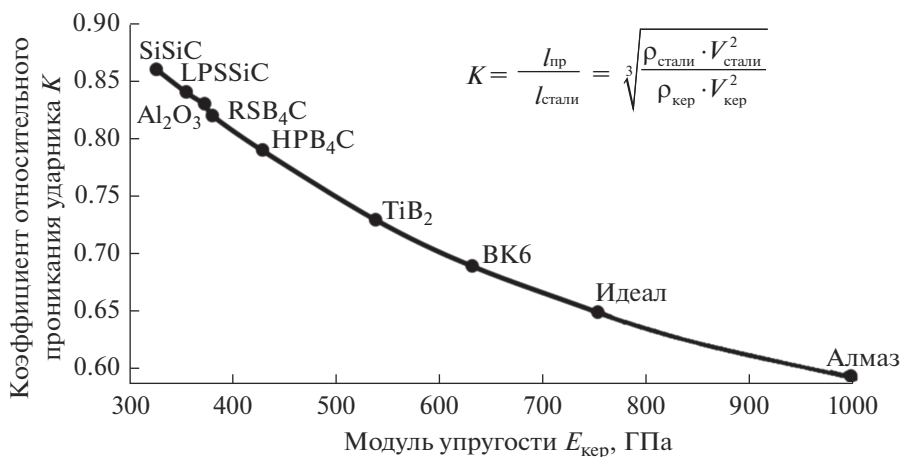


Рис. 3. Зависимость коэффициента относительного проникания стального ударника в керамику.

Таблица 2. Свойства керамических материалов

| Материал                       | Плотность <sup>3</sup> $\rho_{\text{кер}}$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Скорость звука $V_{\text{кер}}$ ,<br>м/с | Модуль упругости<br>$E_{\text{кер}}$ , ГПа | $K = l_{\text{пр}}/l_{\text{стали}}$ |
|--------------------------------|---|--|--|--------------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3750  | 9800                                     | 375  | 0.83                                 |
| SiSiC                          | 3100  | 10300                                    | 329  | 0.86                                 |
| LPSSiC                         | 3250  | 10500                                    | 358  | 0.84                                 |
| RSB <sub>4</sub> C             | 2550  | 13000                                    | 383  | 0.82                                 |
| HPB <sub>4</sub> C             | 2750  | 11800                                    | 431  | 0.79                                 |
| ВК6                            | 15000   | 6500                                     | 633  | 0.69                                 |
| TiB <sub>2</sub>               | 4500  | 11000                                    | 540  | 0.73                                 |
| Идеал                          | 3350  | 15000                                    | 754  | 0.65                                 |
| Алмаз                          | 3510  | 17000                                    | 1000                                       | 0.59                                 |
| Сталь                          | 7810  | 5173                                     | 209  | 1.00                                 |

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – спеченный корунд; SiSiC – реакционно-спеченный карбид кремния; LPSSiC – жидкофазно-спеченный карбид кремния; RSB<sub>4</sub>C – реакционно-спеченный карбид бора; HPB<sub>4</sub>C – горячепрессованный карбид бора; ВК6 – сплав WC + 6% Co; TiB<sub>2</sub> – спеченный диборид титана; Идеал – материал алмаз–карбид кремния; Алмаз – монокристаллический алмаз.

Принимая во внимание, что относительная деформация  $\epsilon_p = l_n/l$ , получаем окончательную формулу уравнения

$$l_n = a l_c \sqrt[3]{\rho_c V_c^2 / \rho_n V_l^2},$$

где  $a = (\ln 2)^{2/3}$ ,  $\rho_c$  и  $\rho_n$  плотность стержня и керамики соответственно.

Анализ полученного выражения показывает, что при механическом динамическом нагружении энергия диссоциации и скорость звука являются факторами, определяющими диссоциацию энергию нагружения при высокоскоростном деформировании. Более того, используя эти фундаментальные константы можно построить ряд материалов по степени их сопротивления динамическому нагружению. На рис. 3 представлена кривая зависимости отношения относительного проникновения стали и ряда известных и используемых в практике керамических материалов (показаны в табл. 2).

Интересно, что появившийся в 1992 г. обзор работ в СССР по механике разрушения привел эту формулу и обсудил ее. Приведем две цитаты [19]: “Советские исследования механики проникания в керамике отражают более передовое мышление, чем западные исследования в связи с различием концептуальных подходов. Развитие концепции характеристических волн разрушения относятся (вероятно) к разрушению при растяжении и предшествуют образованию кратера ... Советские экспериментальные данные подтверждают эту гипотезу”.<sup>3</sup> И еще одно важное цитирование [19]:

“Советские публикации аналитических и экспериментальных работ опередили Запад на несколько лет”.<sup>4</sup>

В заключении приводим фотографию каверны разрушения керамики “Идеал” (рис. 4) при воздействии индентора диаметром 12.7 мм со скоростью 840 м/с. Отчетли-

<sup>3</sup> Конец цитаты.

<sup>4</sup> Конец цитаты.



**Рис. 4.** Разрушение керамики “Идеал”.

во видны круговые и радиальные трещины. Любопытно, что от общего объема преграды объем каверны составляет около 20%, что хорошо соответствует [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashby M.F., Cebon D.* Materials selection in mechanical design // *Le Journal de Physique IV*. 1993. V. 3. № C7. P. 1–9.

2. *Crouch J.G.* Introduction to armor materials // *The Science of Armor Materials*. 2017. V. 1. P. 33.
3. *Kocer C.* Using the Hericah fracture system to measure crack growth data; review // *International Journal of Fracture*. 2003. V. 121. № 3. P. 111–132.
4. *Шевченко В.Я.* Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 114 с.
5. *Brandon D.G.* Armor. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials // Pergamon. 1991. P. 22–25.
6. *Hazell P.J.* Armor, Materials, Theory, Design, CRC Press. 2016. P. 231.
7. *McCaughey J.* An introduction to Materials by Design Including a Dynamic Stress Environment. Engineering ceramics: Current Status and Future Prospects, First edition. Ed. By T.Ohji and M.Singh, Published 2016 by J. Willey and Sons, Inc.
8. *Woodward R.* A simple one-dimension approach to modeling ceramic composite armor defeat // *Int. J. Impact. Engng.* 1990. V. 9. № 4. P. 455.
9. *Rhee Y.W., Kim H.-W., Deng Y., Lawn B.R.* Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: a simple predictive index // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. P. 561–565.
10. *Wilkins M.L., Cline C.F., Honodel C.F.* Fourth progress report of light armor program. – California Univ., Livermore. Lawrence Radiation Lab. 1969. № UCRL-50694.
11. *Raileigh W.S.* On waves propagation along the plate surface of an elastic solid // *Proc. London Math. Soc.* 1887. V. 17. P. 4–11.
12. *Woods R.D.* Screening of surface waves in solids // *J. Soil. Mech. Found. div. Am. Soc. Civ. Engns.* 1968. V. 94. P. 951–980.
13. *Mott N.F.* A theory of the origin of fatigue cracks // *Acta Metallurgica*. 1958. V. 6. № 3. P. 195–197.
14. *Финкель В.М.* Физика разрушения. Рост трещин в твердых телах. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
15. *Черепанов Г.П.* О влиянии импульсов на развитие начальных трещин // *Журн. ПМТФ*. 1963. № 1. С. 97–103.
16. *Horii H., Nemat-Nasser S.* Brittle failure in composition splitting, fanling and brittle – ductile transition // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1986. A319. P. 337–374.
17. *Rajendran A.M.* Historical perspective on ceramic materials damage models/ *Ceramic armor materials by design*. Published by the American Ceramic Society, Ceramic Translations. 2001. V. 134. P. 281–308.
18. *Шевченко В.Я., Изотов А.Д., Лазарев В.Б., Жаворонков Н.М.* Энергия диссоциации и предельная упругая деформация в модели двухчастичного взаимодействия // *Неорганические материалы*. 1984. Т. 20. № 6. С. 1047–1052.
19. *Isbell W.M., Anderson C.E., Asay J.R., Bless S.J., Grady D.E.* Penetration Mechanics Research in the Former Soviet Union. – SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORP SAN DIEGO CA. 1992.

---

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ–КАРБИД КРЕМНИЯ

© 2021 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, М. М. Сычев<sup>1</sup>, А. И. Макогон<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

В работе впервые проведено моделирование реакционно-диффузионных процессов, обеспечивающих формирование композиционного материала алмаз–карбид кремния, имеющего уникальную упорядоченную микроструктуру.

**Ключевые слова:** моделирование, алмаз, карбид кремния, композиционный материал, реакционно-диффузионные процессы

**DOI:** 10.31857/S0132665121040168

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа основана на идеях о возможности создания материалов для работы в условиях экстремальных нагрузений, имеющих упорядоченную структуру, впервые выдвинутых в работах [1, 2]. Опираясь на работы Андерсона (S. Andersson), фон Шнеринга (H.G. Von Schnering) и Эпштейна (G.R. Epstein) [3–5]) описаны структуры системы, имеющие, при определенных условиях, регулярную трижды периодическую ориентацию элементов в пространстве.

Известно много работ, описывающих формирование регулярных микроструктур. Из биологических систем в качестве примера можно привести различные варианты окраски животных [6], узоры отпечатков пальцев [7], узор сетчатки глаза [8]. Интересным примером является строение альвеол кроликов, характеризующееся трижды периодическими поверхностями минимальной энергии (ТППМЭ) [9]. Поверхности типа ТППМЭ также описывают, например, строение хитина в крыльях некоторых бабочек, организованного в виде кубической SRS сети [10] или гироидов [11], выполняя функцию оптических кристаллов (придавая окраску крыльям бабочек) [12]. ТППМЭ топология обнаружена в следующих системах: липиды–вода [13], двух- [14] и трехблочные сополимеры [15], синтетические ПАВ [16] и др. Для твердофазных систем такие процессы до недавнего времени экспериментально не исследовались.

В работе [1] впервые описан твердый керамический материал на основе карбида хрома (рис. 1), также имеющий ТППМЭ-подобную микроструктуру, сформированную в результате реакционно-диффузионных процессов. Этот результат открывает перспективы создания новых типов материалов с регулярной микроструктурой.

Формирование регулярных структур в процессе химических взаимодействий возможно в результате реакционно-диффузионных процессов, впервые проанализированных в работе А. Тьюринга (A. Turing [17]), который показал математически, что в двухкомпонентной системе с диффузией и нелинейными условиями протекания химических реакций возможно спонтанное формирование периодических структур, ес-

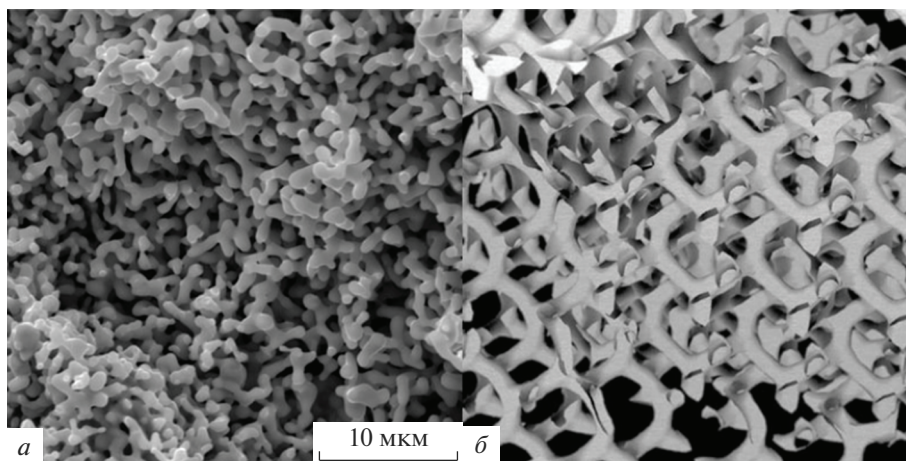


Рис. 1. Сравнение СЭМ изображения карбида хрома и модели двойного гироида: микроструктура карбида хрома (а), модель гироида (б).

ли выполняются определенные условия. Развитию работ в этом направлении помогло создание нелинейной термодинамики. Практическое начало нелинейной химической термодинамики заложили работы Б.П. Белоусова и А.М. Жаботинского [18]. И. Пригожин показал [19], что в химических системах возможно монотонное снижение энтропии, при этом концентрации промежуточных реагентов могут осциллировать (любое уменьшение энтропии в ходе одних процессов компенсируется ее увеличением в ходе других).

Позднее на базе различного рода колебательных или автоволновых реакций в рамках реакционно-диффузионной системы был разработан ряд уравнений, описывающих соответствующие процессы, в том числе модель Грея–Скотта [20, 21]:

$$U + 2V \rightarrow 3V, \quad (1)$$

$$V \rightarrow W, \quad (2)$$

где  $U$  и  $V$  – компоненты,  $W$  – инертное вещество.

Уравнения, описывающие изменение концентраций веществ  $U$  и  $V$  ( $u$  и  $v$  соответственно) в пространстве и времени:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - uv^2 + f - fu, \quad (3)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + uv^2 - (f + k)v, \quad (4)$$

где  $D_u$ ,  $D_v$  – константы диффузии соответствующих веществ в системе. Константа  $f$  – скорость внесения вещества  $U$  в систему,  $f + k$  – скорость удаления вещества  $V$  из области реакции,  $t$  – время,  $x$  – координата.

Пирсон [22] провел численный анализ двумерной системы Грея–Скотта. Эта модель имеет широкий набор поведений, от время-независимого ламинарного потока до хаоса, осцилляции и время-зависимого турбулентного потока.

Леппанен и др. (Т. Lerranen) [23] провели численное моделирование системы Грея–Скотта в трех измерениях, но не получили периодически связанных паттернов.

Известна также реакционно-диффузионная система ФитцХью–Нагумо [24], задаваемая уравнениями:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + a - \frac{a^3}{3} - b - \alpha, \quad (5)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + (a - b)\beta. \quad (6)$$

Эти уравнения введены для описания прохождения импульса вдоль аксона нервной клетки, здесь  $a$  – безразмерная функция, аналогичная трансмембранному потенциалу в биологической возбудимой ткани,  $b$  – безразмерная функция, аналогичная медленному току восстановления.  $D_a$ ,  $D_b$  – константы диффузии соответствующих веществ,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, подобранные таким образом, чтобы решение системы было периодическим. Константы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $D_a$ ,  $D_b$  имеют положительные значения.

Добавление диффузионной части (уравнение (5)) позволяет моделировать реакцию Белоусова–Жаботинского [25]. В работе [12] приведен анализ модели без диффузионных составляющих, такая модель может применяться для нахождения новых химических осцилляторов. Малеванец и Капрал (A. Malevanets, R. Kapral) [26] показали, что с помощью модели ФитцХью–Нагумо можно моделировать формирование наноразмерных объектов.

В работе [1] высказано предположение, что “забор” Тьюринга в трехмерном пространстве (образование паттернов) отражает связь между уравнениями реакционно-диффузионной системы и геометрией поверхности. Однако для твердофазных систем подобные модели неизвестны.

Представляет интерес теоретически и экспериментально исследовать химические реакции в неорганических системах для получения материалов с микроструктурой, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

В работе [27] сформулированы научные основы синтеза нового класса материалов с регулируемой (периодической) взаимосвязанной структурой на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии. Проведен анализ реакции химического синтеза (Тьюринга), позволяющий получать периодические микроструктуры. Проведена оценка гетерогенетических пар химических веществ, условий прохождения реакции Тьюринга. Показано преимущество процессов синтеза карбидов для получения периодических взаимосвязанных микроструктур. Получен и проанализирован новый композиционный материал алмаз–карбид кремния с упорядоченной микроструктурой и высоким (близкими к природному алмазу) уровнем механических характеристик.

Одним из вариантов получения плотных композитов алмаз–карбид кремния является использование реакционного спекания (пропитка расплавом кремния) [28, 29]. В этом случае образуется прочный скелет из алмазных частиц, заполненный фазой карбида кремния. Алмаз хорошо смачивается жидким кремнием при температуре выше 1450°C, что обеспечивает хорошую пропитку и получение беспористого материала. Процессы, происходящие при взаимодействии алмаза с кремнием, и свойства композитов алмаз–карбид кремния ранее изучены в работах [30, 31].

Для ускорения протекания взаимодействия углерода с кремнием необходимо, чтобы поверхностный слой алмаза графитизировался. Превращение алмаза в графит на воздухе начинается при температуре 800°C [32]. Переход алмаза в графит в вакууме осуществляется при значительно более высокой температуре.

При реакционном спекании материалов на основе алмазных частиц предполагаются следующие элементарные процессы: графитизация алмаза, смачивание и пропитка твердого пористого тела расплавленным кремнием; растворение углерода в расплаве кремния; образование карбида кремния. Последний процесс происходит в результате гетерогенного взаимодействия ( $\text{Si}_j + \text{C}_T = \text{SiC}_T$ ) с кристаллизацией SiC на поверхности алмазных частиц.

#### *Реакционно-диффузионный механизм Тьюринга*

На начальной стадии пропитки жидкий Si проникает в каналы пор заготовки и взаимодействует с углеродом, количество которого превосходит Si, с образованием карбида кремния. Дальнейшая реакция взаимодействия кремния с углеродом осуществ-



ляется путем диффузии компонентов через слой SiC. Процесс включает диффузию атомов кремния через слой карбида кремния и реакцию между Si и углеродом. Кинетика реакции очень медленная из-за низких коэффициентов диффузии C и Si в SiC, что приводит к образованию на поверхности алмазных частиц слоев SiC.

Основным источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц является графит. Реакционно-диффузионное взаимодействие Si с углеродом сопровождается экзотермическим эффектом (повышением температуры системы до 2400°C), с энтальпией  $H_0 = -117.77$  кДж/моль [34]. В результате скорость растворения графита на частицах алмаза в жидком Si увеличивается. Вязкость Si и угол смачивания им углерода снижаются. Это приводит к более быстрой и легкой пропитке жидким Si пористой заготовки. Скорость диффузии Si увеличивается в несколько раз, поры заготовки алмазного материала заполняются SiC.

При формировании SiC в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом эффективный коэффициент диффузии ( $D_{эф}$ ) высчитывается по формуле:

$$D_{эф} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $Q$  – энергия активации. Из литературных данных [35] известно, что  $D_0 = 2 \times 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>,  $Q = 132$  кДж/моль, отсюда эффективный коэффициент диффузии при температуре 1450°C  $D_{эф} = 4.2 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

## ПРОЦЕСС МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### *Описание химических превращений*

Формирование композита алмаз–карбид кремния можно описать совокупностью следующих химических процессов. При нагревании алмаза на его поверхности происходит графитизация. Наличие сорбированного поверхностью кислорода ускоряет этот процесс по каталитическому механизму [16]. Процесс можно описать реакциями:

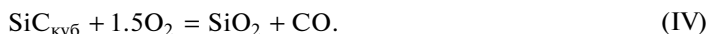


где  $C_{алмаз}$  и  $C_{графит}$  – углерод в виде алмаза и графита,  $C^*O_2$  – активированный комплекс.

При дальнейшем нагревании выше температуры (1414°C) кремний плавится, смачивает поверхность частиц алмаза и образовавшийся на поверхности алмаза графит вступает во взаимодействие с расплавленным кремнием, формируя кубический карбид кремния:



При моделировании учитывали, что карбид кремния может вступать во взаимодействие с кислородом, тем самым снижая поверхностную графитизацию. Из термодинамических соображений следует, что в основном формируется газ CO [38]:



Монооксид углерода диссоциирует с образованием углерода, который способен вступать во взаимодействие с кремнием:



### *Моделирование процесса диффузии*

В процессе диффузии вещества из областей с высокой концентрацией перераспределяются в области с низкой концентрацией. Диффузионная часть уравнения Тьюринга записывается как классическое уравнение диффузии:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где  $a$  – концентрация вещества А,  $D_a$  – константа диффузии,  $t$  – время,  $x$  – координата.

У этого уравнения есть аналитическое решение, которое для Гауссова распределения записывается так:

$$a = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi(\sigma_0^2 + 2D_a t)}} \exp\left(-\frac{x^2}{2(\sigma_0^2 + 2D_a t)}\right), \quad (9)$$

где  $a_0$  – начальная концентрация,  $\sigma_0$  – дисперсия из уравнения Гаусса.

Для численного решения диффузионной части используют метод конечных разностей [37]. Метод достаточно стабилен для небольших значений времени.

Производная по времени аппроксимируется как

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{1}{dt}(a_{x,t+1} - a_{x,t}). \quad (10)$$

Лапласиан:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{1}{dx^2}(a_{x+1,t} + a_{x-1,t} - 2a_{x,t}). \quad (11)$$

Полностью диффузионная часть аппроксимируется как:

$$a_{x,t+1} = a_{x,t} + dt \left( \frac{D_a}{dx^2}(a_{x+1,t} + a_{x-1,t} - 2a_{x,t}) \right). \quad (12)$$

### Моделирование реакционных превращений

Относительные концентрации компонентов (от 0 до 1) обозначились следующим образом:  $[C_{\text{алмаз}}]$  – алмаза;  $[C_{\text{графит}}]$  – графит;  $[O_2]$  – кислорода;  $[Si]$  – кремний,  $[SiC]$  – карбид кремния,  $[SiO_2]$  – оксид кремния,  $[CO_2]$  – оксид углерода IV,  $[CO]$  – оксид углерода II.

Реакционные взаимодействия описываются кинетическими уравнениями  $R$  для каждого компонента:

$$R_{\text{алмаз}}([C_{\text{алмаз}}], [C_{\text{графит}}], [O_2], \dots) = -([C_{\text{алмаз}}][O_2])k_1, \quad (13)$$

$$R_{\text{графит}}([C_{\text{алмаз}}], [C_{\text{графит}}], [O_2], \dots) = \\ = +([C_{\text{алмаз}}][O_2])k_1 - ([C_{\text{графит}}][Si])k_{III} + [CO]^2 k_V \quad (14)$$

и так далее для каждого компонента. Здесь  $k_1 \dots k_V$  – это константы реакций I–V, описанных выше. Единственное требование, которое накладывается на эти уравнения – существование таких концентраций веществ  $[C_{\text{алмаз}}]$ ,  $[C_{\text{графит}}]$ ,  $[O_2]$ , при которых:

$$R_{\text{алмаз}} = 0, \quad (15)$$

$$R_{\text{графит}} = 0. \quad (16)$$

Далее функции  $R$  для каждого из компонентов подставляются в уравнение, использованное Тьюрингом [18]:

$$\frac{\partial a(x,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a(x,t)}{\partial x^2} + R. \quad (17)$$

В результате получается система уравнений, число которых равно числу компонентов:

$$\frac{\partial [C_{\text{алмаз}}](x, t)}{\partial t} = D_{[C_{\text{алмаз}}]} \frac{\partial^2 [C_{\text{алмаз}}](x, t)}{\partial x^2} - ([C_{\text{алмаз}}] \cdot [O_2]) k_1, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [C_{\text{графит}}](x, t)}{\partial t} = D_{[C_{\text{графит}}]} \frac{\partial^2 [C_{\text{графит}}](x, t)}{\partial x^2} + ([C_{\text{алмаз}}] \cdot [O_2]) k_1 - \\ - ([C_{\text{графит}}] \cdot [Si]) k_{III} + [CO]^2 k_V, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [O_2](x, t)}{\partial t} = D_{[O_2]} \frac{\partial^2 [O_2](x, t)}{\partial x^2} - ([C_{\text{алмаз}}] \cdot [O_2]) k_1 + ([C_{\text{алмаз}}] \cdot [O_2]) k_{II} - \\ - [O_2]^{1.5} \cdot [SiC] k_{IV}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{\partial [Si](x, t)}{\partial t} = D_{[Si]} \frac{\partial^2 [Si](x, t)}{\partial x^2} - ([C_{\text{графит}}] \cdot [Si]) k_{III}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial [SiC](x, t)}{\partial t} = D_{[SiC]} \frac{\partial^2 [SiC](x, t)}{\partial x^2} + ([C_{\text{графит}}] \cdot [Si]) k_{III} - ([SiC] \cdot [O_2]^{1.5}) k_{IV}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial [SiO_2](x, t)}{\partial t} = D_{[SiO_2]} \frac{\partial^2 [SiO_2](x, t)}{\partial x^2} + ([SiC] \cdot [O_2]^{1.5}) k_{IV}, \quad (23)$$

$$\frac{\partial [CO_2](x, t)}{\partial t} = D_{[CO_2]} \frac{\partial^2 [CO_2](x, t)}{\partial x^2} + ([CO]^2) k_V, \quad (24)$$

$$\frac{\partial [CO](x, t)}{\partial t} = D_{[CO]} \frac{\partial^2 [CO](x, t)}{\partial x^2} + ([O_2]^{1.5} \cdot [SiC]) k_{IV} - [CO]^2 k_V, \quad (25)$$

где  $D$  с соответствующими индексами – коэффициенты диффузии, в квадратных скобках приведены функции, описывающие концентрации соответствующих компонентов в диапазоне от 0 до 1.

Для численного решения системы дифференциальных уравнений в частных производных использована программа Ready [36] с вычислительным ядром OpenCL. Эта программа предназначена для решения дифференциальных уравнений в частных производных методом конечных элементов. Область, в которой производится поиск решения дифференциальных уравнений, разбивается на конечное количество подобластей (элементов). В каждом из элементов произвольно выбирается вид аппроксимирующей функции. В простейшем случае это полином первой степени. Вне своего элемента аппроксимирующая функция равна нулю. Значения функций на границах элементов (в узлах) являются решением задачи и заранее неизвестны. Коэффициенты аппроксимирующих функций обычно находят из условия равенства значения соседних функций на границах между элементами (в узлах). Эти коэффициенты выражают через значения функций в узлах элементов. Составляется система линейных алгебраических уравнений. Количество уравнений равно количеству неизвестных значений в узлах, на которых ищется решение исходной системы, прямо пропорционально количеству элементов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При расчетах использовали относительные значения коэффициентов диффузии, значения которых представлены в табл. 1. Коэффициенты диффузии алмаза и карбида кремния в первом приближении приняты равными 0, т. к. их диффузия существенно медленнее, чем жидких и газообразных компонентов. Величина коэффициента диффузии графита принята ненулевой, так как именно углерод графитизированного слоя

**Таблица 1.** Значения относительных коэффициентов диффузии

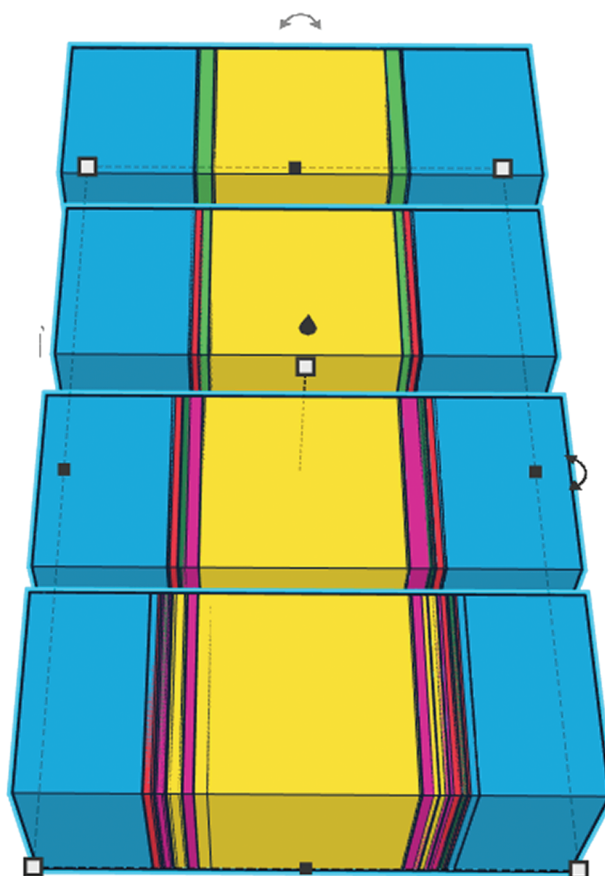
| $D [C_{\text{алмаз}}]$ | $D [C_{\text{графит}}]$ | $D [O_2]$ | $D [Si_{\text{ж}}]$ | $D [SiC]$ |
|------------------------|-------------------------|-----------|---------------------|-----------|
| 0.00                   | 0.01                    | 0.10      | 0.04                | 0.00      |

**Таблица 2.** Значения относительных констант реакции

| K1     | K2     | K3     |
|--------|--------|--------|
| 0.0035 | 0.0035 | 0.0350 |

поверхности алмаза растворяется в кремнии и участвует в реакционно-диффузионных превращениях.

Значения относительных констант реакции, использованных при расчетах, представлены в табл. 2. Значения K1 и K2 совпадают, так как эти реакции отражают еди-



**Рис. 2.** Пространственное распределение компонентов по мере протекания реакционно-диффузионных процессов в различные моменты условного времени  $t$ . Голубым цветом обозначен алмаз, желтым – кремний, зеленым – кислород, красным – графит, розовым – карбид кремния. На первом этапе реакционно-диффузионного взаимодействия происходит графитизация алмаза, на втором – графит реагирует с кремнием, дальше за счет диффузии формируются чередующиеся слои SiC, C и Si.

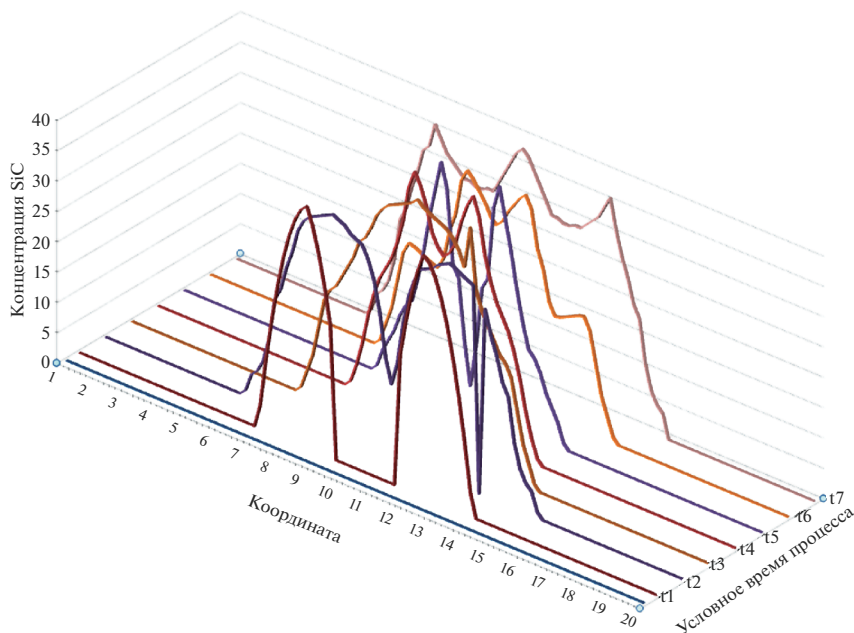


Рис. 3. Изменение концентрации SiC в ходе реакционно-диффузионных превращений в разные моменты времени.

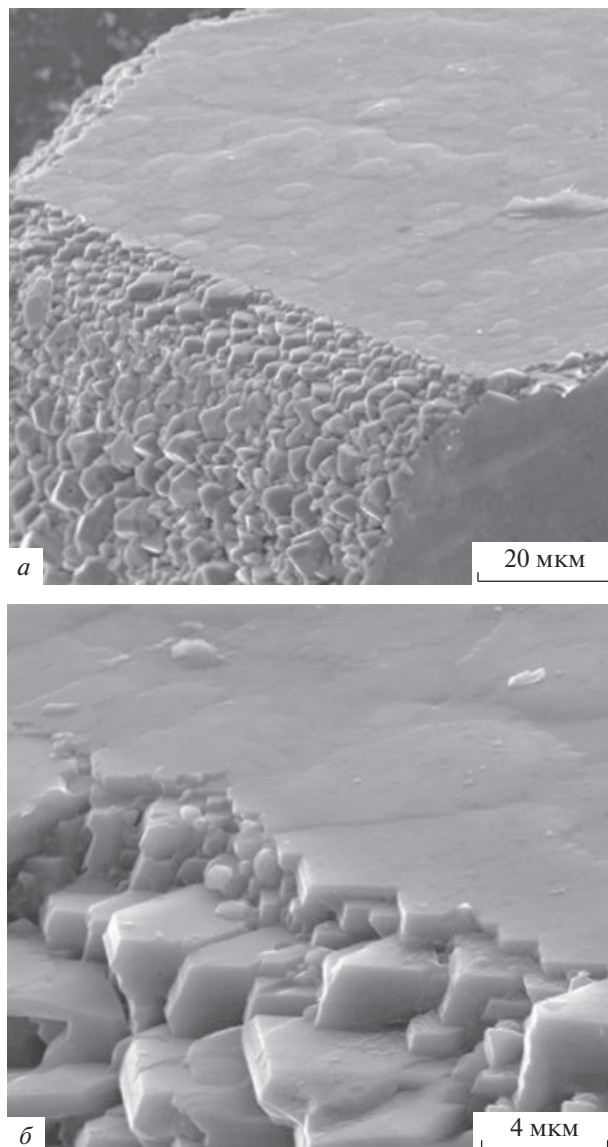
ный процесс графитизации. Величина  $K_3$  существенно выше, так как известно, что процесс образования карбида кремния протекает существенно быстрее, чем графитизации.

В первом приближении решали одномерную задачу — две частицы алмаза с сорбированным на поверхности кислородом погружены в расплав кремния (рис. 2). На рисунке 2 ось абсцисс соответствует координате точки в пространстве. Цветом обозначены распределения соответствующих компонентов в пространстве (см. подпись к рисунку). В начальный момент времени концентрации алмаза, кремния (расплав) и кислорода в соответствующих областях пространства равны 1, концентрации всех остальных компонентов равны 0.

На рисунке 2 ось абсцисс соответствует координате точки в пространстве, ордината отражает содержание карбида кремния, образующего в результате взаимодействия графитизированного углерода и расплава кремния. В начальный момент времени.

Результаты моделирования показывают, что при вышеуказанных значениях коэффициентов диффузии и констант реакции, в процессе протекания реакционно-диффузионных превращений образование SiC носит колебательный характер и, в определенный момент времени, образуются регулярные паттерны, подобные “забору” Тьюринга (рис. 3). Более наглядно этот процесс представлен на рис. 4.

Таким образом, формируется композиционный материал алмаз–карбид кремния с регулярной упорядоченной микроструктурой (чередованием слоев). Анализ показывает, что условия его формирования следующие: коэффициент диффузии кислорода (катализатор реакции графитизации поверхности алмаза) существенно выше других коэффициентов диффузии; скорость реакции формирования карбида кремния существенно выше скорости графитизации поверхности алмаза.

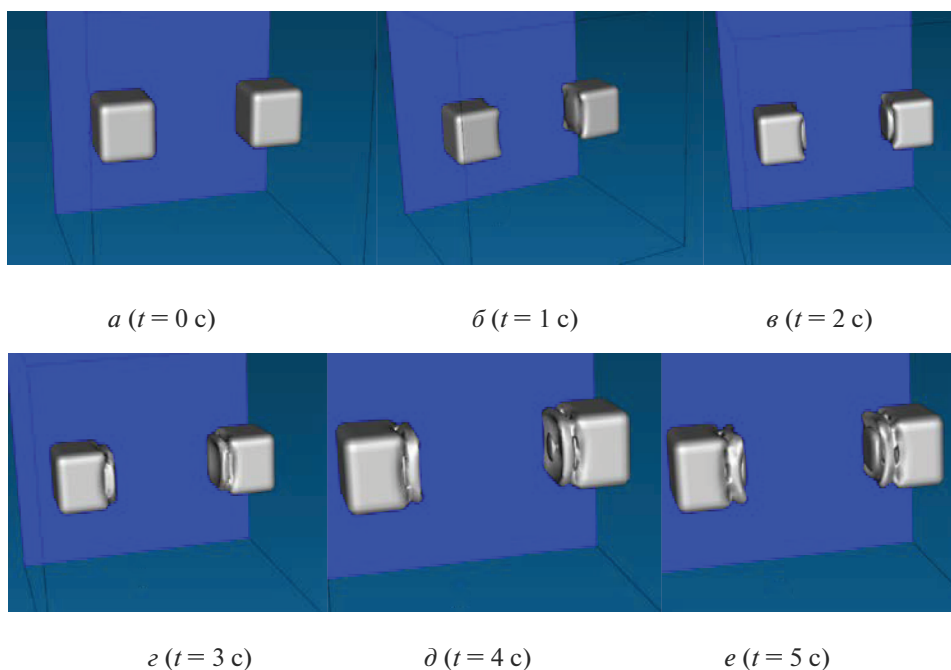


**Рис. 4.** Формирование микронных зерен SiC, образующихся при взаимодействии пироуглерода с жидким Si; “забор” Тьюринга (*a, б*) на поверхности алмазной частицы.

Подобные структуры в результате моделирования получал Орлик [38] в одномерной модели Брюсселятора.

Для наглядного примера можно рассмотреть трехмерную модель, где используются две частицы алмаза, имеющие кубическую форму (рис. 5). На их гранях, обращенных друг к другу, сорбирован кислород, вся система погружена в расплав кремния.

Результаты моделирования показывают, что с течением времени поверхности алмазных частиц начинают растворяться в расплаве кремния не равномерно, а с образо-



**Рис. 5.** Моделирование эволюции формы алмазных частиц в процессе реакционно-диффузионного взаимодействия (в скобках указаны разные моменты условного времени процесса).

ванием сложной пространственной многослойной структуры, т.е. в результате реакционно-диффузионных превращений формируется материал со сложной периодической микроструктурой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем моделирования впервые описано реакционно-диффузионный механизм формирования SiC в композите алмаз–карбид кремния.

Теоретически доказана вероятность образования “забора” Тьюринга на алмазных частицах в условиях рассмотренной реакционно-диффузионной системы. При определенных условиях (концентрация компонентов, температура синтеза, давление и др.) образуется материал со сложной трижды периодической микроструктурой.

Установлено, что условия формирования паттернов следующие: коэффициент диффузии кислорода (катализатор реакции графитизации поверхности алмаза) существенно выше других коэффициентов диффузии; скорость реакции формирования карбида кремния существенно выше скорости графитизации поверхности алмаза.

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

Авторы признательны С.П. Богданову за помощь при обсуждении химических превращений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е., Лебедев Л.А. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, рабо-

- тающих в условиях экстремальных нагрузжений // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 88–91.
2. Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е., Лебедев Л.А., Груздков А.А., Глезер А.М. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 92–96.
  3. Andersson S., Hyde S.T., von Shnering H. The intrinsic curvature of solids // Zeitschr.Kristallogr. 1984. V. 168. P. 1–17.
  4. Von Shnering H.G., Nesper R., How nature adapts chemical structures to current surfaces // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1987. V. 26. P. 1059–1200.
  5. Epstein I.R., Xu B. Reaction–diffusion processes at the nano-and microscales // Nature Nanotechnology. 2016. T. 11. № 4. С. 312–319.
  6. Miyazawa S., Okamoto M., Kondo S. Blending of animal colour patterns by hybridization. // Nat. Commun. 1. 2010. P. 66.
  7. Garzón-Alvarado D., Ramírez Martínez A. A biochemical hypothesis on the formation of fingerprints using a Turing patterns approach // Theoretical Biology & Medical Modelling. 2011. P. 8–24.
  8. Blagodatski A., Sergeev A. Turing nanopatterns coat cornea across arthropods // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2015. P. 10750–10755.
  9. Larsson M., Larsson K., Andersson S., Kakhar J., Nylander T., Ninham B., Wollmer P. The alveolar surface structure: transformation from a liposome-like dispersion into a tetragonal CLP bilayer phase // Dispersion Sci. Technol. 1999. P. 1–12.
  10. Michielsen K., Stavenga D. Gyroid cuticular structures in butterfly wing scales: biological photonic crystals // J. R. Soc. Interface 5. 2008. P. 85–94.
  11. Saranathan V., Osuji C., Mochrie S., Noh H., Narayanan S., Sandy A., Dufresne E., Prum R. Structure, function, and self-assembly of single network gyroid (14132) photonic crystals in butterfly wing scales // Proc. Natl Acad. Sci. USA 2010. P. 11676–11681.
  12. Hyde S.T., O’Keeffe M., Proserpio D.M. A short history of an elusive yet ubiquitous structure in chemistry, materials, and mathematics // Angew. Chem. Int. Ed. 47. 2008. P. 7996–8000.
  13. Luzzati V., Tardieu A., Gulik-Krzywicki T., Rivas E., Reiss-Husson F. Structure of the cubic phases of lipid–water systems // Nature. 1968. P. 485–488.
  14. Barois P., Hyde S.T., Ninham B., Dowling T. Observation of two phases within the cubic phase region of a ternary surfactant solution // Langmuir. 1990. P. 1136–1140.
  15. Thomas E., Anderson D., Henke C., Hoffman D. Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers. // Nature. 1988. P. 598–601.
  16. Seddon J., Templer R. Cubic phases of selfassembled amphiphilic aggregates // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1993. P. 377–401.
  17. Turing A.M. The chemical basis of Morphogenesis // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. V. 237. № 641. 1952. P. 37–72.
  18. Belousov B.P. Periodically functioning reaction and its mechanism. Collection of abstracts on radiation medicine for 1958. M., Medgiz, 1959. P. 145 (in Russian).
  19. Prigogine I. Non-Equilibrium Statistical Mechanics. Interscience. N.Y., 1962.
  20. Gray P., Scott S.K. Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor: isolas and other forms of multistability // Chem. Eng. Sci. 1983. P. 29–43.
  21. Kyoung J. Lee, McCormick W.D. Pattern Formation by Interacting Chemical Fronts // Science. 1993. P. 192–194.
  22. Pearson J.E. Complex Patterns in a Simple System // Science. 1993. P. 189–196.
  23. Leppanen T., Karttunen M., Kaski K., Barrio R.A., Zhang L. A new dimension to Turing patterns // Physica D. 2002. P. 168–178.
  24. Rocsoreanu C., Georgescu A., Giurgiteanu N. The FitzHugh-Nagumo Model: Bifurcation and Dynamics. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000.
  25. Boissonade J., De Kepper P. Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system // J. Phys. Chem. 1980. P. 484–501.
  26. Malevanets A., Kapral R. Microscopic model for FitzHugh-Nagumo dynamics // Phys. Rev. E 1997. P. 5655–5657.
  27. Shevchenko V.Ya., Makagon A.I., Sychov M.M. Modeling of reaction–diffusion processes of synthesis of materials with regular (periodic) microstructure // Open Ceramics. 2021. (in press).
  28. Mlungwane K., Herrmann M., Sigalas I. The low-pressure infiltration of diamond by silicon to form diamond–silicon carbide composites // J. European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 321–326.
  29. Zhenliang Y. Infiltration mechanism of diamond/SiC composites fabricated by Si-vapor vacuum reactive infiltration process // J. European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 869–878.
  30. Herrmann M., Matthey B., Höhn, S., Kinski I., Rafaja D., Michaelis A. Diamond-ceramics composites—New materials for a wide range of challenging applications // J. European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 1915–1923.
  31. Mattheya B., Höhna S. Microstructural investigation of diamond-SiC composites produced by pressureless silicon infiltration // J. European Ceramic Society. 2017. V. 37. Iss. 5. P. 1917–1928.



32. *Taylor A.* Synthesis and properties of diamond – silicon carbide composite layers // *J. Alloys and Compounds.* 2019. V. 800. P. 327–333.
33. *Khmelnitskii R., Gippius A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure. // *Phase Transitions: A Multinational J.* 2014. P. 87.
34. *Shevchenko V.Y., Koval'chuk M.V., Oryshchenko A.S.* Synthesis of a new class of materials with a regular (periodic) interconnected microstructure // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 412–418.
35. *Fitzer E., Gadow R.* Fiber-reinforced silicon carbide // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. № 2. P. 326–335.
36. *Hutton T., Munafò T., Trevorrow A., Rokicki T., Wills D.* Ready, a cross-platform implementation of various reaction-diffusion systems. <https://github.com/GollyGang/ready>
37. *Orlik M.* Self-Organization in Electrochemical Systems. Springer, 2012.
38. *Новиков Н.В.,* Поликристаллические материалы на основе алмаза // Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.

**ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ (ОБЗОР)**© 2021 г. В. Н. Антипов<sup>1</sup>, \*, А. Д. Грозов<sup>1</sup>, А. В. Иванова<sup>1</sup><sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия**\*e-mail: bht@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 01.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Перспективное развитие интеллектуальной электроэнергетики базируется на использовании функциональных материалов, созданных на основе последних достижений науки и технологии. Свойства интеллектуальных материалов изменяются при воздействии каких-либо внешних факторов. Способность таких материалов преобразовывать один вид энергии в другой и возможность управлять этим преобразованием, позволяют создать для выполнения сложных функций различные датчики и исполнительные устройства, которые широко используются в электроэнергетике. В обзорной статье рассмотрено применение сверхпроводников для улучшения характеристик электрооборудования энергетического назначения и показаны очевидные преимущества высокотемпературных сверхпроводящих кабельных линий, трансформаторов и электрических машин. Представлены интеллектуальные материалы, введение которых в состав высоковольтной изоляции позволяет контролировать ее качество в процессе эксплуатации, и материалы, запускающие процесс самовосстановления изоляции при появлении микротрещин, а также оптимальные микроструктуры магнитотвердых материалов в различных температурных режимах.

**Ключевые слова:** интеллектуальные материалы, высокотемпературные сверхпроводники, ВТСП кабели, ВТСП трансформаторы, ВТСП электрические машины, постоянные магниты, высоковольтная изоляция

**DOI:** 10.31857/S013266512104003X**ВВЕДЕНИЕ**

Необходимость инновационно-интеллектуального развития электроэнергетики страны определяется многими объективными условиями, социально-экономическими факторами, эволюционным технологическим развитием энергосистемы. Концепция “интеллектуальной” энергетической системы заключается в создании системно-интегрированной и самоуправляемой в режиме реального времени системы, которая имеет единую сетевую инфраструктуру, технологически и информационно связывающую все генерирующие источники энергии и всех потребителей. Технологическое оборудование и средства автоматического управления, необходимые для “интеллектуальной” энергетической системы, начали создаваться с середины 70-х гг. XX в. Сегодня “интеллектуальная” энергетическая система невозможна без материалов 3-го поколения, созданных на основе достижений наукоемких технологий, – так называемых “умных”, или интеллектуальных материалов (ИМ), свойства которых изменяются при воздействии каких-либо внешних факторов [1–6]. Основными типами ИМ являются

самодиагностирующиеся ИМ (пассивные конструкции) и адаптирующиеся ИМ (активные конструкции с дополнительными устройствами – актюаторами). Для достижения наилучшей реакции на изменяющиеся условия возможно оптимизировать их свойства путем “обучения”. Внешними факторами, изменяющими свойства материалов, могут быть механические нагрузки, электрическое поле, магнитное поле, температура, свет, влажность, химические свойства среды и т.п. Изменение свойств ИМ является обратимым и многократным. Среди разработанных интеллектуальных материалов можно отметить: сплавы с “памятью формы”, которые после деформации восстанавливают первоначальную форму при нагревании (наиболее известный сплав – нитинол), самовосстанавливающиеся материалы (self-healing materials), которые могут самостоятельно исправлять возникающие в них дефекты; самосмазывающиеся материалы (self-lubricating materials), которые уменьшают трение или износ, применяются в виде покрытий, обладающих для уменьшения износа твердостью, для уменьшения адгезии и трения – низкой поверхностной энергией. Как правило, это композиты с наполнителями из металлов, полимеров или керамики и матрицей, обеспечивающей структурную целостность; самоочищающиеся материалы (self-cleaning materials), отталкивающие воду и органические жидкости; пьезоэлектрики, вырабатывающие электричество при приложении механической нагрузки (наиболее известен материал PZT – цирконат титаната свинца); фотомеханические материалы, изменяющие форму под воздействием света; магнитореологические жидкости, при наложении магнитного поля увеличивающие вязкость в направлении, перпендикулярном направлению поля, в отсутствие магнитного поля представляющие собой суспензию хаотически расположенных магнитных микрочастиц (чаще всего железа) в различных маслах; магнитострикционные материалы, изменяющие форму в магнитном поле, при приложении механической нагрузки, изменяют намагниченность (наиболее известный материал – терфенол-Д); электрострикционные материалы, изменяющие форму в электрическом поле; электрохромные материалы, меняющие оптические свойства при электрических воздействиях (жидкокристаллические дисплеи); пироэлектрики, вырабатывающие электричество при изменении температуры; “умные” гели, способные сжиматься или набухать по сравнению с исходными габаритами на порядки (до 1000 раз).

Основная особенность ИМ – это их способность преобразовывать один вид энергии в другой. Этим преобразованием можно управлять, что определяет использование ИМ для выполнения сложных функций датчиков и исполнительных устройств. Датчик преобразует действие в сигнал, а исполнительное устройство – сигнал в действие. Безусловно, такие устройства широко используются в электроэнергетике страны, однако перспективным направлением для энергетики и электротехники в области функциональных материалов являются материалы, обеспечивающие создание высокоэффективного оборудования: кабелей, трансформаторов, электрических машин, электрохимических преобразователей и накопителей энергии [3, 7–11].

Цель настоящей работы – анализ улучшения характеристик электрооборудования энергетического назначения за счет применения интеллектуальных материалов. Рассмотрены высокотемпературные сверхпроводниковые материалы, интеллектуальные магнитные и изоляционные материалы, применяемые в энергетике.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования базируется на системном анализе реального состояния и тенденций развития интеллектуальной электроэнергетики и применения интеллектуальных материалов для улучшения характеристик электрооборудования энергетического назначения. Для анализа привлечены данные ведущих производителей и науч-

ные публикации в зарубежных и отечественных журналах. Это позволило представить в статье наиболее значимые достижения в создании сверхпроводящих кабелей, ВТСП трансформаторов и электрических машин, а также функциональных магнитных и изоляционных материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Высокотемпературные сверхпроводниковые материалы*

Открытие в 1986 г. явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), появление к середине 1990-х доступных ВТСП-проводников и возможность использования криогенных систем на дешевом жидком азоте активизировало исследования и разработки электрооборудования на их основе. На современном этапе развития электроэнергетики использование ВТСП является одним из приоритетных направлений для создания энергосберегающего, экологически чистого электрооборудования энергетического назначения: сверхпроводящих кабелей постоянного и переменного тока, трансформаторов, электрических машин постоянного и переменного тока, индуктивных накопителей энергии, токоограничителей, преобразователей частоты, выпрямителей, инверторов, выключателей, криотронных преобразователей и т.д. [7–11]. Энергозатраты в рефрижераторах для получения жидкого азота в том же объеме, что и жидкого гелия, оказываются меньше на два порядка. Технические и экономические характеристики сверхпроводникового электрооборудования по своим показателям значительно превосходят характеристики традиционного применяемого.

К настоящему времени создано достаточно большое число сверхпроводящих керамик, которые содержат в своем составе редкоземельные элементы и имеют температуру сверхпроводящего перехода в интервале температур от 86 до 135 К. Наиболее распространенными являются иттриевая керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) с  $T_c = 91$  К, висмутовая керамика  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$  (Bi-2223) с  $T_c = 115$  К, таллиевая керамика  $\text{TlBaCaCuO}$  с  $T_c = 119$  К.

Для сохранения химической структуры керамики и, прежде всего, сохранения в ней неизменным числа атомов кислорода необходима защита от воздействия окружающей среды, для чего применяется защитное покрытие. Это покрытие одновременно служит матрицей. Если стабилизирующее покрытие делать из меди, то часть атомов кислорода переходит в покрытие, что приводит к постепенному исчезновению сверхпроводящего состояния. В случае защиты сверхпроводника серебром, переход атомов кислорода исключается, в результате этого структура сверхпроводника сохраняется, что обеспечивает неизменность его свойств во времени.

Одним из существенных недостатков высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является их хрупкость. Механические свойства могут быть улучшены за счет присадок. В случае ленточного сверхпроводника его механическая прочность может быть увеличена за счет полосовой фольги из меди или стали (подложки).

Для электротехнической продукции потребуются сверхпроводники на значительные токи, поэтому проводники кабелей или шинка должны иметь поперечное сечение круглой или прямоугольной формы, а также большую длину. Высокотемпературные проводники изготавливаются из порошка металлооксидной керамики.

Сегодня технология производства длинномерных проводов первого поколения 1G (“порошок в трубе”) достаточно хорошо развита. В мире выпускаются сотни километров провода, которые идут на создание сверхпроводникового электротехнического оборудования – кабели, токоограничители, магниты. Однако провода 1G более чем на 2/3 состоят из чистого серебра, что исключает значительное снижение их стоимости в будущем (рис. 1а).

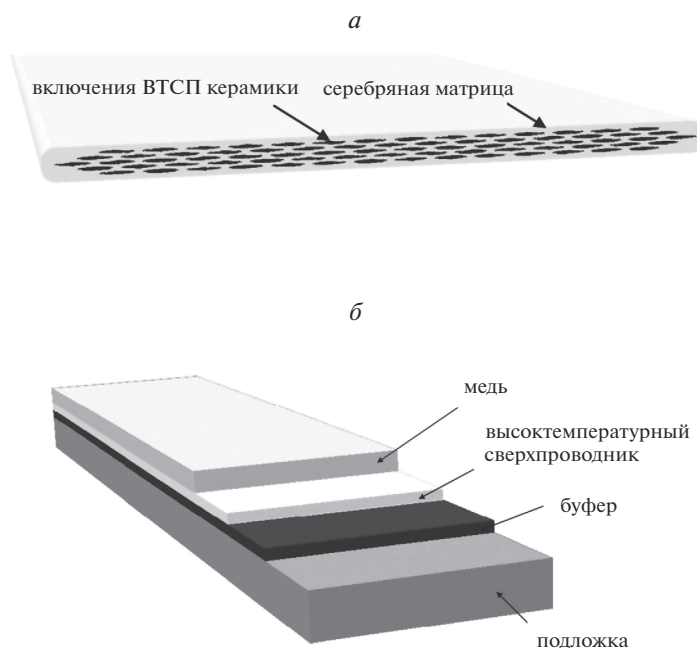


Рис. 1. Сверхпроводники первого (1G) (а) и второго (2G) поколения (б).

Следующий недостаток – разрушение сверхпроводимости во внешнем магнитном поле. Это ограничивает спектр применения сверхпроводников первого поколения устройствами с относительно слабыми рабочими магнитными полями и делает бесперспективным изготовление на их основе таких изделий как генераторы, моторы, накопители энергии и другое.

Решающее значение, как и для металлических сверхпроводников, наряду с наиболее высокой критической температурой, имеет достижение больших значений критических плотностей тока и магнитной индукции.

Необходимо отметить, что при температуре 77 К плотность тока провода Bi-2223/Ag существенно снижается даже при сравнительно небольшой магнитной индукции (0.5 Тл). При температуре 20 К плотность тока мало изменяется даже при такой магнитной индукции как 6 Тл. Этим объясняется, что фирма “Intermagnetic General Corporation” (США) ведет разработку провода Bi-2223/Ag для ротора сверхпроводникового турбогенератора мощностью 100 МВА, длиной 3000 м, который будет работать при температуре 20 К.

Во ВНИИ неорганической химии им. А.А. Бочвара создан провод Bi-2212/Ag длиной 300 м со следующими данными: площадь поперечного сечения  $0.25 \times 4.4 \text{ мм}^2$ , число сверхпроводящих жил или волокон 361, величина критической плотности тока провода 240 А, плотность тока по сечению сверхпроводящей части 1800 А/мм, температура 4.2 К, значение магнитной индукции нулевое. При температуре 77 К критический ток составил 20 А, а плотность тока – 150 А/мм<sup>2</sup>.

Сверхпроводники второго поколения 2G (YBCO), часто именуемые “лентами с покрытием”, являются на сегодняшний день самым перспективным направлением раз-

вития технической сверхпроводимости (рис. 1б). Основное фундаментальное преимущество поколения 2G заключается в том, что они обладают максимальной плотностью критического тока. Силовое оборудование, созданное на их основе, может иметь размеры в несколько раз меньшие, чем аналогичное оборудование традиционного исполнения, притом при более высоком уровне мощности и сокращении потерь энергии. Стоимость материалов в проводе 2G ниже стоимости материалов в проводе 1G, а допустимый уровень индукции выше. Основной недостаток поколения 2G заключается в сложной технологии изготовления проводного материала на их основе и высокой стоимости, что не позволяет сегодня создать конкурентоспособные промышленные образцы массового применения [12].

Существуют технологии изготовления объемных сверхпроводников на основе ВТСП, свойства которых отличаются от пленочных сверхпроводников. Значительные магнитные поля могут захватываться и “вымораживаться” в ВТСП до 10 Тл при 45 К, что значительно больше, чем в обычных постоянных магнитах, и является перспективным свойством для технических применений. Однако технологии конструкционных материалов на основе объемных сверхпроводников пока уделяется мало внимания по сравнению с пленочными технологиями.

#### *Сверхпроводящие кабели*

Наиболее эффективным устройством в энергетике, где используется явление сверхпроводимости, является силовой сверхпроводниковый кабель (ССК). Низкотемпературная сверхпроводимость не смогла обеспечить экономическую целесообразность использования ССК из-за высокой стоимости гелия и криогенно-вакуумного оборудования. Преимущества высокотемпературных сверхпроводящих кабельных линий столь очевидны, что работы по их созданию проводились и проводятся во многих странах. В 2006 г. компании Sumimoto и Super Power ввели в эксплуатацию 350-метровый ССК в г. Олбани (США) кабель с рабочим током 800 А и напряжением 34.5 кВ. Все три фазы кабеля расположены в одном криостате. В том же году на подстанции Биксби (штат Огайо, США) установлен “триаксиальный” кабель с рабочим током 3000 А, напряжением 13.2 кВ. Коаксиальное расположение фаз позволило снизить расход сверхпроводника. Один из самых крупных проектов – ССК длиной 600 м, рабочим током 2400 А, напряжением 139 кВ и передаваемой мощностью 574 МВА – реализован в 2008 г. на острове Лонг-Айленд в Нью-Йорке. В Японии в системе питания Большого Токио создана сверхпроводящая кабельная линия 66 кВ, 200 МВА, в Южной Корее – сверхпроводящее кольцо в системе энергопитания г. Сеула длиной 20 км, в Германии – линия в распределительной сети г. Эссена с рабочим током 2300 А, напряжением 10 кВ и т.д.

Токонесущая способность ССК зависит от токонесущей способности сверхпроводящих лент и от магнитного поля в изделии. В кабеле магнитное поле параллельно сверхпроводнику, критический ток слабо зависит от индукции, и для изготовления кабеля могут применяться сверхпроводники поколения 1G. Однако сверхпроводящий кабель состоит из десятков сверхпроводящих лент и проектирование кабеля – комбинированная электрофизическая, механическая и криогенная задача. Базовые принципы создания ВТСП кабелей решены во ВНИИ КП [12].

В 2007 г. начались работы по созданию первого в России опытно-промышленного сверхпроводящего кабеля длиной 200 м, рабочим током 2500 А, напряжением 70 кВ. Головной организацией проекта являлся ЭНИН им. Г.М. Кржижановского, соисполнителями ВНИИ КП, МАИ и ОАО “НТЦ Электроэнергетики”. Конструкция одной

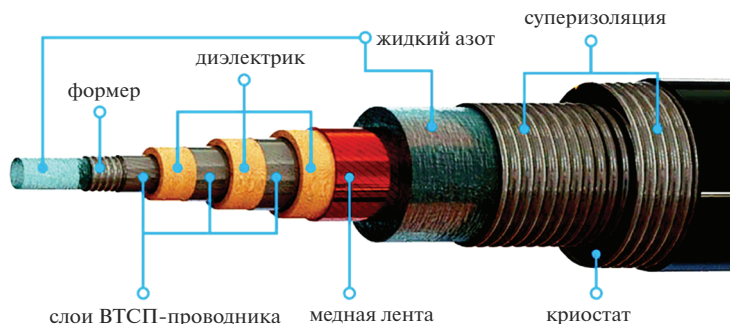


Рис. 2. Конструкция одной фазы опытного образца трехфазного силового ВТСП кабеля длиной 200 м.

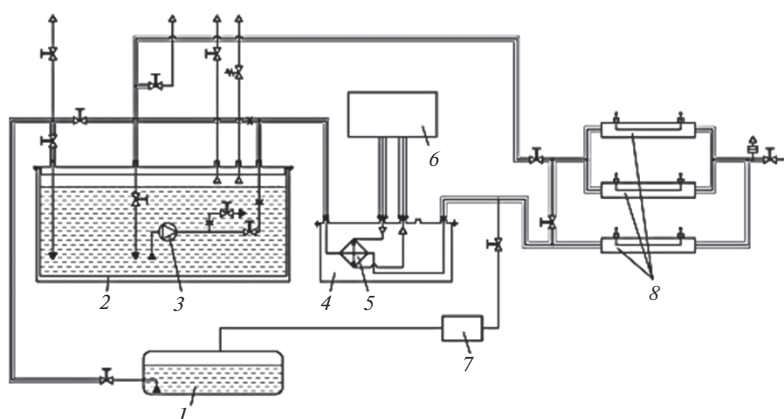


Рис. 3. Схема системы криообеспечения протяженных ВТСП кабелей: 1 – емкость для хранения жидкого азота, 2 – рабочий криостат для расходного жидкого азота, 3 – крионасос с ВТСП приводом, 4 – криостат теплообменного аппарата, 5 – теплообменный аппарат, 6 – криорефрижератор, 7 – теплообменный аппарат нагрева газообразного азота при проведении вспомогательных операций, 8 – протяженные криостаты для поддержания рабочей температуры ВТСП устройств.

фазы опытного образца трехфазного силового ВТСП кабеля длиной 200 м [13] представлена на рис. 2.

Для надежного поддержания уровня температуры ВТСП кабеля необходимы системы криообеспечения и криостатирования. В систему криообеспечения включены проточные тракты силовых устройств, криорефрижераторы и крионасосы, теплообменные аппараты и т.д. Рабочая среда – жидкий азот, жидкий неон и жидкий водород.

Решена задача создания эффективных замкнутых систем криообеспечения для поддержания теплового режима протяженных кабельных линий. Система криообеспечения протяженных ВТСП кабельных линий представлена на рис. 3 [13].

Применение ВТСП кабелей не только снижает потери за счет уменьшения сопротивления, не только уменьшает объемы и вес оборудования, но может значительно повысить эффективность всей энергосистемы, упростив ее архитектуру. ВТСП кабельная линия на генераторном напряжении может исключить необходимость повы-

**Таблица 1.** Сравнение характеристик систем передачи энергии

| Параметр                        | Сопротивление, Ом/км | Индуктивность, мГн/км | Емкость, нФ/км |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------|
| ВТСП кабель                     | 0.0001               | 0.06                  | 200            |
| Кабель со шшитым полиэтиленом   | 0.03                 | 0.36                  | 257            |
| Воздушная линия электропередачи | 0.08                 | 1.26                  | 8.8            |

шающих и понижающих подстанций и воздушных ЛЭП высокого напряжения. Удачный пример – проект по улучшению энергоснабжения центра Амстердама [14]. Преимущество системы передачи энергии ВТСП кабелем показано в таблице 1 [12].

ВТСП кабели постоянного тока представляют особый интерес, т.к. сопротивление линии практически нулевое. Вместе с тем внедрение в существующие сети ВТСП кабелей и других устройств, характеристики которых отличаются от традиционных, будет оказывать влияние на интегральные характеристики сети и требует системного изучения.

#### *Сверхпроводниковые трансформаторы*

Разработки трансформаторов с использованием сверхпроводимости начались в Европе, Японии и США еще в 1960-х гг. при появлении низкотемпературных сверхпроводников (НТСП), применяемых для обмоток трансформаторов. Для НТСП потребовались огромные по размерам криогенные системы для получения жидкого гелия, что сделало проект нерентабельным.

Проекты по созданию ВТСП-трансформаторов были реализованы в разных странах, начиная с 1997 г., в опытных образцах различных конструкций и мощностей [9, 15–19]. Основные преимущества ВТСП трансформаторов за счет увеличения плотности тока в обмотках на несколько порядков по сравнению традиционными заключаются в снижении потерь короткого замыкания на 90% и потерь холостого хода на 80% (магнитопровод из аморфной стали), в возможности ограничения токов короткого замыкания, в уменьшении массогабаритных показателей в 2–3 раза.

В ОАО “Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского” разработаны, изготовлены и испытаны различные образцы и лабораторные модели сверхпроводящих трансформаторов стержневого и тороидального типа с пульсирующим магнитным полем, а также электромашинного типа с вращающимся магнитным полем [20–22].

Энерго- и ресурсосберегающие показатели ВТСП трансформаторов энергетического назначения предложено улучшить за счет уменьшения магнитного поля рассеяния обмоток, достигаемого конструктивным выполнением витков и слоев. Созданы ВТСП ленточные многожильные провода первого поколения, где каждая отдельная жила находится в собственном локализованном в ее окрестности магнитном поле, и ВТСП ленточный провод второго поколения марки SS Amperium wire, ламинированный нержавеющей сталью и изолированный полиимидной пленкой.

Впервые в России создан опытный образец трехфазного трансформатора с обмотками из ВТСП проводов второго поколения и магнитопроводом из аморфной стали мощностью 1 МВА, 10/0.4 кВ [23]. По сравнению с традиционным трансформатором



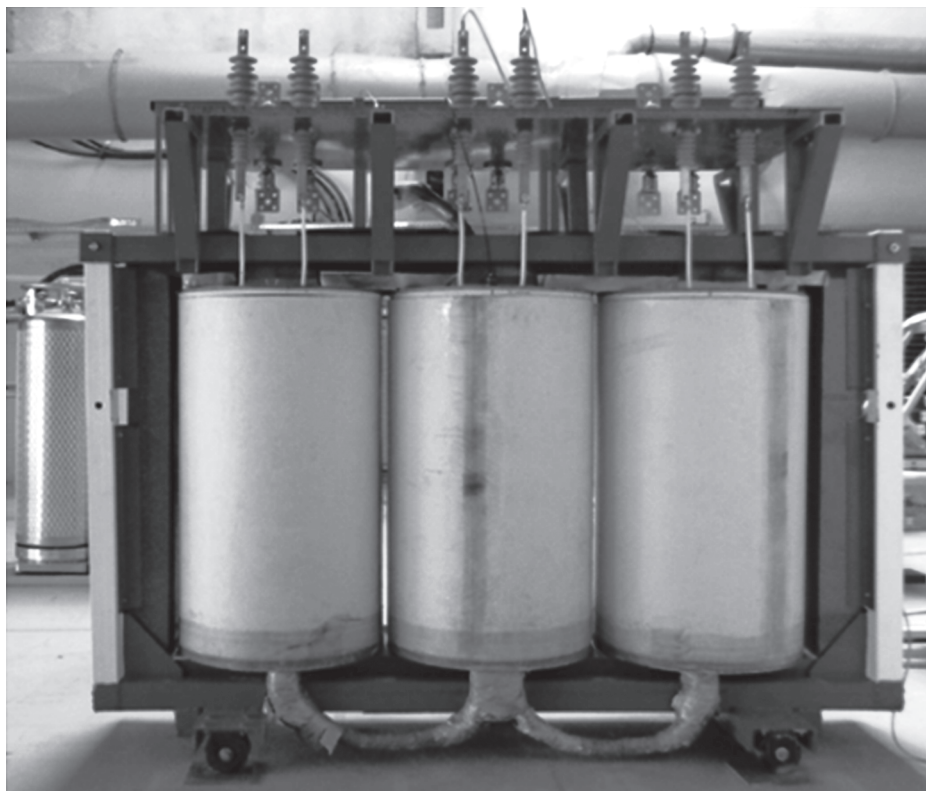


Рис. 4. Трехфазный силовой распределительный ВТСП трансформатор 1 МВА, 10/0,4 Кв.

такой же мощности, потери короткого замыкания снижены примерно в 27 раз, потери холостого хода – в 2.8 раза.

Впервые в практике ВТСП трансформаторостроения в одном устройстве применены новейшие материалы и инновационные технологии: ВТСП обмоточный провод второго поколения, аморфная электротехническая сталь, ВТСП обмотки с локализованным магнитным полем, трехфазный бронестержневой магнитопровод с верхним заплетением ярем с нахлестом (рис. 4).

#### *Сверхпроводниковые электрические машины*

Электрические электродвигатели и генераторы с ВТСП обмотками уже находят применение в промышленно развитых странах (США, Германия, Япония, Франция и др.) для привода гребных винтов морских судов, устройств для перемешивания металла в металлургии, экструдеров для протяжки металлических труб, а также в качестве ветрогенераторов. В США создан судовой сверхпроводниковый синхронный электродвигатель мощностью 36.5 МВт, 120 мин<sup>-1</sup>; в Германии разработан ВТСП электродвигатель судовой назначения мощностью 4 МВт и ВТСП генератор мощностью 4 МВА; в 2008 г. фирма Сименс реализовала первый сверхпроводниковый ветрогенератор 3.7 МВт, 14 мин<sup>-1</sup>.

Применение сверхпроводникового генератора при мощности 10 МВт и выше дает существенное снижение массы ветротурбины, однако из-за стоимости сверхпроводника коммерчески выгодный вариант однозначно не определен. Многие фирмы для оффшорных ВЭС отдают предпочтение безредукторному приводу, в котором достигнуто отношение вращающего момента к массе ветротурбины равное 25 кг/кНм, а также ищут различные пути снижения его стоимости. Европейские фирмы проводят интенсивные работы над проектом ветротурбины мощностью 20 МВт, а американские — над ВЭУ мощностью 50 МВт, рассматривая в качестве перспективных безредукторные сверхпроводниковые синхронные генераторы [10, 11].

Американской компанией American Superconductor (AMSC) разработан ветрогенератор “Sea Titan” 10 МВт с диаметром ротора 190 м и безредукторным сверхпроводниковым генератором на основе высокотемпературного сверхпроводника второго поколения  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Диаметр генератора 4.5–5.0 м, масса 150–180 т, КПД 96%, рабочее напряжение 690 В [24, 25].

Компания General Electric разработала проект ветрогенератора с прямым приводом мощностью 10 МВт, 10 мин<sup>-1</sup>, ротор которого выполнен на основе низкотемпературного сверхпроводника NbTi, что обусловлено наличием хорошо отработанных технологий производства как данного материала, так и изготовления обмоток на его основе [26].

Прогнозируемая стоимость электроэнергии, вырабатываемой сверхпроводниковым ветрогенератором, будет на 13–18% ниже, чем у традиционного исполнения. Масса генератора 143 т, рабочее напряжение 3300 В.

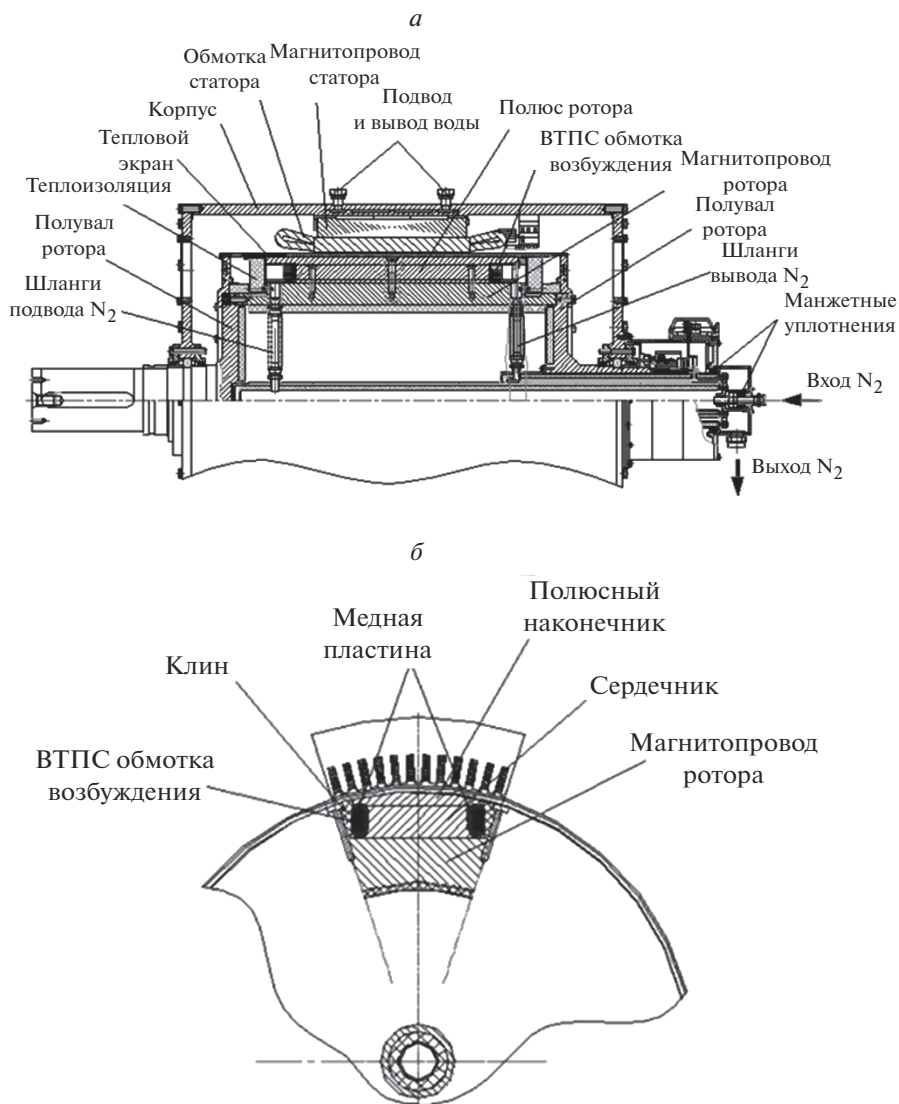
Advance Magnetic Lab разработала проект полностью сверхпроводникового ветрогенератора 10 МВт, 10 мин<sup>-1</sup> с обмотками ротора и статора на основе диборида магния [27].

В России лидером по исследованию электрических машин с ВТСП является Московский авиационный институт (МАИ), в котором созданы: серия реактивных электродвигателей с массивными ВТСП элементами мощностью 1–500 кВт, электродвигатель мощностью 200 кВт для транспорта, бесконтактный синхронный генератор 1.0 МВА с когтеобразными полюсами и постоянными магнитами и др. Достижения коллектива отражены в монографии [28]. Для ветроэнергетики в МАИ создан синхронный генератор мощностью  $P = 1.0$  МВт, напряжение  $U_{\phi} = 690$  В, частота вращения  $n = 600$  мин<sup>-1</sup> с обмоткой возбуждения из ВТСП ленты поколения 2G на явнополюсном роторе и мультипликатором на основе волновой передачи с промежуточными телами качения. Классическая медная обмотка статора охлаждается водой [29]. Общий вид генератора представлен на рис. 5. Диаметр расточки статора равен 800 мм, отношение активной длины к диаметру  $\lambda = 0.5$ , величина воздушного зазора, включая вращающийся криостат, 10 мм.

Для поддержания рабочей температуры ротора на уровне 65–75 К использована специально разработанная замкнутая система криообеспечения.

### *Объемные ВТСП элементы*

Существуют технологии изготовления объемных сверхпроводников на основе ВТСП, свойства которых отличаются от пленочных сверхпроводников. Значительные магнитные поля могут захватываться и “вымораживаться” в ВТСП до 10 Тл при 45 К, что значительно больше, чем в обычных постоянных магнитах, и является перспективным свойством для технических применений. Однако технологии конструктивных материалов на основе объемных сверхпроводников пока уделяется мало внимания по сравнению с пленочными технологиями. Свойство объемных сверхпроводников захватывать магнитный поток при переходе в сверхпроводящее состояние можно



**Рис. 5.** Общий вид опытного образца СПСГ мощностью 2 МВА со щеточной подачей тока в обмотку возбуждения: продольный разрез (а), поперечный разрез (б).

положить в основу работы многих электромагнитных преобразователей, в частности, накопителя электромагнитной энергии.

Кинетический накопитель энергии 5 МДж на магнитном подвесе с использованием объемных ВТПЭ элементов включает в себя ротор, магнитный подпятник на основе кольцевых постоянных магнитов, безжелезный мотор-генератор с магнитоэлектрическим возбуждением и бесконтактные ВТПЭ подшипники на основе постоянных магнитов и объемных ВТПЭ элементов. Конструкция ротора включает в себя вал, алюминиевый диск, стальную трубу и бандаж из углеволокна. Магнитная опора представля-

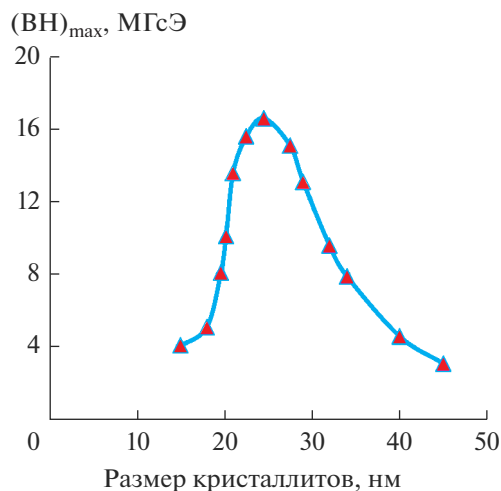


Рис. 6. Зависимость магнитной энергии от размера кристаллитов.

ет собой встречно намагниченные кольцевые постоянные магниты. Опора обеспечивает весовую разгрузку ротора. Мотор-генератор является электрической машиной с безжелезными статором и ротором, собранным по схеме Хальбаха из постоянных магнитов. Магнитные подшипники состоят из постоянных магнитов на роторе и объемных ВТСП элементов на статоре.

### *Магнитные материалы*

Известно, что только три элемента из периодической таблицы Менделеева являются ферромагнитными при комнатной температуре – железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni). Редкоземельный элемент гадолиний (Gd) становится магнитом, но только при 8°C. Можно предположить, что в широком спектре температур современные магнитные материалы должны изменять свои свойства [1]. Действительно, для сплава на основе редкоземельных металлов химического состава  $Nd_2Fe_{14}B$  (неодим–железо–бор) при температуре ниже 150 К существует зона, в которой индукция магнитного поля превышает значение при комнатной температуре, и зона, где индукция резко уменьшается, причем процессы являются обратимыми.

Основные преимущества этого типа магнитов: высокое значение энергетического произведения ( $BH_{\max}$ ) – больше, чем у всех известных материалов (до 520 кДж/м<sup>3</sup>); способность работать без потерь магнитных характеристик в температурном диапазоне –60 до 240°C (точка Кюри 310°C); отсутствие в составе сплава достаточно дорогого металла – кобальта – также дает преимущество магнитам этого состава перед магнитами из сплава SmCo (самарий–кобальт) по цене и масштабам производства. К недостаткам магнитов из NdFeB следует отнести низкую коррозионную стойкость, которая устраняется покрытием магнитов защитными слоями меди, цинка, никеля, хрома.

Высококоэрцитивные магниты из сплавов на основе редкоземельных металлов выбирают для системы возбуждения синхронных машин, обладающих высокой плотностью энергии. Интенсивные исследования, ведущиеся по созданию оптимальной, с точки зрения процессов перемагничивания, микроструктуры материала для постоян-

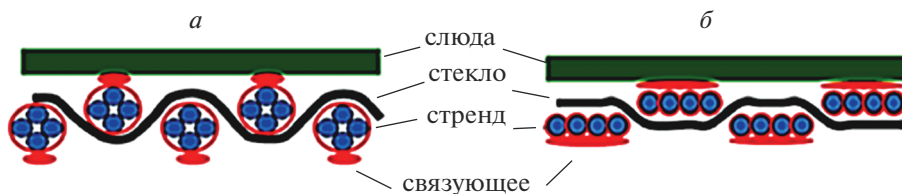


Рис. 7. Лента стандартной структуры (а) и лента с оптимизированной структурой (б).

ных магнитов [30] и перспективных технологий для получения магнитотвердых материалов, несомненно, приведут к качественному повышению их характеристик.

В качестве иллюстрации этих слов можно привести зависимость магнитной энергии от размера кристаллитов, полученную сотрудниками ФГУП ВНИИНМ: максимальная энергия магнитов системы NdFeB достигается при размере нанокристаллитов 20–30 нм и имеет ярко выраженный максимум (рис. 6).

#### *Изоляционные материалы*

Существенное значение в уровне нагревания электрических машин предельной мощности с косвенным охлаждением обмотки статора имеет перепад температуры по толщине корпусной изоляции, который может достигать уровня 30–37°C.

Для сохранения этого значения при возрастающих тепловых нагрузках производители электротехнического оборудования применяют материалы для корпусной изоляции с высоким значением рабочей напряженности электрического поля  $E$  (кВ/мм) и повышенной теплопроводностью  $\lambda$  (Вт/м К). Наряду с этим, весомое значение имеет повышение теплопроводности уплотнительных материалов и противокоронных покрытий, входящих в конструкцию пазовой изоляции.

Повышение значения рабочей напряженности  $E$  позволяет снизить толщину корпусной изоляции обмотки статора и, следовательно, температурный перепад в ней. Современные изоляционные материалы на базе предварительно пропитанных (“resin rich” технология) или непропитанных “сухих” лент (“single VPI”, и “global VPI” технологии на основе оптимизированной структуры) (рис. 7) повышает теплопроводность на 20–25% с сохранением диэлектрических свойств корпусной изоляции ( $\lambda = 0.33$  Вт/м К) и позволяют проектировать статорную обмотку с рабочей напряженностью в диапазоне 3.2 кВ/мм. Введение в состав “сухих” или предварительно пропитанных лент наполнителей и нанонаполнителей с повышенной теплопроводностью повышает теплопроводность лент, но зачастую приводит к снижению их диэлектрической прочности и увеличению толщины. Рабочая напряженность электрического поля для корпусной изоляции из таких лент находится в пределах 2.3–2.6 кВ/мм при теплопроводности 0.3–0.55 Вт/м К [31].

Дальнейшее повышение значения  $E$  может приводить к снижению ресурса корпусной изоляции как в пазовой части обмотки, так и на выходе из паза. Особенно значимым при утонении корпусной изоляции становится технологический фактор. Так, при толщине корпусной изоляции 2.6 мм для машин с рабочим напряжением статора 15.75 кВ, в случае образования царапины глубиной 0.5 мм при укладке обмотки в пазы сердечника, значение рабочей напряженности в месте повреждения изменится с 3.5 до 4.3 кВ/мм. Такие значения для современных изоляционных материалов недопустимы, т.к. существенно снижают ресурс обмотки статора.

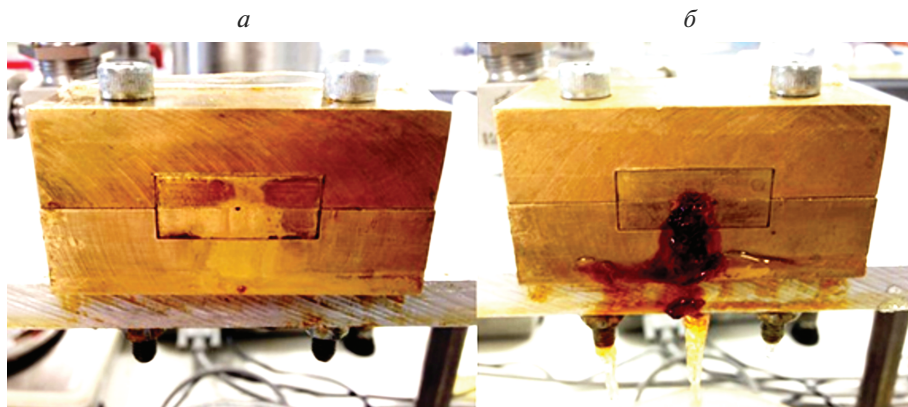


Рис. 8. Лабораторный опыт с маслонаполненным кабелем: до утечки (а), после утечки (б).

Технологический фактор может быть исключен из рассмотрения, если материалу изоляции придать самовосстанавливающие свойства. Успешные исследования самовосстанавливающихся материалов проводятся применительно к металлам, керамикам и полимерам. Специалистам известны различные стратегии и подходы для их создания [1, 2]. Необходимым условием для самовосстановления повреждения, как правило, является формирование т. н. подвижной фазы, способной “затянуть” повреждение. Для автономных самовосстанавливающихся материалов именно повреждение является импульсом или сигналом для восстановления.

В [32] приведены примеры материалов, которые продемонстрировали превосходный потенциал на лабораторных образцах и скоро будут в широкомасштабном использовании. В частности, для высоковольтных погружных кабелей предлагается использование гидрофильных термопластичных эластомеров (hydrophilic thermoplastic elastomers, h-TPEs).

Если кабель имеет не полимерную изоляцию, а является маслонаполненным кабелем, то предлагается саморемонтируемый кабель. Исследования по смешиванию изоляционных масел с олифами показали, что олифа может в присутствии атмосферного кислорода связываться межмолекулярными связями, таким образом формируя профилактическое уплотнение, которое предотвращает дальнейшую утечку изоляционного масла (рис. 8).

Появление микротрещин в материале электрической изоляции – предвестник катастрофического отказа и значительного сокращения срока службы изоляции. В [33] представлена разработка самовосстанавливающейся термореактивной электрической изоляции, предназначенная для того, чтобы остановить механически ухудшение материала. К материалу изоляции добавляют микрокапсулы, заполненные мономером (целебным агентом) и катализатором. При распространении микротрещины в материале микрокапсула ломается, выпуская в трещину жидкий восстанавливающий агент. Заключительный шаг процесса самовосстановления представляет собой полимеризацию мономера, которая происходит при контакте с катализатором, добавляемым к эпоксидной смоле.

Вторым направлением применения интеллектуальных материалов в изоляции является способ введения в состав полимерной изоляции “умных” фрагментов, способных информировать о нарушении требований заказчика к изоляции.

В [34] представлены результаты исследования полимерного материала с добавками флуорофоров, чувствительных к электрическому полю. Показано, что введение флуоресцентного твердого пирена в концентрации 5.75% оказывает минимальное влияние на электрическую пробивную прочность материала и тангенс потерь и в то же время обеспечивает хорошие полезависимые флуоресцентные спектры. Описан способ введения флуорофора в полимер, который гарантирует хорошее единообразие образцов.

В [35] описывается исследование по определению пригодности жидких кристаллов как среды, дающей видимый отклик на электрическое поле в изоляции. Показано, что жидкокристаллическое устройство может быть использовано, чтобы обнаружить и сообщить о наличии переменного и постоянного тока, что можно инкапсулировать капли жидкого кристалла в принимающей полимер и сформировать полимерную дисперсную жидкокристаллическую систему (polymer dispersed liquid crystal, PDLC). Дальнейшая работа авторов предполагает изучение PDLC как интеллектуального материала, реагирующего на электрическое поле.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перспектива развития интеллектуальной электроэнергетики определяется в первую очередь функциональными материалами, созданными на основе достижений наукоемких технологий, — интеллектуальными материалами, свойства которых изменяются при воздействии каких-либо внешних факторов.

Способность ИМ преобразовывать один вид энергии в другой и возможность управлять этим преобразованием позволили создать для выполнения сложных функций различные датчики и исполнительные устройства, которые широко используются в электроэнергетике страны.

Применение ИМ для улучшения характеристик электрооборудования энергетического назначения дает очевидные преимущества при создании высокотемпературных сверхпроводящих кабельных линий, снижает массогабаритные показатели в два—три раза для ВТСП трансформаторов и электрических машин, повышает КПД оборудования за счет увеличения плотности тока в обмотках на несколько порядков по сравнению традиционными.

Интенсивные исследования, ведущиеся по созданию оптимальной, с точки зрения процессов перемагничивания, микроструктуры материала для постоянных магнитов и перспективных технологий для получения магнитотвердых материалов, несомненно, приведут к качественному повышению их характеристик.

Разработка самовосстанавливающейся термореактивной электрической изоляции с целью предотвращения механического ухудшения материала, и введение в состав полимерной изоляции “умных” фрагментов, способных информировать о нарушении требований заказчика к изоляции, значительно повышают надежность электрооборудования.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (№ гос. регистрации темы АААА-А19-119022290086-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беликов Д.В.* Предложения по приоритетным направлениям развития новых материалов и нанотехнологий двойного назначения и анализ возможных областей их применения // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2018. № 1(22). С. 123—134.
2. *Беликов Д.В., Марышев Е.А., Миронов Н.А.* Проблемы создания и внедрения перспективных материалов для системы вооружения — взгляд экспертов федерального реестра научно-технической сферы // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2016. № 2(17). С. 220—228.

3. *Мошников В.А., Шилова О.А.* Золь-гель-наноконпозиты – перспективные материалы для мембран и каталитических слоев топливных элементов // В кн. Основы водородной энергетики. С.-Петербург: Изд-во: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”. 2010. С. 183–211.
4. *Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P.* Modern ways for obtaining Al–Sc master alloys: A review // *Tsvetnye Metally*. 2018. № 1. P. 69.
5. *Антипов В.Н., Грозов А.Д., Иванова А.В.* Новые проводниковые материалы и их влияние на параметры высокоскоростных электромеханических преобразователей энергии // *Электричество*. 2019. № 5. С. 24–32.
6. *Бхавсар Р., Вайдья Н., Гангули П., Хамфрис А., Роббинсон А., Ту Х., Уикс Н.* Новые интеллектуальные материалы // *Нефтегазовое обозрение*. 2008. № 1. С. 38–49.
7. *Глебов И.А., Черноплеков Н.А., Альтов В.А.* Сверхпроводниковые технологии – новый этап в развитии электротехники и энергетики // *Сверхпроводимость: исследования и разработки*. 2002. № 11. С. 5–15.
8. *Сытников В.Е.* Сверхпроводящие кабельные линии: состояние вопроса и перспективы // *Академия энергетики*. 2011. № 6(44). С. 74–83.
9. *Лутидзе Ш.И., Джафаров Э.А.* Сверхпроводящие трансформаторы. М.: Научтехлитиздат, 2002. 206 с.
10. *Антипов В.Н., Грозов А.Д., Иванова А.В.* Мировая ветроэнергетика мегаваттного диапазона мощностей // *Инноватика и экспертиза: научные труды*. 2019. № 2 (27). С. 94–105.
11. *Антипов В.Н., Грозов А.Д., Иванова А.В.* Электрические генераторы мегаваттного диапазона мощности для ветроэнергетики: состояние и тенденции развития // *Электричество*. 2019. № 8. С. 34–41.
12. *Сытников В.Е., Высоцкий В.С.* Основы конструирования высокотемпературных сверхпроводящих силовых кабелей // *Изв. РАН. Энергетика*. 2008. № 1. С. 89–107.
13. *Волков Э.П., Высоцкий В.С., Карпышев А.В., Костюк В.В., Сытников В.Е., Фирсов В.П.* Создание первого в России высокотемпературного сверхпроводящего кабеля // *Изв. РАН. Энергетика*. 2009. № 4. С. 31–43.
14. *Geschiere A., Willén D., Piga E., Barendregt P., Royal J., Lynch N.* Long distance Triax HTS cable // *Proc. of CIREN 19<sup>th</sup> International Conference on Electricity Distribution, Vienna, Austria, 21–24 May 2007*. Paper No. 0196.
15. *Kojima H., Kotari M., Kito T., Hayakawa N.* Current limiting and recovery characteristics of 2 MBA class superconducting fault current limiting transformer // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2011. V. 21. No. 3. P. 1401–1404.
16. *Wojtasiewicz G., Janowski T., Kozak S., Kozak J., Majka M., Kondratowicz-Kucewicz B.* Experimental investigation of the model of superconducting transformer with the winding made of 2G HTS tape // *IEEE Trans Appl. Supercond.* 2012. V. 22. № 3. Art. № 5500504.
17. *Dai S., Xiao L., Wang Z., Guo W., Zhang J., Zhang D., Gao Z., Song N., Zhang Z., Zhu Z., Zhang F., Xu X., Qiu Q., Lin L.* Development and demonstration of 1 MJ High – Tc SMES // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2012. V. 22. № 3. Art. № 5700304.
18. *Staines M., Pannu M., Staines M., Glasson N., Pannu M., Thakur K.P., Badcock R., Allpress N., D’Souza Premal, Talantsev E.* The development of a Roebel cable based 1 MBA HTS transformer // *Superconductor Science and Technology*. 2011. № 25(1), 014002.
19. *Wang Y., Zhao X., Han J., Li H., Guan Y., Bao Q., Xiao L., Lin L., Xu X., Song N., Zhang F.* Development and test in grid of 630 kVA three-phase high temperature superconducting transformer // *Front. Electr. Electron. Eng. China*. 2009. V. 4(1). P. 104–113.
20. *Волков Э.П., Джафаров Э.А.* Сверхпроводящий трансформатор с вращающимся магнитным полем // *Изв. РАН. Энергетика*. 2012. № 3. С. 113–121.
21. *Волков Э.П., Джафаров Э.А.* ВТСП трансформатор с локализованным магнитным полем // *Изв. РАН. Энергетика*. 2013. № 5. С. 3–10.
22. *Волков Э.П., Джафаров Э.А.* Параметры ВТСП трансформатора // *Изв. РАН. Энергетика*. 2015. № 1. С. 62–73.
23. *Волков Э.П., Джафаров Э.А., Флейшман Л.С., Высоцкий В.С., Суконкин В.В.* Первый в России ВТСП трансформатор 1 МВА, 10/0.4 кВ // *Изв. РАН. Энергетика*. 2016. № 5. С. 45–56.
24. AMSC. Sea Titan TM 10 MW Wind Turbine [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.amsc.com/documents/seatitan-10-mw-wind-turbine-data-shee> (дата обращения: 15.12.2020).
25. *Snitchier G., Gamble B., King C.* 10 MW class superconductor wind turbine generators // *IEEE Trans. Appl. supercond.* 2011. V. 21. № 3. P. 1089–1092.



26. *Fair R., Stautner W., Douglass M., Rajput-Ghoshal R., Moscinski M., Riley P., Wagner D., Kim J., Hou S., Lopez F., Haran K., Bray J., Laskaris T., Rochford J., Duckworth R.* Superconductivity for Large-Scale Wind Turbines. Final Scientific Report. April 2012. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1052970> (дата обращения: 15.12.2020).
27. *Advance Magnetic Lab.* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.magnetlab.com> (дата обращения: 15.12.2020).
28. Электрические машины и устройства на основе массивных высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Ковалева Л.К., Ковалева К.Л. и Конеева С.М.-А. М.: Физматлит, 2010. 394 с.
29. *Ковалев К.Л., Полтавец В.Н., Колчанова И.П., Ильясов Р.И., Фирсов В.П.* Высокотемпературный сверхпроводниковый генератор мощностью 1 МВА для ветроэнергетических установок // Электричество. 2017. № 10. С. 4–15.
30. *Михайлин С.В., Туров В.Д.* Патент РФ 2118007. Материал для постоянных магнитов. Оpubл. 20.08.1998.
31. *Азизов А.Ш., Андреев А.М., Костельов А.М., Поликарпов Ю.И.* Теплопроводность системы изоляции статорной обмотки мощных турбогенераторов с воздушным охлаждением // Электротехника. 2009. № 3. С. 10–14.
32. *Basu S., German I., Rhodes R., Stevens G.C., Thomas J.* Advanced materials for self-healing electrical insulation systems // Advanced materials: TechConnect Briefs. 2016. P. 153–156.
33. *Lesaint C., Risinggard V., Holto J., Sæternes H.H., Glomm W.R.* Self-healing high voltage electrical insulation materials // Proc. of Electrical Insulation Conference, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 8–11 June 2014. P. 241–244.
34. *Holt A.F., Topley A.C., Brown R.C.D., Lewin P.L., Vaughan A.S., Lang P.* Towards Intelligent Insulation Technologies // International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, July 4–9, 2010.
35. *Holt A.F., Brown R.C.D., Lewin P.L., Vaughan A.S., Lang P.* Applications of Liquid Crystals in Intelligent Insulation // IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, June 30–July 4, 2013.

---

---

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ $P_2O_5$ И ФТОРИД-ИОНОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Т. В. Антропова<sup>1</sup>, \*, **С. В. Столяр**<sup>1</sup>, И. Н. Анфимова<sup>1</sup>, М. А. Гирсова<sup>1</sup>

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

\*e-mail: antr2@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Представлены результаты исследования реологических свойств (усадка при нагревании, вязкость) пористых стекол, полученных в результате сквозного кислотного выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла, легированного небольшими добавками  $P_2O_5$  и фторид-ионов, а также висмутосодержащих пористых стекол и кварцоидных стекол на их основе в зависимости от температуры тепловой обработки пористого стекла и в сравнении с характеристиками образцов, полученных из натриевоборосиликатного стекла без добавок. Установлено, что легирование стекла указанными примесями приводит к снижению термостойкости полученных пористых стекол и висмутосодержащих пористых стекол. Введение нитрата висмута в пористое стекло в случае низкотемпературной обработки (при 120°C) понижает температуру для одинаковых значений вязкости кварцоидных стекол на ~15–20°C в отличие от образцов без добавок, а также от более высокотемпературной обработки (при 650°C) пористых стекол с добавками.

**Ключевые слова:** пористое стекло, кварцоидное стекло, висмут-содержащее стекло, усадка, вязкость

**DOI:** 10.31857/S0132665121040041

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из определяющих факторов, оказывающих влияние на формирование висмутовых активных центров (ВАЦ) в люминесцентных материалах, является состав стеклообразной матрицы [1–6]. Известно, что легирование висмутом фосфатных и фосфоросиликатных стекол сопровождается большей растворимостью висмута и более низкими температурами получения таких стекол по сравнению с силикатными системами, что снижает потери висмута при синтезе стекол (см. обзор в [7]). При этом отмечается влияние структуры стеклообразной матрицы на люминесцентные свойства висмутосодержащих фосфатных и фосфоросиликатных стекол [8–11]. Добавление  $P_2O_5$  в качестве легирующей добавки эффективно увеличивает коэффициент усиления световода, но может приводить к уменьшению доли ВАЦ, ответственных за ИК люминесценцию.

Для создания висмутосодержащих люминесцентных стекломатериалов, практическая значимость которых обусловлена перспективностью их использования в качестве материалов преформ волоконных световодов с лазерной генерацией в ИК области

спектра, могут быть успешно использованы высококремнеземные пористые стекла (ПС) [12–17], которые получают в результате сквозного выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол в водных растворах минеральных кислот [18].

Известно, что при одном и том же составе двухфазного НБС стекла повышение температуры тепловой обработки ( $T_{т.о.}$ ) полученных ПС от  $120^\circ\text{C}$  до  $(600\text{--}750)^\circ\text{C}$  приводит к увеличению размеров пор. При прочих равных условиях размер пор пористых стекол, полученных при выщелачивании двухфазных стекол, увеличивается при легировании стекла  $P_2O_5$  и фторид-ионами по сравнению с ПС из базового НБС стекла [19, 20]. Большой размер пор может способствовать увеличению количества внедренных солей висмута в ПС и, тем самым, уменьшению вязкости висмутосодержащих стекломатериалов на их основе [21]. При введении фторид-ионов в двухфазное НБС стекло степень связности кремниевоборокислородного каркаса уменьшается за счет образования оксифторидных полярных структурных группировок  $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$ , что приводит к уменьшению его вязкости, т.е. к уменьшению вязкости получаемого ПС [22]. Уменьшение вязкости стекла облегчает вытягивание волокна из преформ.

Интерес представляет изучение реологических свойств образцов висмут-содержащих пористых стекол (ВПС) и спеченных до схлопывания пор кварцоидных стекол (ВКС) на основе НБС стекла, легированного  $P_2O_5$  и фторид-ионами, в сопоставлении с образцами, полученными на основе базового НБС стекла [23], чему и посвящено данное сообщение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были образцы ПС и ВПС на их основе. Образцы ПС (в виде шлифованных штабиков с размером поперечного сечения  $3.5 \times 3.5 \text{ мм}^2$  и длиной 37 мм) были изготовлены по разработанной ранее методике путем сквозного выщелачивания двухфазного стекла НФФ-I (состава по анализу, мол. %:  $6.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.4\text{SiO}_2 \cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.52[\text{F}]$  [20]) в водном 4 М растворе  $\text{HNO}_3$  при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Значения среднего диаметра  $D$  и удельной поверхности  $S_{уд}$  пор образцов ПС близкой толщины (3 мм), полученных из двухфазного стекла НФФ-I, составляют 10 нм и  $65 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

Дополнительную обработку ПС проводили на воздухе в лабораторной электрической печи СНОЛ 6/10 (Россия) при  $T_{т.о.}$  600, 650 либо  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, что приводит к увеличению  $D$  и, соответственно, к уменьшению  $S_{уд}$  пор ПС на основе стекла НФФ-I примерно в 1.8, 2 либо 2.5 раза соответственно. Отклонение температуры  $T_{т.о.}$  от среднего значения, обусловленное инерционностью печи, не превышало  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Для получения ВПС использовали образцы ПС после изотермической выдержки при 120 или  $650^\circ\text{C}$ . Проводили трехстадийную пропитку образцов (всего в течение 72 ч) в соответствии с [14] в 0.5 М растворе азотнокислого висмута, приготовленного на основе водного 2 М раствора  $\text{HNO}_3$  и соли  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , с промежуточной сушкой между пропитками при  $\sim 50^\circ\text{C}$  и окончательной сушкой при  $120^\circ\text{C}$  в воздушном термостате. Для получения монолитных кварцоидных стекол (КС и ВКС) образцы ПС и ВПС нагревали в воздушной атмосфере в печи СНОЛ 6/10 от комнатной температуры до  $850^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой при этой температуре в течение 15 мин до схлопывания пор. В ходе термообработки ВПС в порах образовывалась микрокристаллическая фаза оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в результате термолиза  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  [14]. С учетом полученных нами ранее данных, согласно которым содержание висмута в образцах ВПС (ВКС) из стекла НФФ-I после одностадийной (в течение 24 ч) пропитки составляет  $\sim 2$  мас. % (в пересчете на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), и принимая во внимание, что при трехкратном увеличении

длительности пропитки содержание висмута в ВПС увеличивается в  $\sim 1.4$  раза [16], сделано заключение, что содержание висмута в изученных образцах ВПС (ВКС) из стекла НФФ-I составляет не менее  $\sim 2.8$  мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Изучение усадки (относительного изменения линейных размеров  $\Delta L/L_0$ ) образцов и вязкости  $\eta$  в процессе нагревания проводили в соответствии с процедурой [23] с помощью вертикального кварцевого вискозиметра-дилатометра КБ-1665 (Россия) с малым измерительным усилием (0.05Н) конструкции [24] с автоматической регистрацией экспериментальных кривых при скорости нагревания образца 3 К/мин от комнатной температуры до  $\sim 850^\circ\text{C}$  (нагрузка на образец 5 г). Регулировку и измерение температуры  $T$  осуществляли с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Измерение вязкости проводили методом изгиба стержня в интервале  $10^{11} - 10^{13}$  П при  $T$  в интервале ( $650 - 850$ ) $^\circ\text{C}$ . Погрешность определения вязкости не превышала  $\pm 0.05$  lg ( $\eta$ , П). Линейные зависимости логарифма вязкости от обратной температуры были построены с использованием метода наименьших квадратов и аппроксимацией по уравнению Френкеля аналогично процедуре [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

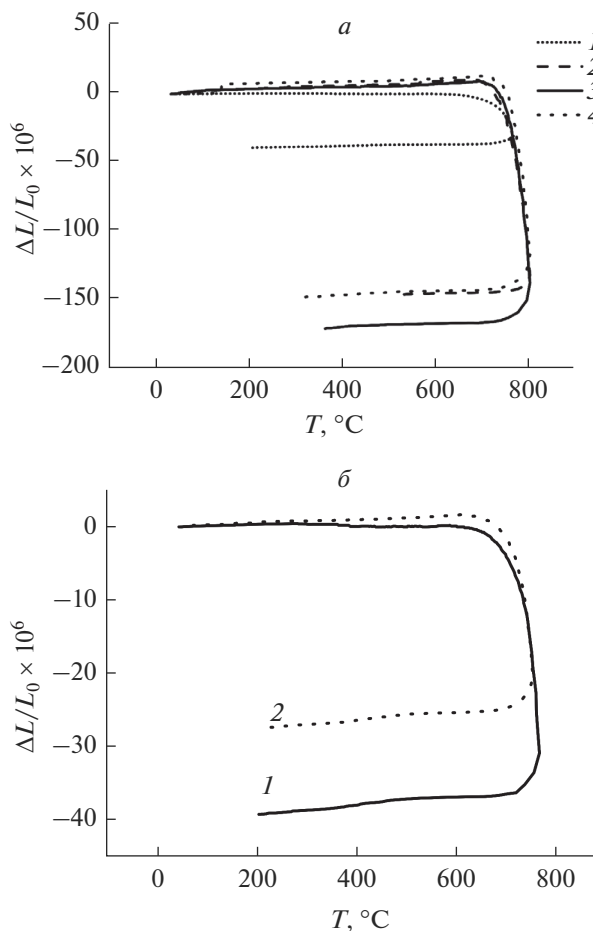
При изучении усадки при нагревании образцов ПС из стекла НФФ-I, термообработанных при  $T_{т.о.} = 120, 600, 650$  или  $700^\circ\text{C}$ , наблюдалась та же тенденция, которая характерна для усадки образцов ПС из базового НБС стекла [22, 23]. Повышение  $T_{т.о.} \geq 600^\circ\text{C}$ , которое сопровождается увеличением размера и уменьшением удельной поверхности пор ПС, приводит к тому, что усадка образцов, обусловленная началом процесса вязкого течения в кремнеземном каркасе ПС, начинается при более высоких температурах (рис. 1а). Это свидетельствует об увеличении вязкости каркаса и согласуется с основными положениями теории спекания стекол с низкой плотностью, включая пористые стекла, основанной на концепции Френкеля и развиваемой в работах Шерера (см. [27–31] и обзоры в них), согласно которым повышению вязкости, помимо указанного изменения параметров пор, способствует уменьшение количества поверхностных гидроксил-ионов, происходящее, как известно, при высокотемпературной обработке ПС [30–32].

Сопоставление с ранее полученными данными [23] показало, что усадка ПС из стекла НФФ-I (рис. 1а) начинается при температуре на  $\sim 100^\circ\text{C}$  ниже, чем усадка ПС из стекла 8В-НТ ( $D = 4$  нм) [20]. Это может быть обусловлено увеличением  $D$  пор и разрыхлением кремневоборокислородного каркаса за счет образования групп  $[\text{VO}_{3/2}\text{F}]^-$ .

Введение соединений висмута в ПС практически не изменяет температуру начала изменения линейных размеров образцов при нагревании, но немного уменьшает величину  $\Delta L/L_0$  (рис. 1б), что, согласно [26], может свидетельствовать о меньшей вязкости образцов ВПС по сравнению с ПС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости вязкости (в режиме нагревания) кварцoidных стекол КС и ВКС из НБС стекла НФФ-I, легированного  $\text{P}_2\text{O}_5$  и фторид-ионами, в зависимости от  $T_{т.о.}$  исходного пористого стекла и в сравнении с данными [23] для образцов, полученных из базового НБС стекла 8В-НТ без указанных добавок.

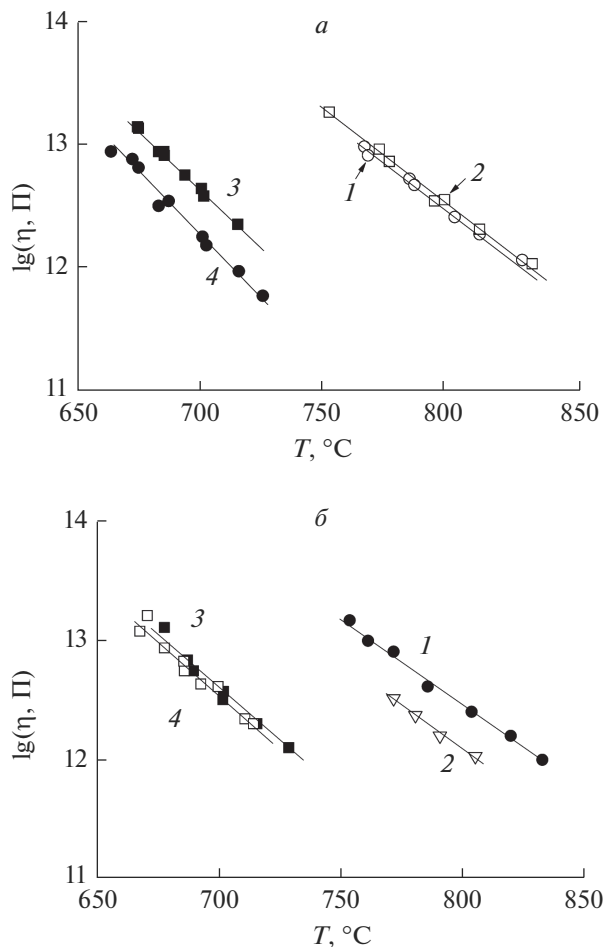
При введении небольших добавок фосфора и фтора в НБС стекло вязкость полученных кварцoidных стекол снижается (рис. 2а, зависимости 1 и 3), что согласуется с данными, представленными на рис. 1а, и результатами, полученными ранее при исследовании образцов с меньшим размером поперечного сечения  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup> [22]. На рис. 2а видно, что значения температуры при одинаковых значениях вязкости  $\eta = 10^{13}$  П ( $T_{13}$ ) у образца КС на основе стекла 8В-НТ без добавок (зависимость 1) на  $\sim 70 - 80^\circ\text{C}$  больше по сравнению со стеклом НФФ-I (зависимость 3).



**Рис. 1.** Температурные зависимости относительного изменения линейных размеров ( $\Delta L/L_0$ ) образцов ПС НФФ-I, термообработанных при разных температурах  $T_{т.о.}, ^\circ\text{C}$ : 120 (*a* – кривая 1; *b*), 600 (*a* – кривая 2), 650 (*a* – кривая 3) и 700 (*a* – кривая 4) до пропитки (*a*; *b* – кривая 1) и после пропитки (*b* – кривая 2) в растворе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

При одном и том же составе двухфазного НБС стекла увеличение  $T_{т.о.}$  образцов ПС (полученных соответственно из НБС стекол базового или легированного составов) в изученных интервалах (120–750) $^\circ\text{C}$  и (120–650) $^\circ\text{C}$  практически не влияет на вязкость монолитного КС, т.е. ПС, спеченного до схлопывания пор. Видно, что при увеличении  $T_{т.о.}$  значения  $T_{13}$  изменяются в интервалах (763–759) $^\circ\text{C}$  и (680–677) $^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 2*a, б*, зависимости 1, 3).

Влияние пропитки ПС в растворе нитрата висмута на вязкость кварцоидных стекол неоднозначно и зависит как от состава стекла, так и от температуры предварительной термообработки ПС (рис. 2*a, б*, зависимости 2 и 4). При более низкой  $T_{т.о.} = 120^\circ\text{C}$  (рис. 2*a*) введение висмута в ПС понижает вязкость ВКС на основе легированного НБС стекла ( $T_{13}$  уменьшается на 15–20 $^\circ\text{C}$ ) в отличие от стекла без добавок. При более высокой  $T_{т.о.}$  ПС (рис. 2*б*) наблюдается противоположный результат: уменьшение



**Рис. 2.** Температурные зависимости логарифма вязкости  $\lg(\eta, \text{П})$  (в режиме нагрева) кварцoidных стекол на основе ПС 8В-НТ (зависимости 1, 2) [24] и ПС НФФ-1 (зависимости 3, 4) до пропитки (зависимости 1, 3) и после пропитки (зависимости 2, 4) в растворе  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ . Температура термообработки ПС  $T_{\text{т. о.}}$ , °С: 120 (а), 650 (б – зависимости 3, 4), 750 (б – зависимости 1, 2).

вязкости ВКС из легированного НБС стекла незначительно (изменение  $T_{13}$  не превышает 5°C), тогда как в случае стекла 8В-НТ уменьшение значения  $T_{13}$  образцов ВКС составляет 10–15°C.

Для интерпретации полученных результатов требуется проведение дополнительных исследований, в ходе которых необходимо принимать во внимание положения актуальных до настоящего времени моделей спекания (вязкого течения) материалов с низкой плотностью, открытой пористостью и жесткими (неспекаемыми в ходе нагревания) включениями ([25–29] и обзоры в них).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реологические свойства пористого стекла, полученного в результате выщелачивания двухфазного НБС стекла, легированного небольшими добавками оксида фосфора и фторид-ионов (~0.2 и ~0.5 мол. % соответственно), а также висмутсодержащих кварцоподобных стекол на его основе. Получены экспериментальные температурные зависимости усадки и вязкости образцов пористых стекол в ходе их нагревания от комнатной температуры до ~850°C в зависимости от их тепловой предыстории и пропитки в растворе нитрата висмута.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Firstov S.V., Alyshev S.V., Kharakhordin A.V., Riumkin K.E., Dianov E.M.* Laser-induced bleaching and thermo-stimulated recovery of luminescent centers in bismuth-doped optical fibers // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. № 9. P. 3422–3432.
2. *Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G.* Bismuth containing fluorozirconate glasses doped with BiPO<sub>4</sub>. A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2021. V. 152. P. 109979/1–109979/6.
3. *Pyntenkov A.A., Nishchev K.N., Kyashkin V.M., Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Firstov S.V.* Near-infrared luminescent barium gallium-germanate glasses and glass-ceramics doped with bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 480. P. 111–117.
4. *Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н.* Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.
5. *Savelyev E.A., Butov O.V., Yapaskurt V.O., Golant K.M.* Near-Infrared Luminescence of Bismuth in Silica-Based Glasses with Different Additives // *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2018. V. 63. № 12. P. 1458–1468.
6. *Yu P., Su L., Guo W., Xu J.* Broadband infrared luminescence in Bi-doped silicate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 464. P. 34–38.
7. *Zhang Z., Cao J., Xue Y., Tan L., Xu S., Yang Z., Peng M.* Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure // *J. American Ceramic Society*. 2018. V. 101. № 5. P. 1916–1922.
8. *Song Z., Yang Z., Zhou D., Yin Z., Li C., Wang R., Shang J., Lou K., Xu Y., Yu X., Qiu J.* The effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the ultra broadband near-infrared luminescence from bismuth-doped SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO glass // *J. Luminescence*. 2011. V. 131. P. 2593–2596.
9. *Saitoh A., Hayashi K., Hanzawa K., Ueda S., Kawachi S., Yamaura J.-i., Ide K., Kim J., Tricot G., Matsuishi S., Mitsui K., Shimizu T., Mori M., Hosono H., Hiramatsu H.* Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2021. V. 560. P. 120720/1–120720/14.
10. *Ehabev M.M., Rady K.E., Saad S.A., Higazy A.A.* Synthesis and characterization of bismuth phosphate nanoparticle in glass matrix // *J. Thermal Analysis Calorimetry*. 2017. V. 128. P. 755–764.
11. *Фирстова Е.Г., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М.* Люминесцентные свойства висмутовых активных ИК центров в стеклах на основе SiO<sub>2</sub> в спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК // *Квантовая электроника*. 2015. Т. 45. № 1. С. 59–65.
12. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
13. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Заявка № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
14. *Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Зараменских К.С., Васильева М.Н., Фаттахова З.Т., Трусов Л.А., Лойко П.А., Корчак В.Н.* ИК-люминесценция висмутсодержащих центров в материалах, полученных путем пропитки и термической обработки пористых стекол // *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 3. С. 26–30.
15. *Дианов Е.М., Янг Л., Исхакова Л.Д., Вельмискин В.В., Пластинин Е.А., Милович Ф.О., Машинский В.М., Фирстов С.В.* Использование нанопористых стекол для изготовления активных

- волоконных световодов, легированных висмутом с высокой концентрацией // Квантовая электроника. 2018. Т. 48. № 7. С. 658–661.
16. Гурсова М. А., Фирстов С. В., Антропова Т. В. Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмутсодержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
  17. Iskhakova L.D., Mashinsky V.M., Milovich F.O., Velmiskin V.V., Plastinin E.A., Firstov S.V., Lukashova M.V., Somov P.A., Dianov E.M. Microstructure, composition, and luminescent properties of bismuth-doped porous glass and optical fiber preforms // J. Non-Crystalline Solids. 2019. V. 503–504. P. 28–35.
  18. Антропова Т. В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. “ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии”. Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.
  19. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. P. 128–138.
  20. Antropova T.V., Volkova A.V., Petrov D.V., Stolyar S.V., Ermakova L.E., Sidorova M.P., Yakovlev E.B., Drozdova I.A. Effect of structure parameters and composition of high-silica porous glasses on their thermal and radiation resistant properties // Optica Applicata. 2005. V. 35. № 4. P. 717–723.
  21. Shilov A.L., Stolyar S.V., Stolyarova V.L., Ojovan M.I. The viscosity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glasses and melts // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A. 2019. V. 60. № 4. P. 105–110.
  22. Столяр С. В., Антропова Т. В., Петров Д. В., Анфимова И. Н. Вязкость и усадка пористых и кварцоидных стекол, получаемых на основе системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 935–938.
  23. Столяр С. В., Антропова Т. В., Гурсова М. А., Конон М. Ю., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н. Усадка висмутсодержащих пористых стекол в процессе спекания и вязкость кварцоидных стекол, полученных на их основе // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 41–48.
  24. Клюев В. П., Черноусов М. А. Автоматический кварцевый дилатометр с малым измерительным усилием // Тез. докл. III Всесоюзн. совещания. “Методы и приборы для точных дилатометрических исследований материалов в широком диапазоне температур”. Ленинград, 23–25 октября 1984 г. Л.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1984. С. 53–54.
  25. Scherer G.W. Sintering of Low-Density Glasses: I. Theory // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 236–239.
  26. Scherer G.W., Bachman D.L. Sintering of Low-Density Glasses: II. Experimental Study // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 239–243.
  27. Scherer G.W. Sintering of Low-Density Glasses: III. Effect of a Distribution of Pore Sizes // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 243–246.
  28. Scherer G.W. Viscous sintering of a bimodal pore-size distribution // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 11. P. 709–715.
  29. Scherer G.W. Sintering with Rigid Inclusions // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 719–725.
  30. Elmer T.H. Sintering of Porous Glass // Am. Ceram. Soc. Bull. 1983. V. 62. № 4. P. 513–516.
  31. Ovechko V.S., Dmytruk A.M., Fursenko O.V., Lepeshkina T.P. Ellipsometry and spectroscopy of porous glass surfaces // Vacuum. 2001. V. 61. P. 123–128.
  32. Antropova T.V., Baran J., Gavrilko T., Gnatyuk I., Morawska-Kowal T., Melnik V., Puchkovska G., Vorobjev V. Interface interactions and optical properties of novel photonics nanocomposites consisting of porous glasses doped with organic luminophore molecules // Optica Applicata. 2005. V. 35. № 4. P. 725–733.



---

---

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ $\text{Nd}^{3+}$ , ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$

© 2021 г. О. А. Богданов<sup>1, \*, \*\*</sup>, Е. В. Колобкова<sup>2, 3</sup>, С. Н. Перевислов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

\*e-mail: bogdanov.oa@isrcras.ru

\*\*e-mail: magfer@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Рассмотрена система  $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) - 1\text{NdF}_3$ , где  $x = 2, 5, 10, 15, 20, 30$  и  $40$  мол. %. Определены зависимости теплового коэффициента линейного расширения,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_x - T_g$ ,  $HV$  и  $K_{1C}$  от концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ . Установлено, что увеличение концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  при равномерном замещении фторидной составляющей приводит к уменьшению теплового коэффициента линейного расширения, увеличению температуры стеклования и кристаллизации и уширению интервала  $T_x - T_g$ . Показано, что увеличение  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  в стекле ведет к увеличению микротвердости  $HV$  и трещиностойкости  $K_{1C}$  стекол. Проведено сравнение основных термомеханических характеристик исследуемых стекол с коммерческими аналогами.

**Ключевые слова:** фторфосфатное стекло, кристаллизационная устойчивость, микротвердость, трещиностойкость, ТКЛР

DOI: 10.31857/S0132665121040053

### ВВЕДЕНИЕ

Стекла, активированные ионами неодима, активно используются в качестве активных сред волоконных и твердотельных лазеров, в том числе высокоэнергетических [1–3]. Наиболее широкое распространение получили фосфатные лазерные стекла, которые обладают хорошими спектроскопическими свойствами и приемлемыми эксплуатационными характеристиками [4–6]. Синтез фосфатных стекол сопровождается большими технологическими трудностями по уменьшению содержания гидроксильных групп, что значительно усложняет процесс варки стекла. Использование платиновых тиглей для варки фосфатных стекол приводит к негативным последствиям, связанным с растворением платины в стекле [3]. В качестве частичной замены данных стекол могут быть рассмотрены фторфосфатные стекла с высоким содержанием фторидов. Данные стекла выделяются низкой фононной энергией, хорошей прозрачностью от среднего УФ до ближнего ИК и низким показателем преломления. Спектрально-люминесцентные исследования фторфосфатных стекол, активированных

редкоземельными элементами, показывают хорошие результаты, что делает их многообещающими кандидатами для использования их в твердотельных и волоконных лазерных системах [7–13].

Известно [14–17], что для активных сред лазеров, помимо оптических и спектрально-люминесцентных свойств, большое значение имеют механические и термомеханические свойства стекол. К механическим свойствам стекол обычно относят предел прочности при изгибе, микротвердость и трещиностойкость [18, 19]. Твердость по Виккерсу ( $HV$ ) и трещиностойкость ( $K_{1C}$ ) являются важными параметрами, необходимыми для прогнозирования механических свойств хрупких материалов [20]. Трещины, образующиеся в результате вдавливания индентора Виккерса, широко используются для определения трещиностойкости и оценки хрупкости стекол.

К термическим и термомеханическим свойствам стекол обычно относятся такие характеристики как тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$ , температуру стеклования  $T_g$ , температуру кристаллизации  $T_x$  и разницу  $T_g - T_x$ . Величина ТКЛР определяет термостойкость активной среды. Интервал  $T_g - T_x$  определяет температурные границы вытяжки оптического волокна [21]

Фторфосфатные стекла характеризуются высоким коэффициентом линейного термического расширения и высокой склонностью к кристаллизации. Данные обстоятельства накладывают значительные ограничения на практическое использование фторфосфатного стекла, поскольку оно не обеспечивает необходимый уровень эксплуатационных и технологических характеристик, требуемых для лазерных стекол. Увеличение содержания фосфатов в стекле позволяет значительно повысить кристаллизационную устойчивость стекла и уменьшить значение ТКЛР. Высокое содержание фосфатов (свыше 20 мол. %) во фторфосфатных стеклах оказывает значительное влияние на технологические режимы варки стекла – повышается содержание  $\text{OH}^-$  групп в стеклах и увеличивается улетучивание фтора из расплава [2, 22].

Ранее в [7] уже исследовалось влияние соотношения фосфатов и фторидов в данной системе. Было установлено, что при непрерывном замещении метафосфата бария фторидами, соотношение между которыми стехиометрически соответствует соединению  $\text{MgCaSrBaAl}_3\text{F}_{14}$ , осуществляется постепенный переход от преимущественно метафосфатной структуры стекла к пиро- и ортофосфатным группировкам. Авторами отмечается, что при общей концентрации фторидов свыше 50 мол. % должно наблюдаться постепенное снижение прочностных характеристик, которое сопровождается ростом ТКЛР, но каких-либо данных касающихся механических свойств стекол представлено не было.

Цель данной работы – определение зависимостей термических и механических свойств фторфосфатных стекол системы  $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$ , где  $x = 2, 5, 10, 15, 20, 30$  и  $40$  мол. % в зависимости от концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез фторфосфатных стекол системы  $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$ , где  $x = 5, 10, 15, 20, 30$  и  $40$  мол. % осуществляли в стеклоуглеродном комплекте “тигель в тигель” (рис. 1) в среде аргона течение 40 мин. Схема варки “тигель в тигель” позволяет минимизировать потери фтора в процессе варки. Отжиг стекол проводился в муфельной печи при температуре  $440^\circ\text{C}$ . Плотность стекол после синтеза определялась методом гидростатического взвешивания в воде с погрешностью  $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$ .

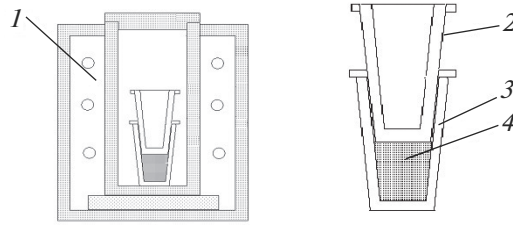


Рис. 1. Схема варки “тигель в тигель”: схема печи (1); тигель-крышка (2); варочный тигель (3); стекломасса (4).

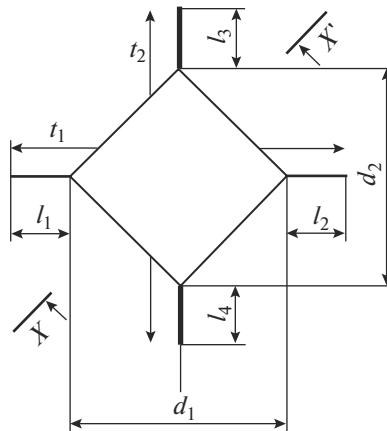


Рис. 2. Схема измерения твердости и трещиностойкости.

Измерение микротвердости и трещиностойкости осуществляли квадратным индентором по методу Виккерса при различных величинах нагрузки на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО) в соответствии с методикой, представленной в [20, 23]. Схема отпечатка представлена на рис. 2.

Расчет значений  $HV$  осуществлялся по формуле [20, 23]

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

где  $P$  – нагрузка в граммах,  $d$  – длина диагонали отпечатка (мкм).

Величина трещиностойкости рассчитывалась по методике, описанной в [23] в соответствии с формулой

$$K_{lc} = 0.889 \sqrt{HV \frac{P}{l_1 + l_2 + l_3 + l_4}}, \tag{2}$$

где  $l_1, l_2, l_3, l_4$  – длина трещин в мкм.

Измерение температуры стеклования  $T_g$  и кристаллизации  $T_x$  осуществляли методом ДСК. Измерения и математическую обработку данных проводили на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsche, скорость нагрева образцов составила 10 К/мин. ТКЛР измеряли dilatометрическим методом

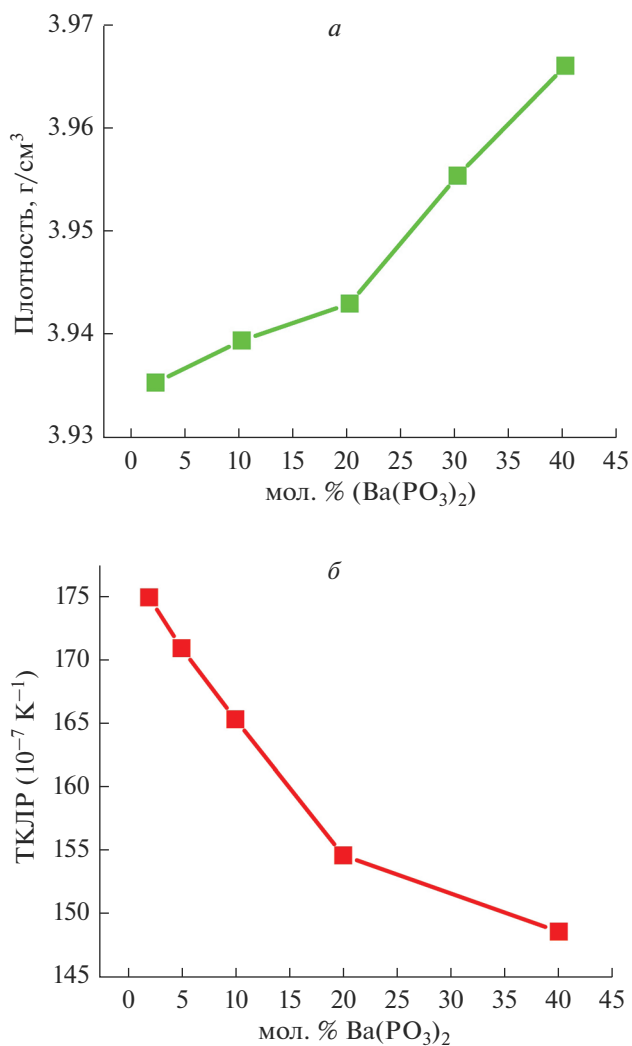


Рис. 3. Зависимость плотности (а) и ТКЛР (б) фторфосфатных стекол от концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

на вертикальном кварцевом dilatометре с регистрацией температуры каждый 10 мкм изменения длины образца. Спектры комбинационного рассеяния получали на лазерной установке Renishaw. Значение модуля упругости  $E$  и коэффициента Пуассона  $\mu$  рассчитывали методом ультразвуковой эхографии на основе ультразвуковых скоростей продольных (VL) и поперечных (VT) волн, полученных на установке ЗВУК-130.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а представлена зависимость плотности стекла от концентрации фосфатов. На кривой наблюдается излом в районе 20 мол. %. При увеличении фосфатов наблюдается закономерное уменьшение значения ТКЛР стекол (рис. 3б).

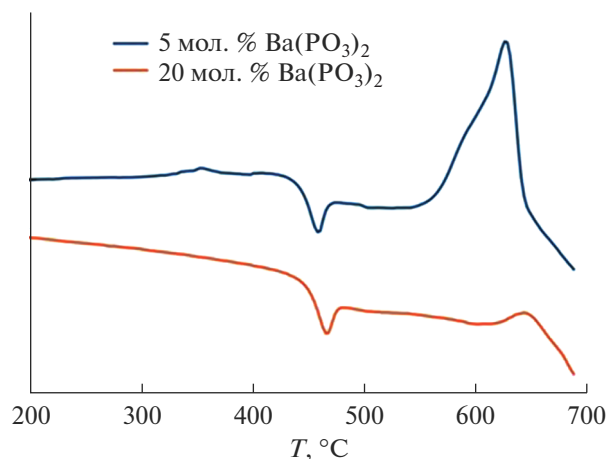


Рис. 4. ДСК кривые стекол при различной концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

Увеличение концентрации фосфатов приводит к уширению экзотермических пиков и уменьшению их интенсивности (рис. 4), что говорит об уменьшении склонности стекла к кристаллизации.

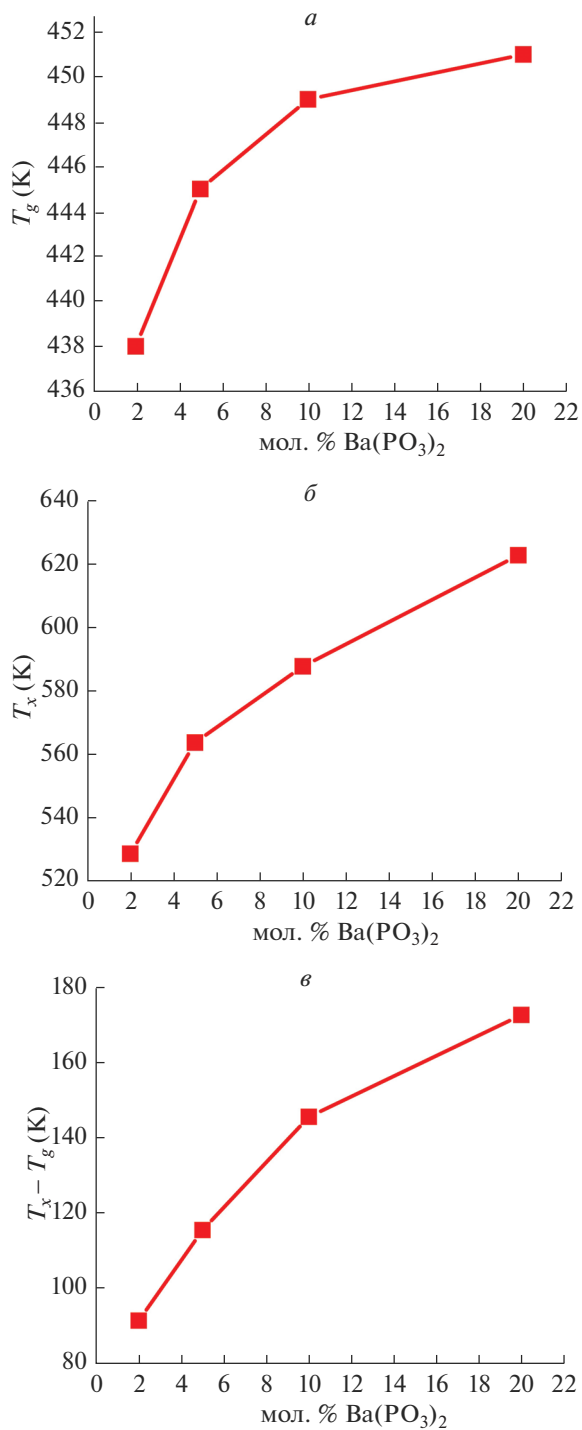
С увеличением фосфатов также наблюдается смещение температур стеклования  $T_g$ , начала кристаллизации  $T_x$  и увеличением температурного интервала  $T_x - T_g$ . Как можно видеть (рис. 5) происходит относительно резкое увеличение температуры стеклования (рис. 5a) с увеличением концентрации фосфатов с 2 до 5, и с 5 до 10 мол. %. Далее значения температуры стеклования меняются незначительно. Значительно изменяется температура начала кристаллизации  $T_x$  с увеличением концентрации фосфатов до 5 мол. %, и далее наблюдается линейный рост. На кривой зависимости  $T_x - T_g$  от концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  (рис. 5b), наблюдается перегиб в районе 10 мол. %.

Увеличение концентрации фосфатов приводит к увеличению микротвердости НВ стекол (рис. 6). При увеличении концентрации с 2 до 40 мол. % она увеличивается на  $\approx 51\%$ , что согласуется с другими исследованиями твердости фторфосфатных и фосфатных стекол [16, 20].

Трещиностойкость стекла  $K_{1C}$  с увеличением метафосфата бария также увеличивается (рис. 7). При увеличении концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  с 2 до 40 мол. % трещиностойкость увеличивается с 0.843 до 1.086 МПа/м.

При увеличении концентрации метафосфата бария от 2 до 10 мол. % происходит сдвиг полосы высокочастотного колебания от  $1000 \text{ см}^{-1}$  до  $1050 \text{ см}^{-1}$  и появляется полоса  $730 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует появлению наравне с изолированными фосфатными тетраэдрами пирофосфатных групп  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  (рис. 8). Увеличение концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  до 10 мол. % приводит к дальнейшему росту интенсивности концевых групп  $\text{PO}_2$  на  $1050 \text{ см}^{-1}$  и появлению плеча при большей длине волны 1100 нм. Увеличивается концентрация и длина фосфатных цепочек. При введении 30 мол. %  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  наблюдается полоса, характерная для метафосфосфатных цепей  $1160 \text{ см}^{-1}$ .

Увеличение содержания метафосфата бария путем равномерного замещения всей фторидной составляющей приводит к перестройке структуры стекла (рис. 5). При концентрации фосфатов около 20 мол. % наблюдается переход от изолированных по-



**Рис. 5.** Зависимость температуры стеклования (*a*), температуры начала кристаллизации (*б*) и температурного интервала  $T_x - T_g$  (*в*) от концентрации  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

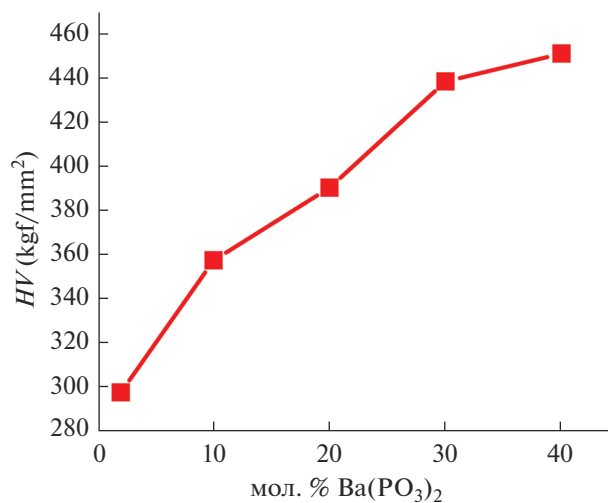


Рис. 6. Микротвердость стекол при нагрузке 150 г в зависимости от концентрации Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

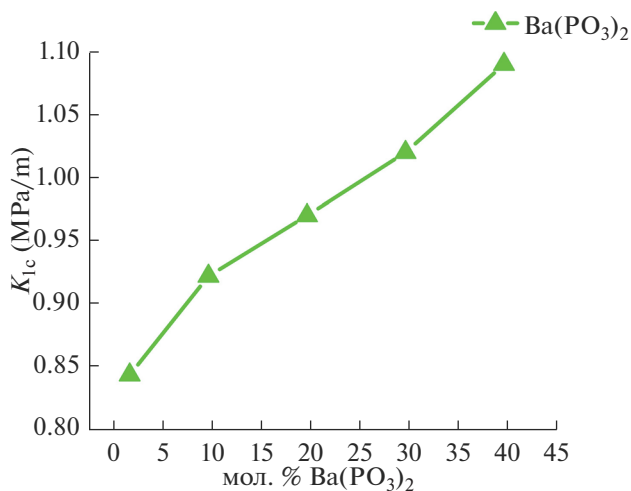


Рис. 7. Трещиностойкость стекол в зависимости от концентрации Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

лиэдров фосфатов к трехмерной сетке, что отражается на изломе кривой плотности и ТКЛР на рис. 3. Формирование пирофосфатных групп, которое начинается уже с концентраций Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> около 10 мол. %, влечет за собой резкое увеличение HV на рис. 6.

Увеличение содержания фосфатов во фторфосфатном стекле может привести к увеличению содержанию гидроксильных групп в стеклах, а также к снижению пропускательности стекол в районе 4.5–6 мкм.

Как можно видеть из рис. 9, увеличение содержания фосфатов до 20 мол. % не ведет к повышению содержания гидроксильных групп OH<sup>-</sup>, но наблюдается увеличение

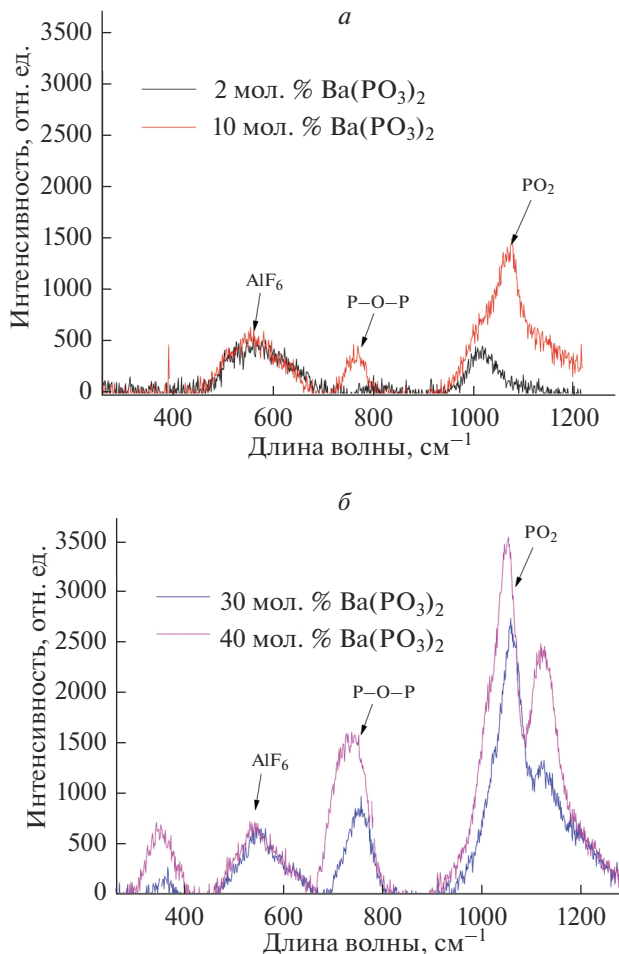


Рис. 8. КРС стекол содержащих 2, 10 (а), 30 и 40 (б) мол. %  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

поглощения в интервале от 4.5 до 6 мкм, что связано с собственным поглощением фосфатов в данном интервале.

Значения исследуемых в данной работе термических и механических свойств фторфосфатных стекол были сравнены со свойствами коммерческих лазерных стекол [3] (табл. 1).

Как можно видеть, представленное в данной работе фторфосфатное стекло с 20 мол. %  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  отличается самым высоким ТКЛР и высокой трещиностокостью  $K_{1C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования фторфосфатных стекол системы  $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$  при различных вариациях фосфатов. Установлено, что уже начиная с 10 мол. % в структуре стекла начинается постепенный переход от ортофосфатной к пирофосфатной структуре. При 20 мол. %  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  данный переход



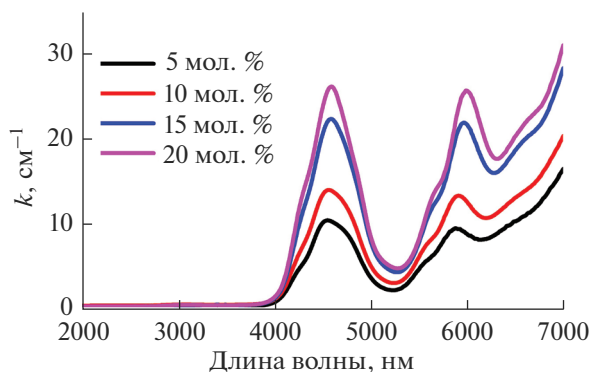


Рис. 9. Спектры поглощения ИК-Фурье в области от 2 до 7 мкм.

Таблица 1. Сравнение основных термомеханических свойства исследуемого фторфосфатного стекла с коммерческими аналогами лазерных стекол

| Стекло                                  | Трещиностойкость $K_{1C}$ , МПа/м | Модуль Юнга E, ГПа | Коэффициент Пуассона, $\mu$ | КЛТР $\alpha$ , $\times 10^{-7}/K$ |
|---|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| ФФС-20Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0.97                              | 69                 | 0.2                         | 155                                |
| LG-770*                                 | 0.48                              | 47.3               | 0.25                        | 134                                |
| НАР-4**                                 | 0.83                              | 69                 | 0.24                        | 72                                 |
| ED-2***                                 | 1.1                               | 91.9               | 0.24                        | 80                                 |

\* Компания Schott, лазерное стекло для высокоэнергетических/высокомощных лазеров (НЕНР); \*\* Ноуа, стекла для лазеров высокой средней мощности (High Average Power); \*\*\* кварцевое активированное стекло.

полностью заканчивается, что отражается в появлении излома на кривой зависимости ТКЛР от концентрации Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При увеличении концентрации фосфатов с 2 до 20 мол. %  $T_g$  и  $T_x$  увеличились на 13 и 94°C соответственно. Значения ТКЛР для 20 мол. % Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> равное 155 ( $10^{-7} K^{-1}$ ) можно считать достаточно низким для фторфосфатных стекол с низким содержанием фосфатов [16]. Увеличение содержания фосфатов до 20 мол. % не приводит к росту гидроксильных групп, что отражено в спектрах ИК-Фурье. Твердость стекол и их трещиностойкость увеличивается с увеличением содержания Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Значения трещиностойкости рассматриваемых стекол можно считать достаточно высоким для материалов подобного рода. По итогу проведенных исследований можно утверждать, что стекла с концентрацией фосфатов около 20 мол. % могут быть рассмотрены как хорошая альтернатива существующим коммерческим лазерным стеклам [3]. Исследования касающиеся трещиностойкости стекол необходимо уточнить с использованием других методик исследования, поскольку представленные данные считаются авторами несколько завышенными.

Работа выполнена по государственному заданию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, номер государственной регистрации (ЦИТиС): АААА-А19-119022290088-8, уникальный номер (ИСГЗ): № 0097-2019-0014.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajagukguk J., Mitra D., Rajaramakrishna R., Kaewkhao J., Minh P.H., Situmorang R.* Structural, spectroscopic and optical gain of Nd<sup>3+</sup> doped fluorophosphate glasses for solid state laser application // *J. Lumin.* Elsevier B.V., 2019. V. 216. P. 116738.
2. *Ehrt D.* Phosphate and fluoride phosphate optical glasses – Properties, structure and applications // *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 2015. V. 56. № 6. P. 217–234.
3. *Campbell J.H., Hayden J.S., Marker. A.* High-Power Solid-State Lasers: A Laser Glass Perspective // *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 2011. V. 2. № 1. P. 3–29.
4. *Hu L., He D., Chen H., Wang X., Meng T., Wen L., Hu J., Xu Y., Li S., Chen Y., Chen W., Chen S., Tang J., Wang B.* Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application // *Opt. Mater. (Amst).* Elsevier Ltd, 2017. V. 63. P. 213–220.
5. *He D., Kang S., Zhang L., Chen L., Ding Y., Yin Q., Hu L.* Research and development of new neodymium laser glasses // *High Power Laser Sci. Eng.* 2017. V. 5. P. 3–8.
6. *Payne S.A., Marshall C.D., Bayramian A., Wilke G.D., Hayden J.S.* Laser properties of new average-power Nd-doped phosphate glass // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 1995. V. 61. P. 257–266.
7. *Халиев В.Д., Каранетян К.Г., Богданов В.Л., Носырева Е.Б., Януш О.В.* Структура и свойства фторфосфатных стекол на основе усовита // *Физика и химия стекла.* 1990. Т. 4. № 16. С. 529–534.
8. *Бочарова Т.В., Каранетян Г.О., Тагильцева Н.О., Халиев В.Д.* Исследование влияния добавок метафосфата бария на строение фторалюминатных стекол методами оптической и ЭПР спектроскопии // *Физика и химия стекла.* 2001. Т. 27. № 1. С. 70–77.
9. *Бочарова Т.В., Каранетян Г.О., Миронов А.М., Тагильцева Н.О., Януш О.В.* Зависимость спектроскопических свойств европия от характера пространственного распределения ионов РЗЭ во фторфосфатных стеклах // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31. № 4. С. 563–571.
10. *Phillipps J.F., Töpfer T., Eboroff-Heidepriem H., Ehrt D., Sauerbrey R.* Spectroscopic and lasing properties of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-doped fluoride phosphate glasses // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2001. V. 72. № 4. С. 399–405.
11. *Gonçalves T.S., Santos dos J.F.M., Sciuti L.F., Catunda T., Camargo de A.S.S.* Thermo-optical spectroscopic investigation of new Nd<sup>3+</sup>-doped fluoro-aluminophosphate glasses // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2018. V. 732. P. 887–893.
12. *Ehrt D., Carl M., Kittel T., Müller M., Seeber W.* High-performance glass for the deep ultraviolet range // *J. Non. Cryst. Solids.* 1994. V. 177. P. 405–419.
13. *Galleani G., Santagneli S.H., Ledemi Y., Messaddeq Y.* Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-doped Gd<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> fluoride-phosphate glasses // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 4. P. 2275–2284.
14. *Zhang S., Xu M., Chen X., Zhang Y., Calvez L., Zhang X., Xu Y., Huai Y., Jin Y.* Enhanced thermo-stability, thermo-optics, and thermomechanical properties of barium gallio-germanium oxyfluoride glasses and glass-ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. № 8. P. 2461–2466.
15. *Choi J.H., Margaryan A., Margaryan A., Shi F.G.* Dependence of thermo-mechanical and mechanical properties of novel fluorophosphate glass on various rare earth dopants // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 3. P. 1109–1113.
16. *Agawane G.L., Linganna K., In J.-H., Park J., Choi J.H.* Thermo-mechanical studies on Er<sup>3+</sup>-doped fluorophosphate glasses for near infrared lasers // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. 2017. V. 43. № 14. P. 11177–11181.
17. *Herrmann A., Rüssel C.* New Aluminosilicate Glasses as High-Power Laser Materials // *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 2015. V. 6. № 3. P. 210–219.
18. *Venkateswara R.G., Shashikala H.D.* Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses // *Glas. Phys. Chem.* 2014. V. 40. № 3. P. 303–309.
19. *Сандитов Д.С., Манталов В.В., Сангададиев С.Ш.* Микротвердость и пластическая деформация стекла при микровдавливании // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 5. С. 2004.
20. *Salama S.N., El-Batal H.A.* Microhardness of phosphate glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 1994. V. 168. № 1–2. P. 179–185.
21. *Galleani G., Ledemi Y., Filho Lima de E.S., Morency S., Delaizir G., Chenu S., Duclere J.R., Messaddeq Y.* UV-transmitting step-index fluorophosphate glass fiber fabricated by the crucible technique // *Opt. Mater. (Amst).* 2017. V. 64. P. 524–532.
22. *Zheng R., Wang Z., Lv P., Yuan Y., Zhang Y., Zheng J., Wei W.* Novel synthesis of low hydroxyl content Yb<sup>3+</sup>-Doped fluorophosphate glasses with long fluorescence lifetimes // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 3. P. 861–866.
23. *Дворник М.И., Еришова Т.Б., Михайленко Е.А., Крутикова В.О.* Особенности определения твердости и трещиностойкости твердых сплавов при разных нагрузках вдавливания пирамиды // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2017. Т. 83. № 9. С. 57–65.

---

---

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ $\text{Sm}^{3+}$ И $\text{Gd}^{3+}$

© 2021 г. А. А. Дергин<sup>1, \*</sup>, С. Г. Мамонтова<sup>1</sup>, А. И. Непомнящих<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: aleksandrdergin1@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Исследованы стекла на основе тетрабората лития, полученного методом твердофазного синтеза, легированные редкоземельными элементами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ . Измерены спектры поглощения и фотолюминесценции. Рассмотрено явление передачи энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария. Предложена схема энергетических уровней  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в изученных стеклах.

**Ключевые слова:** люминесцентные стекла, литий-боратные стекла, фотолюминесценция, легирование редкоземельными ионами

DOI: 10.31857/S0132665121040065

### ВВЕДЕНИЕ

Детектирование ионизирующих излучений – важная задача во многих отраслях. Существует разные типы детекторов. Как правило, они представлены в виде кристаллов [1]. Также применяются и стеклянные детекторы [2]. Стекла различных составов применяются для обнаружения ионизирующих излучений и тепловых нейтронов, в частности, литиевые стекла, обогащенные  ${}^6\text{Li}$ , широко используются для детектирования тепловых нейтронов [3].

Выращивание высококачественных кристаллов является трудоемким и длительным процессом, что, в свою очередь, замедляет и увеличивает стоимость производства таких детекторов. Для детектирования мягкого фотонного излучения необходимы тканеэквивалентные сцинтилляционные детекторы, эффективный атомный номер которых близок к эффективному атомному номеру мягкой биологической ткани человека ( $Z_{\text{eff}} \approx 7.42$ ). Все это делает создание более простых в изготовлении и не менее эффективных стеклянных сцинтилляционных детекторов актуальной задачей в настоящее время.

Были изучены люминесцентные свойства литий-боратных стекол. Основанием выбора именно этого соединения стало то, что система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  имеет несколько конгруэнтно плавящихся составов с достаточно низкой температурой плавления [4], из-за чего изготовление такого стекла является относительно несложной задачей. Важным фактором является то, что изотопы бора и лития имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов ( $\sigma$ ). Это может позволить использовать стекла на их основе в качестве детектора тепловых нейтронов.  ${}^{10}\text{B}$  имеет сечение захвата тепловых нейтронов  $\sigma = 3840$  барн, а его содержание в природном боре около 18.4%.  ${}^6\text{Li}$  имеет сечение захвата тепловых нейтронов  $\sigma = 940$  барн, при этом содержание в природном материале

составляет 7.42%. Работы, посвященные применению  $^{10}\text{B}$  и  $^6\text{Li}$  для создания детекторов тепловых нейтронов [5–7], показывают, что эти элементы хорошо подходят для регистрации тепловых нейтронов. Литий-боратные стекла могут быть легко легированы редкоземельными ионами, в частности, самарием и европием. Кроме того, имеет смысл добавлять гадолиний, так как  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  имеют очень большое значение  $\sigma$  порядка 150 тыс. барн ( $1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$ ), содержание их в природном гадолинии около 15.6 и 15.8% соответственно. Распад этих изотопов сопровождается вылетом заряженных частиц и гамма-квантов [8]. В связи с вышесказанным, использование выбранных материалов вполне оправдано.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали тетраборат лития ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) в качестве соединения для основы стекол. Для получения целевого соединения применяли метод твердофазного синтеза, описанный в работах [9–11]. В качестве исходных компонентов были взяты  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  квалификации “ос. ч.”. Исходные компоненты смешивались в ступке в стехиометрическом соотношении. Нагревание производили в алуноводных тиглях до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$  и смесь выдерживали при этой температуре 1 ч для удаления влаги. После этого шихту перемешивали и также в алуноводных тиглях повторно нагревали до  $750^\circ\text{C}$  со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Затем выдерживалась при этой температуре 1 ч.

Полученное соединение анализировали методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker, Cu-катод.

Легирование производили путем добавления соединений  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в уже синтезированный тетраборат лития, затем смесь помещали в платиновые тигли и нагревали до  $920^\circ\text{C}$ . Для плавления всего объема шихту выдерживали при такой температуре 1 ч. Полученный расплав выливали на платиновую пластину. Расплав охлаждали на воздухе, без последующего отжига. На шлифовальных станках подготавливали образцы стекол толщиной 2 мм.

Спектры поглощения полученных стекол снимали на спектрофотометре LAMBDA 950 компании PerkinElmer. Спектры фотолюминесценции получали на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS55. Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновского фазового анализа (рис. 1а), синтезированные вещества на ~91% состоят из фазы целевого соединения, а оставшиеся 9% приходятся на триборат лития. Полученное путем плавления этих прекурсоров стекло измельчали в ступке и проводили РФА. На представленной дифрактограмме видно, что стекло полностью аморфно, без кристаллических включений (рис. 1б). Второй пик гало на дифрактограмме стекла, вероятно, принадлежит стеклянной подложке, на которую был помещен исследуемый образец. Измельченное стекло было изучено на поляризационном микроскопе, была подтверждена изотропная структура стекла.

Спектры поглощения нелегированных стекол (рис. 2, кривая 1) показывают, что полученные образцы обладают высокой прозрачностью и не имеют собственных полос поглощения в диапазоне длин волн 300–800 нм. Показатель поглощения на длинах волн возбуждения (274 нм для  $\text{Gd}^{3+}$ , 402 нм для  $\text{Sm}^{3+}$ ) равен  $3\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре поглощения стекла, легированного Gd, наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 274 нм (рис. 2, кривая 3), соответствующая переходу  $^8\text{S}_{1/2}\text{--}^6\text{I}_{7/2}$  [11]. В стеклах, легированных  $\text{Sm}^{3+}$  наблюдается набор полос поглощения, относящихся к переходам с основного уровня  $^6\text{H}_{5/2}$  на возбужденные уровни  $^4\text{D}_{15/2}$ ,

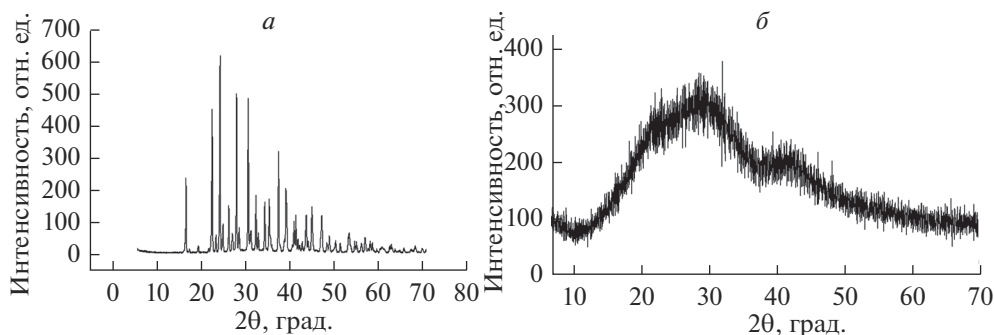


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов: синтезированный тетраборат лития (а), стекло (б).

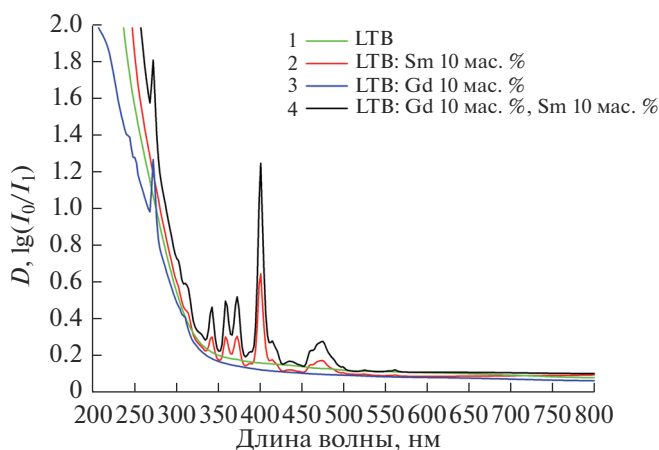
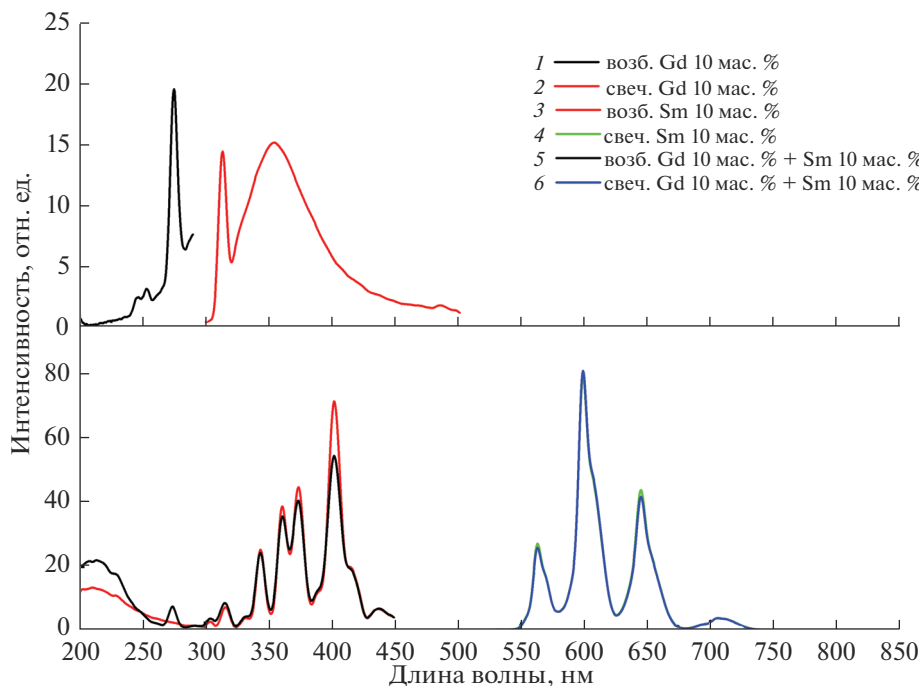


Рис. 2. Спектры поглощения стекол: 1 – нелегированное стекло, 2 – стекло, легированное 10 мас. %  $\text{Sm}^{3+}$ , 3 – стекло, легированное 10 мас. %  $\text{Gd}^{3+}$ , 4 – стекло, легированное 10 мас. %  $\text{Sm}^{3+}$  и 10 мас. %  $\text{Gd}^{3+}$ .

$^4\text{L}_{17/2}$ ,  $^4\text{K}_{11/2}$  [12]. Стекло, легированное совместно  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , имеет полосы поглощения и самария и гадолия. Их положение остается таким же, как и у стекол, легированных этими элементами по отдельности. По положению и количеству полос поглощения можно сделать вывод, что в исследованных материалах все добавленные редкоземельные элементы встраиваются в структуру стекол в трехвалентном состоянии.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения и фотолюминесценции стекол, легированных  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Спектры возбуждения регистрировали по полосе 313 нм для стекол, легированных гадолинием. Для стекол легированных самарием, а также самарием и гадолинием – по полосе 600 нм. Спектры фотолюминесценции снимали при длине волны возбуждения 402 нм для стекол с добавлением  $\text{Sm}^{3+}$  и 274 нм для стекол, легированных только  $\text{Gd}^{3+}$ .

В спектре возбуждения стекла, легированного  $\text{Gd}^{3+}$  (рис. 3, кривая 1) наблюдается характерная полоса возбуждения, совпадающая с полосой поглощения при 274 нм, соответствующая переходу с основного состояния  $^8\text{S}_{1/2}$  в возбужденное  $^6\text{I}_j$  [13]. В спек-



**Рис. 3.** Спектры возбуждения и фотолюминесценции стекол: 1 – возбуждение стекла, легированного  $Gd^{3+}$ , 2 – свечение стекла, легированного  $Gd^{3+}$ , 3 – возбуждение стекла, легированного  $Sm^{3+}$ , 4 – свечение стекла, легированного  $Sm^{3+}$ , 5 – возбуждение стекла, легированного  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ , 6 – свечение стекла, легированного  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .

тре свечения этого стекла (рис. 3, кривая 2) наблюдается узкий пик при 313 нм, который соответствует переходу  ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{1/2}$ . Широкая полоса свечения в районе 350 нм является собственной люминесценцией тетрабората лития. Собственное свечение обусловлено рекомбинацией кислородных дырочных центров с электронами [14]. В спектрах возбуждения стекол, легированных  $Sm^{3+}$  (рис. 3, кривая 3), наблюдаются полосы, полностью совпадающие со спектром поглощения. Они соответствуют переходам с основного состояния  ${}^6H_{5/2}$  в возбужденные состояния  ${}^6P_j$ . Полосы фотолюминесценции при 564, 600 и 646 нм соответствуют переходам с состояния  ${}^4G_{5/2}$  на  ${}^6H_{5,7,9/2}$  [14]. Полоса при 710 нм соответствует переходу  ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$ . Точно такой же спектр фотолюминесценции наблюдается у стекла, легированного одновременно  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ . В спектре возбуждения наблюдаются полосы, соответствующие и  $Gd^{3+}$ , и  $Sm^{3+}$ . Положение этих полос не изменяется. Свечение  $Gd^{3+}$  в коротковолновой области не наблюдается. Спектр свечения меняет только интенсивность, не изменяя форму и положение полос. Так как полосы излучения гадолиния имеют перекрытия с полосами возбуждения самария, можно предположить, что перенос энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария имеет резонансный механизм.

Исходя из полученных спектров возбуждения и фотолюминесценции, предложена схема энергетических уровней  $Gd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  в стекле  $Li_2B_4O_7$ . Показан возможный канал передачи энергии от ионов  $Gd^{3+}$  к ионам  $Sm^{3+}$  (рис. 4). На полосе 264 нм возбуж-

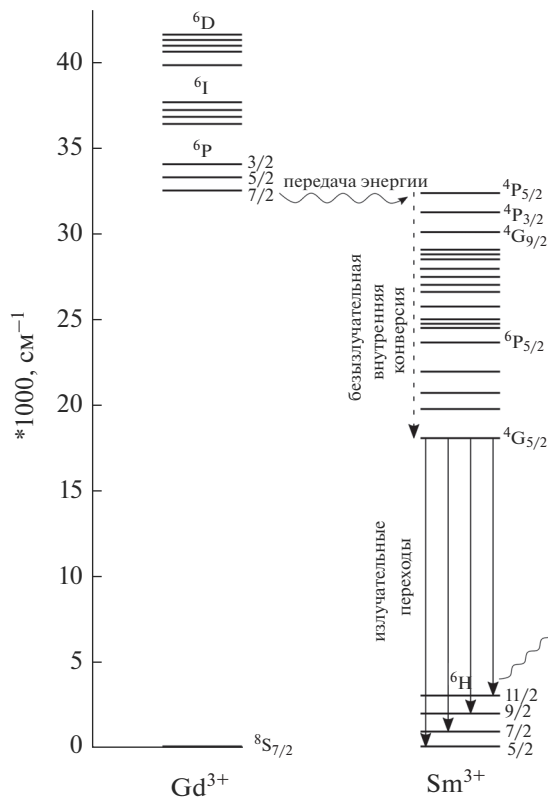


Рис. 4. Схема электронных переходов в стекле  $Li_2B_4O_7: Gd^{3+}, Sm^{3+}$ .

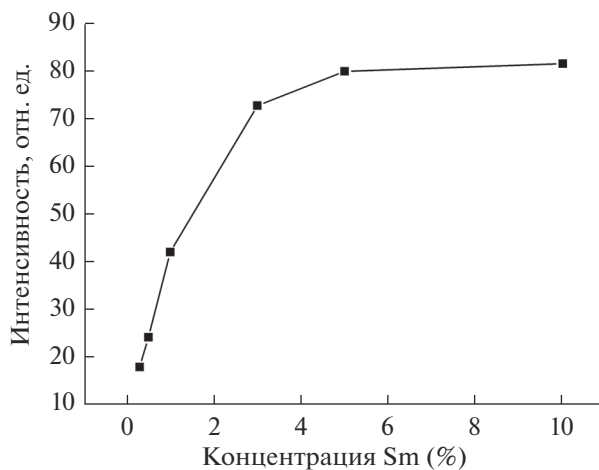


Рис. 5. Зависимость интенсивности свечения стекла, легированного  $Sm^{3+}$ , от концентрации примеси.

дается ион гадолиния, после чего энергия передается на ион самария, электроны которого переходят в возбужденные  $^4P_{5/2}$ ,  $^4P_{3/2}$ ,  $^4G_{5/2}$  состояния. Далее происходит безызлучательная конверсия до состояния  $^4G_{5/2}$  и излучательные переходы, которые мы наблюдаем в спектрах люминесценции.

На рис. 5 показано влияние концентрации на интенсивность свечения. Максимум интенсивности свечения стекол, легированных  $Sm^{3+}$ , наступает практически при 5 мас. % и дальнейшее увеличение концентрации до 10 мас. % не дает значительной прибавки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен тетраборат лития из соединений борной кислоты и карбоната лития. Его содержание в синтезированном соединении составило порядка 91%. Стекла, полученные на основе тетрабората лития имеют высокую прозрачность в диапазоне от 300 до 800 нм. Редкоземельные элементы  $Sm^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  встраиваются в структуру стекол в трехвалентном состоянии, о чем свидетельствуют спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции.

В стеклах, легированных  $Sm^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  наблюдается полоса возбуждения при 264 нм, соответствующая наиболее интенсивной полосе возбуждения  $Gd^{3+}$ . Спектр свечения в этих стеклах совпадает со спектром свечения стекол, легированных только  $Sm^{3+}$ . Это объясняется передачей энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария резонансным механизмом.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.25.3.2. “Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами” (0350-2019-0002).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mares V., Schraube H.* Evaluation of the response matrix of a Bonner sphere spectrometer with LiI detector from thermal energy to 100 MeV // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1994. V. 337. № 2–3. P. 461–473
2. *Kaczmarek S.M.*  $Li_2B_4O_7$  glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy // Optical Materials. 2002. V. 19. № 1. P. 189–194.
3. *Eijl C.W.E. van, Bessière A., Dorenbos P.* Inorganic thermal-neutron scintillators // Nuclear Instruments and methods in Physics Research. 2004. V. 529. № 1–3. P. 260–267.
4. *Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных боратных системах // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 12. № 4. С. 669.
5. *Tolga Depci.* Synthesis and Characterization of Lithium Triborate by Different Synthesis Methods and Their Thermoluminescent Properties. PhD diss., Middle East Technical University, 2009.
6. *Mehendale S., Kanaki K., Povoli M., Samnøy A.T., Tambave G., Kok A., Höglund C., Schmidt S., Kazi S.S., Llamas-Jansa I., Kittelmann T., Lai C.-C., Hansen T.E., Pospíšil S., Slavíček T., Röhrich D., Hall-Wilton R.* Characterization of boron-coated silicon sensors for thermal neutron detection // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2020. V. 972. 164124.
7. *Auxier John David II.* “The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection.” PhD diss., University of Tennessee, 2013.
8. *Bondarenko V., Afanasjev A.V., Bečvář F., Honzátko J., Montero-Cabrera M.E., Kuvaga I., Robinson S., Spits A.M.J., Telezhnikov S.A.* Nuclear structure of  $^{157}Gd$  // Nuclear Physics A. 2003. V. 726. № 3–4. P. 175–209.
9. *Mamontova S.G., Dergin A.A., Nepomnyashchikh A.I., Kaneva E.V.* Aspects of lithium tri- and tetraborate synthesis in the subsolidus region // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020. V. 10. № 1. P. 6–13.
10. *Ardıçođlu B., Özbayođlu G., Özdemir Z., Yılmaz A.* Production and identification of rare-earth doped lithium triborate // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 418. № 1–2. P. 77–79.



11. *Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спаский Д.А.* Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. М.: Российская академия наук, 2017. 6 с.
12. *Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Плотниченко В.Г., Пырков Ю.Н., Лаврищев С.В., Иванов М.А., Кирюхин А.А., Салецкий А.М., Сысоев Н.Н.* Оптическое поглощение ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в эпитаксиальных пленках, выращенных на подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  из свинецсодержащего раствора-расплава // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1001–1007.
13. *Kaur P., Singh D., Singh T.* Optical, photoluminescence and physical properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lead alumino phosphate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 452. P. 87–92.
14. *Kindrat I.I., Padlyak B.V., Drzewiecki A.* Intrinsic luminescence of un-doped borate glasses // J. Luminescence. July 2017. V. 187. P. 546–554.
15. *Lin H., Pun E.Y.B., Huang L.H., Liu X.R.* Optical and luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped cadmium–aluminum–silicate glasses // Applied Physics Letters. 2002. V. 80. P. 2642–2644.

---

---

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И ЦЕРИЯ

© 2021 г. М. А. Гирсова<sup>1</sup>, \*, Г. Ф. Головина<sup>1</sup>, Л. Н. Куриленко<sup>1</sup>, И. Н. Анфимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: girsovama@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и церия. Установлено, что образцы в зависимости от условий их синтеза обладают сине-зеленой люминесценцией ( $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}539$  нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 357\text{--}410$  нм), обусловленной присутствием  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  ионов. Методом ИК спектроскопии в композитных материалах идентифицированы колебания, характерные для  $\text{CeO}_2$  и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** висмутсодержащие композиционные материалы, церий, люминесценция, энергодисперсионная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0132665121040077

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что добавление оксида церия в качестве окислителя в шихту висмутсодержащих стекол приводит к изменению их спектрально-люминесцентных свойств [1–7]. Высокая концентрация оксида церия в висмутсодержащих стеклах может приводить к исчезновению красной и ИК люминесценции [1, 4, 7]. Это связано с разрушением висмутовых активных центров со степенью окисления ниже  $\text{Bi}^{3+}$ , включая ионы  $\text{Bi}^{2+}$  [4]. Изучение влияния концентрации окислителя (железо, церий и др.) на изменение валентного состояния висмута в висмутсодержащих стеклах представляет интерес в связи с тем, что до сих пор природа ИК люминесцирующих висмутовых активных центров не ясна [4, 5]. Регулируя концентрацию диоксида церия в висмутсодержащем стекле и режим термообработки материала можно наблюдать усиление либо ослабление красной и ИК люминесценции в стекле [3, 5, 7]. В настоящей работе проведено исследование композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, методами люминесцентной, энергодисперсионной и ИК спектроскопии в зависимости от концентрации введенного висмута и церия, а также их соотношения в материале.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута

и церия. По данным химического анализа базовые НПС-матрицы в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером  $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$  мм) содержат, мас. %:  $0.55\text{Na}_2\text{O}$ ,  $6.85\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $92.56\text{SiO}_2$ ,  $0.04 \text{F}$ ,  $\leq 0.01\text{P}_2\text{O}_5$  [8]. Синтез КМ был выполнен путем пропитки НПС-матриц, содержащих примеси  $\text{P}_2\text{O}_5$  и фторид-ионов. НПС-матрицы получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ заводской варки в водном 4 М растворе  $\text{HNO}_3$  при кипячении, последующей промывки в дистиллированной воде и сушке при  $120^\circ\text{C}$  (далее ПС-НФФ-120). КМ получены путем пропитки ПС-НФФ-120 при комнатной температуре в подкисленных водно-солевых 0.5 М растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата церия (массовое соотношение нитратов в растворе  $\text{Bi}/\text{Ce}$  от 2 : 1 до 10 : 1) в течение 24 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе:  $2\text{Bi}/\text{Ce}$ ,  $10\text{Bi}/\text{Ce}$  – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза всех материалов использовали реактивы марки “ч. д. а.”: висмут азотнокислый  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и церий азотнокислый  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Все образцы КМ были высушены при  $50^\circ\text{C}$ . Серия образцов КМ подвергалась тепловой обработке (по специально разработанному режиму [9]) при температуре  $T = 730 \pm 5^\circ\text{C}$  (на воздухе) в течение 30 мин. Известно, что термообработка пентагидрата нитрата висмута и гексагидрата нитрата церия при  $\sim 700^\circ\text{C}$  приводит к формированию оксидов висмута и церия соответственно [10]. При  $50^\circ\text{C}$  КМ были белого цвета, при  $730^\circ\text{C}$  цвет КМ изменялся до ярко-желтого цвета, что косвенно указывает на формирование оксидов висмута и церия внутри порового пространства КМ.

Содержание висмута по данным химического анализа в образцах КМ составляло  $\sim 2$  мас. % (в пересчете на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (Thermo Scientific, США). Погрешность аналитического определения концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  составляла в среднем  $\pm 1-3$  отн. %.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MX 2500S, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью  $10 \text{ мм}^2$  и разрешающей способностью 138 eV (для  $\text{MnK}_\alpha$ )). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм.

Исследования композитов методом ИК спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот  $800-450 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

Исследования композитов в области 190–1100 нм проводили на спектрофотометре СФ-2000 с шагом съемки 1 нм. Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял  $\pm 0.4$  нм, для 390–1100 нм –  $\pm 0.8$  нм. При работе в спектральном диапазоне 190–390 нм источником излучения служила дейте-

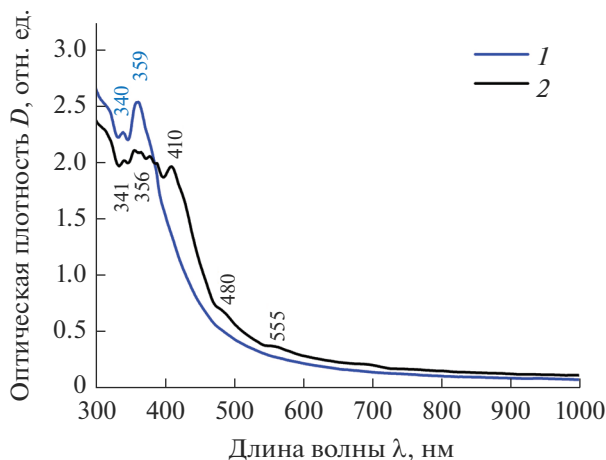


Рис. 1. Спектры поглощения композиционных материалов: 10Bi/Ce (1), 2Bi/Ce (2).

риевая лампа, в диапазоне 390–1100 нм – галогенная лампа. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм.

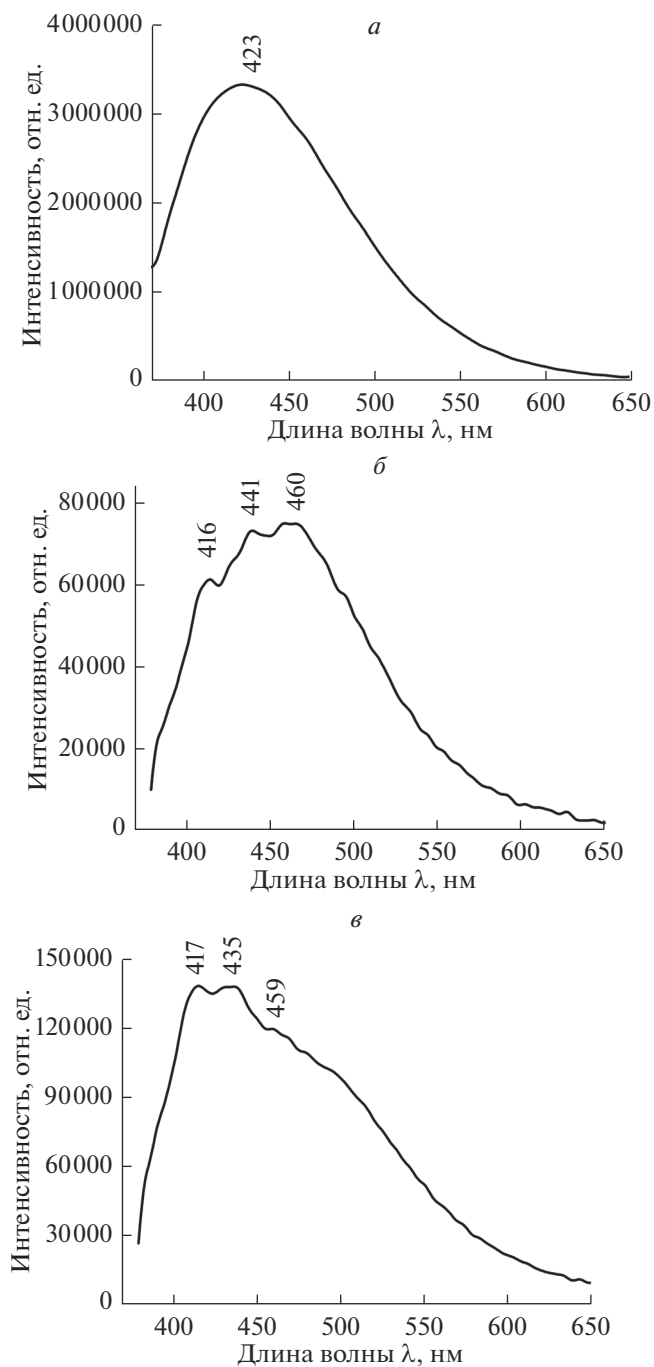
Были проведены люминесцентные исследования композитов на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции в качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу (450 Вт). Спектроскопическую ширину щелей монохроматора варьировали в диапазоне 3–5 нм в зависимости от образца. В работе были исследованы люминесцентные свойства композиционных материалов в зависимости от их состава. В качестве образцов сравнения в исследованиях были использованы базовые ПС-матрицы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава. У ПС-НФФ-120 ранее была обнаружена УФ фундаментальная полоса поглощения (край полосы при 300 нм), характерная для диэлектриков [8]. Обнаруженные у КМ полосы поглощения при 340, 341, 356, 359, 410 нм являются характерными для  $\text{Bi}^{3+}$  ионов с электронным переходом  $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$  (см. обзор в [11]). Следует отметить, что полосы поглощения при 340–341 и 410 нм могут быть также связаны с  $\text{Bi}^+$  ионами с электронными переходами  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  и  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  соответственно [12]. Полосы поглощения при 340 нм (3.65 эВ), 341 нм (3.64 эВ), 356 нм (3.48 эВ), 359 нм (3.45 эВ), возможно, связаны с поглощением  $\text{Ce}^{3+}$  ионов (электронный переход  $4f \rightarrow 5d$ ) [13, 14].

Слабые полосы поглощения при 480 и 555 нм могут относиться к  $\text{Bi}^{2+}$  ионам с электронными переходами  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  (2) и  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  (1) соответственно [12, 15].

На рис. 2 и рис. 3 представлены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, в зависимости от концентрации введенного висмута и церия в сравнении с ПС-НФФ-120 (рис. 2а). Из рисунка видно, что у ПС-НФФ-120 при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм проявляется широкая синевато-зеленая люминесценция с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 423$  нм, которая,



**Рис. 2.** Спектры люминесценции ПС-НФФ-120 при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм (*a*) и композиционных материалов: 10Vi/Ce при  $\lambda_{\text{возб}} = 357$  нм (*б*), 2Vi/Ce при  $\lambda_{\text{возб}} = 357$  нм (*в*), 2Vi/Ce при  $\lambda_{\text{возб}} = 410$  нм (*г*).

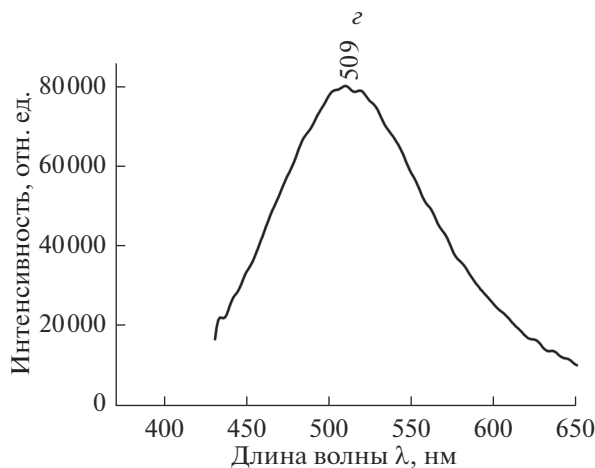


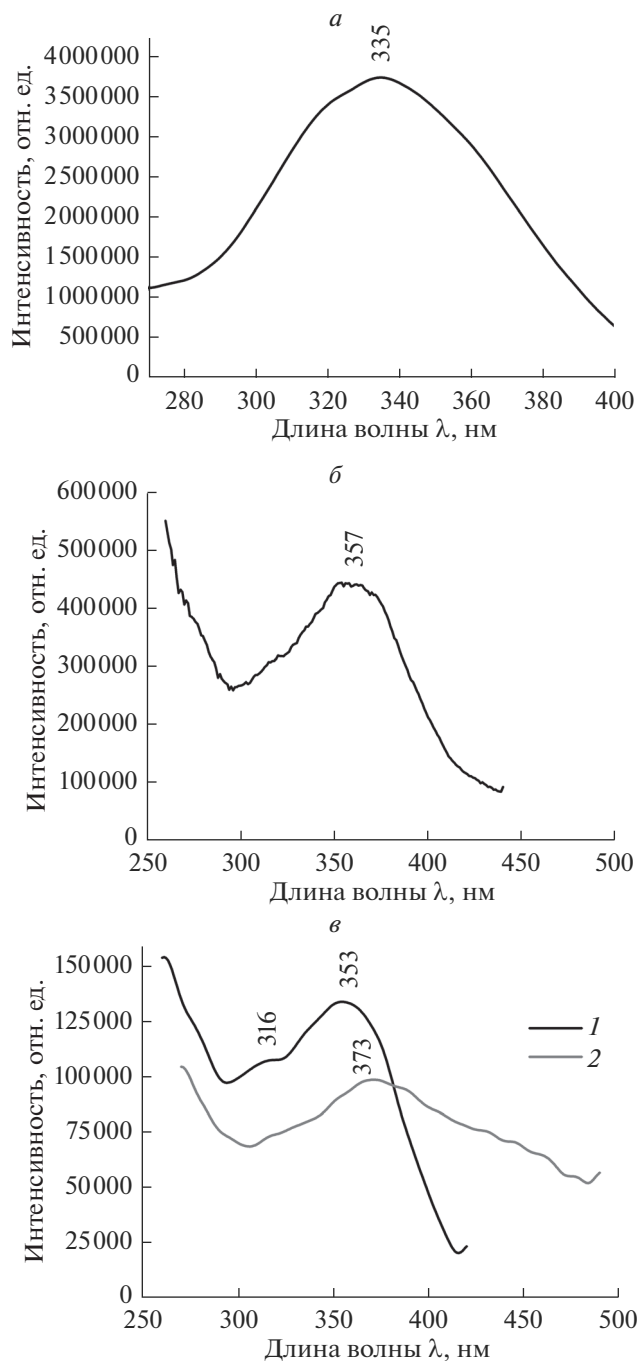
Рис. 2. Окончание

возможно, связана с кремниевыми кислородно-дефектными центрами в кремнеземной матрице стекла (электронный переход  $T_1 \rightarrow S_0$ ) [16]. Ранее установлено, что для НПС-матриц при  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм характерна сине-зеленая люминесценция с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 450$  нм, которая может быть связана с дефектами сетки стекла [17].

Из рис. 2б, в видно, что под действием УФ излучения (при  $\lambda_{\text{возб}} = 357$  нм) у КМ 10Vi/Се и КМ 2Vi/Се наблюдается широкополосная люминесценция с максимумами при 416, 441, 460 и 417, 435, 459 нм соответственно вне зависимости от состава КМ. Скорее всего, наблюдаемая фиолетово-синяя люминесценция в диапазоне  $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}460$  нм связана с  $\text{Vi}^{3+}$  ионами (электронный переход  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ ) [5, 9, 12, 18]. Люминесценция с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}417$  нм может быть связана как с кремниевыми кислородно-дефектными центрами, так и с  $\text{Ce}^{3+}$  ионами [16, 19, 20]. Следует отметить, что интенсивность фиолетово-синей люминесценции в диапазоне  $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}460$  нм возрастает с ростом концентрации церия при неизменном содержании висмута в КМ.

При большей длине возбуждения при  $\lambda_{\text{возб}} = 410$  нм (рис. 2г) у КМ 2Vi/Се в спектре люминесценции присутствует широкая полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 509$  нм. Обнаруженная зеленая люминесценция также связана с  $\text{Vi}^{3+}$  ионами (электронный переход  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ ) [21].

Спектры возбуждения люминесценции КМ в зависимости от их состава показаны на рис. 3б, в в сравнении с ПС-НФФ-120 (рис. 3а). Из рисунка видно, что у ПС-НФФ-120 при  $\lambda_{\text{люм}} = 423$  нм проявляется полоса при 335 нм, которая связана с кремниевыми дефектными центрами [16]. На спектрах возбуждения сине-зеленой люминесценции: у КМ 10Vi/Се (при  $\lambda_{\text{люм}} = 460$  нм) отчетливо видны две полосы с максимумом при 357 нм и край полосы при 260 нм; у КМ 2Vi/Се при  $\lambda_{\text{люм}} = 440$  нм наблюдаются полосы при 316, 353 нм и край полосы при 260 нм, а при  $\lambda_{\text{люм}} = 510$  нм – широкая полоса с максимумом при 373 нм и край полосы при 270 нм. Появление края полос при 260, 270 нм и полосы с максимумами в диапазоне 353–373 нм в образцах КМ мо-



**Рис. 3.** Спектры возбуждения люминесценции ПС-НФФ-120 при  $\lambda_{\text{люм}} = 423$  нм (*a*) и композиционных материалов: 10Vi/Ce при  $\lambda_{\text{люм}} = 460$  нм (*б*), 2Vi/Ce: 1 – при  $\lambda_{\text{люм}} = 440$  нм, 2 – при  $\lambda_{\text{люм}} = 510$  нм (*в*).

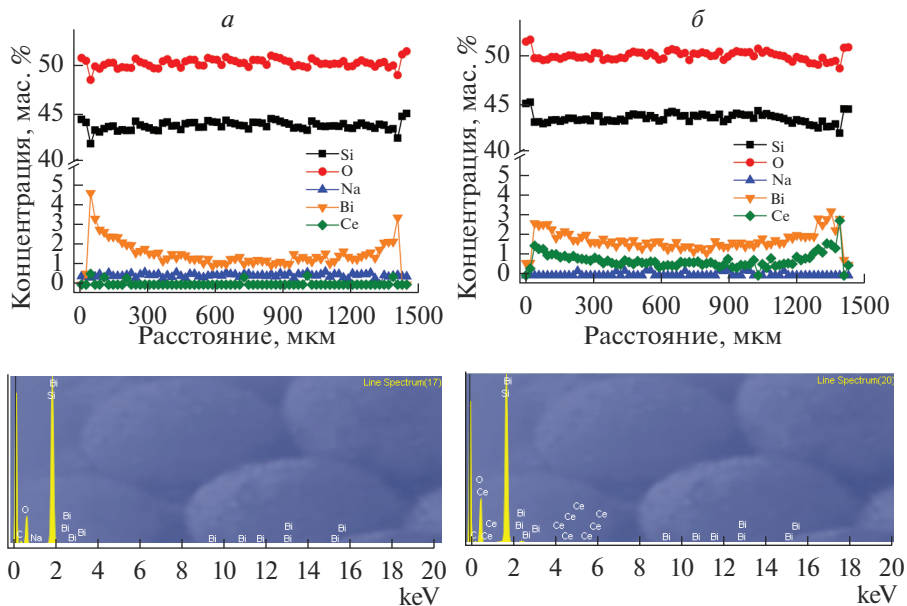


Рис. 4. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ двух серий по данным энергодисперсионной спектроскопии: 10Bi/Ce (а) и 2Bi/Ce (б).

гут быть связаны с электронными переходами  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  и  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$   $\text{Vi}^{3+}$  ионов [22]. На спектрах возбуждения полоса при 316 нм характерна для  $\text{Ce}^{3+}$  ионов [19].

Результаты исследования КМ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в зависимости от состава приведены на рис. 4а, б. Кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов КМ 2Bi/Ce находится в пределах 42.08–45.26 и 48.75–51.69 мас. % соответственно; для образцов КМ 10Bi/Ce находится в пределах 41.91–45.02 и 48.49–51.43 мас. % соответственно. Концентрация фтора, фосфора была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. В образцах КМ 2Bi/Ce содержание натрия было нулевым с “всплесками” с максимальной концентрацией натрия в пределах 0.21–0.31 мас. %. Натрий обнаружен в небольших количествах в КМ 10Bi/Ce в пределах 0.00–0.65 мас. %.

Церий распределен неравномерно в КМ 2Bi/Ce (в пределах 0.00–2.79 мас. %). В образцах КМ 10Bi/Ce концентрация церия находится ниже уровня чувствительности прибора (концентрация должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %). Определены лишь отдельные “всплески” с максимальной концентрацией церия в пределах 0.33–0.55 мас. %.

В образцах КМ 2Bi/Ce висмут находится в пределах 0.53–3.27 мас. %, а в образцах КМ 10Bi/Ce – в пределах 0.00–4.67 мас. %. Висмут распределен неравномерно. Наибольшая концентрация висмута и церия в образцах КМ наблюдается в поверхностном слое образцов с резким снижением до нуля (из-за краевого эффекта). В центральной части образцов содержание висмута находится на уровне ~1.0–3.0 мас. %. Средние значения, погрешность определения концентраций элементов в образцах КМ и их пределы обнаружения сведены в табл. 1. Видно, что средние значения элементов от-



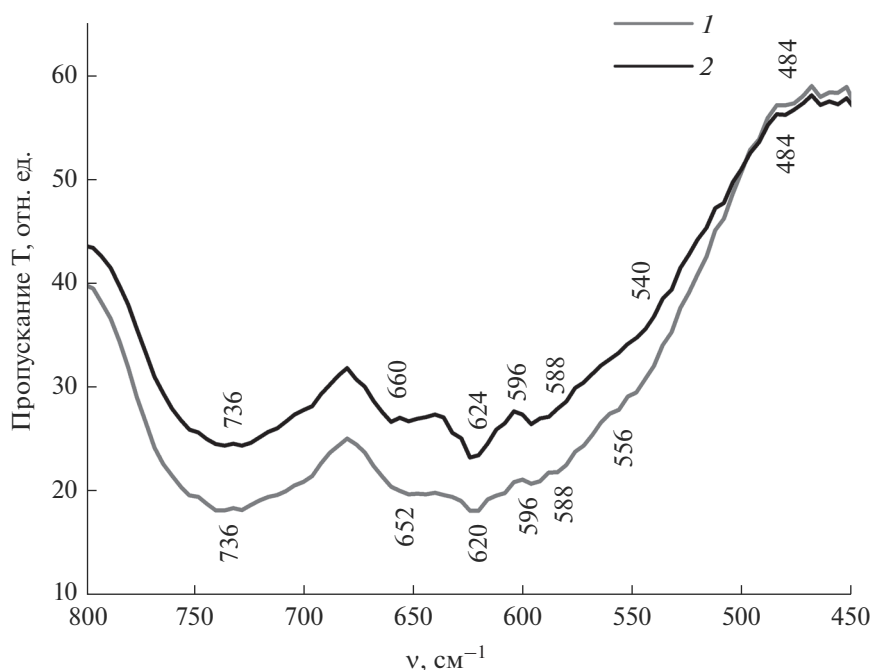
**Таблица 1.** Элементный анализ образцов по данным энергодисперсионной спектроскопии. Обнаруженные пределы концентраций и их средние значения

| Образцы КМ | Si                            | O                             | Na                         | Bi                         | Ce                         |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|            | мас. %                        |                               |                            |                            |                            |
| 10Bi/Ce    | 41.91–45.02<br>(43.76 ± 0.20) | 48.49–51.43<br>(50.18 ± 0.63) | 0.00–0.65<br>(0.46 ± 0.09) | 0.00–4.67<br>(1.54 ± 0.22) | 0.00–0.55<br>(0.03 ± 0.13) |
| 2Bi/Ce     | 42.08–45.26<br>(43.62 ± 0.24) | 48.75–51.69<br>(50.05 ± 0.75) | 0.00–0.31<br>(0.04 ± 0.09) | 0.53–3.27<br>(1.77 ± 0.29) | 0.00–2.79<br>(0.76 ± 0.17) |

личаются только у натрия и церия. Содержание натрия находится на пределе чувствительности прибора (концентрация должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %). При неизменной концентрации висмута (0.5 M) в растворах, содержание церия в растворе различается в 5 раз, что приводит к увеличению средней концентрации церия в КМ, определенной методом ЭДС, в ~25 раз.

На спектрах КМ обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O; слабые пики – Na) и слабые пики Bi в интервале энергий ~2.4–3.2 кэВ, Ce – ~4.2–5.4 кэВ.

На рис. 5 показаны ИК спектры пропускания в области частот 800–450  $\text{см}^{-1}$  КМ 2Bi/Ce и КМ 10Bi/Ce при 730°C. Полосы при 736, 596, 588  $\text{см}^{-1}$ , скорее всего, связаны с симметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей  $\nu_s$  (Si–O–Si) и Si–O связей  $\nu_s$  (Si–O) [23, 24]. Изменение локальной симметрии сильно искаженных [BiO<sub>6</sub>]

**Рис. 5.** ИК спектры пропускания КМ в зависимости от состава: 1 – 2Bi/Ce, 2 – 10Bi/Ce.

многогранников может проявляться появлением полос при 596 и 588  $\text{см}^{-1}$  [24]. Наличие слабых полос при 556 и 540  $\text{см}^{-1}$  может говорить об асимметричных валентных колебаниях  $\text{Bi-O-Si}$  связей  $\nu_{as}$  ( $\text{Bi-O-Si}$ ), наличии низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , валентных колебаниях связей  $\text{Bi-O}$  в октаэдрических  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах, колебаниях катионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $[\text{BiO}_6]$  и/или  $[\text{BiO}_3]$  структурных единицах [25–27]. Обнаруженные полосы при 660, 652, 624, 620, 596, 540  $\text{см}^{-1}$  характерны для низкотемпературной моноклинной модификации оксида висмута ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) [27]. Наличие же полосы при 484  $\text{см}^{-1}$ , возможно, связано с формированием  $\text{CeO}_2$  и кристаллов  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (колебания связей  $\text{Bi-O}$  в  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах) [20, 27].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол синтезированы композиционные материалы, активированных ионами висмута и церия, в зависимости от их состава (концентрация введенного висмута, церия и их соотношения). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных композиционных материалов в зависимости от условий их получения.

Установлено, что образцы композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, обладают сине-зеленой люминесценцией с максимумами в области 416–509 нм, которые связаны с присутствием  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  ионов. Методом энергодисперсионной спектроскопии выявлено, что висмут и церий распределены неравномерно по толщине образцов КМ. Наблюдается резкий рост и снижение концентраций элементов в поверхностном слое образцов.

Методом ИК спектроскопии в КМ идентифицированы колебания:  $\nu_s$  ( $\text{Si-O-Si}$ ),  $\nu_s$  ( $\text{Si-O}$ ),  $\nu_{as}$  ( $\text{Bi-O-Si}$ ) связей;  $\nu_s$  ( $\text{Bi-O}$ ) связей в  $[\text{BiO}_3]$  и  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах. Установлены полосы поглощения, характерные для  $\text{CeO}_2$  и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные измерения люминесцентных свойств композиционных материалов проведены в Ресурсном центре “Оптические и лазерные методы исследования вещества” (Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет). Авторы признательны н.с. А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1). Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках Госзадания ИХС РАН (Гос. регистрация темы АААА-А19-119022290087-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пыненков А.А., Нищев К.Н., Фирстов С.В., Сивко А.П.* Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на спектрально-люминесцентные свойства германатных стекол, активированных ионами висмута // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 145–151.
2. *Winterstein A., Manning S., Ebdorff-Heidepriem H., Wondraczek L.* Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants // *Optical Materials Express*. 2012. V. 2. № 10. P. 1320–1328.
3. *Chu Y., Ren J., Zhang J., Peng G., Yang J., Wang P., Yuan L.*  $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  triply doped bismuth borosilicate glass: a potential fiber material for broadband near-infrared fiber amplifiers // *Scientific Reports*. 2016. V. 6, article 33865.

4. *Галаган Б.И., Денкер Б.И., Ху Л., Сверчков С.Е., Шульман И.Л., Дианов Е.М.* Влияние примесей переменной валентности на формирование висмутовых оптических центров в силикатном стекле // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 10. С. 940–942.
5. *Li J., Liao L., Chu Y., Liu P., Li H., Peng J., Dai N.* Effect of cerium oxide and niobium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth doped silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 431. P. 159–163.
6. *Barbi S., Mugoni C., Montorsi M., Affatigato M., Gatto C., Siligardi C.* Structural and optical properties of cerium oxide doped barium bismuth borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 499. P. 183–188.
7. *Dianov E.M.* Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: state of the art and first reliable results // *Laser. Phys. Lett.* 2015. V. 12. Article 095106. 6 p.
8. *Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.* Фазовый состав и оптические свойства композиционных материалов, легированных бромидом серебра и ионами  $Ce^{3+}$  или  $Er^{3+}$  // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 5. С. 920–925.
9. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцеидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.
10. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2008, 685 с.
11. *Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H.* Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. P. 400–406.
12. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
13. *Paje S.E., Garcia M.A., Villegas M.A., Llopis J.* Cerium doped soda-lime-silicate glasses: effects of silver ion-exchange on optical properties // *Optical Materials*. 2001. V. 17. P. 459–469.
14. *Marzouk M.A., ElBatal F.H., Morsi R.M.M.* Optical and FTIR Absorption Spectra of  $CeO_2$  – Doped Cadmium Borate Glasses and Effects of Gamma Irradiation // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 105–110. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9400-x>
15. *Hamstra M.A., Folkerts H.F., Blasse G.* Red bismuth emission in alkaline-earth-metal sulfates // *J. Mater. Chem.* 1994. Vol. 4. № 8. P. 1349–1350.
16. *Sokolov V.O., Sulimov V.B.* Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. V. 186. № 3. P. 185–198.
17. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.* Спектрально-люминесцентные свойства нанокomпозитных материалов на основе пористых силикатных стекол, легированных бромидом серебра и меди // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 6. С. 560–573.
18. *Zhou S., Lei W., Jiang N., Hao J., Wu E., Zeng H., Qiu J.* Space-selective control of luminescence inside the Bi-doped mesoporous silica glass by a femtosecond laser // *J. Materials Chemistry*. 2009. V. 19. P. 4603–4608.
19. *Malchukova E., Alizot B.* Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // *J. Rare Earths*. 2014. V. 32. № 3. P. 217–220.
20. *Ansari A.A., Kaushik A.* Synthesis and optical properties of nanostructured  $Ce(OH)_4$  // *J. Semiconductors*. 2010. V. 31. № 3. P. 033001/1–033001/4.
21. *Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S.* The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite  $BaSO_4$  // *Optical Materials*. 2001. V. 16. № 1–2. P. 279–290.
22. *Abo-Naf S.M., Abdel-Hameed S.A.M., Fayad A.M., Marzouk M.A., Hamdy Y.M.* Photoluminescence behavior of  $MO_3-B_2O_3-CeO_2-Bi_2O_3$  (M = Mo or W) glasses and their counterparts nanoglass-ceramics // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 17. P. 21800–21809.
23. *Husung R.D., Doremus R.H.* The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *J. Materials Research*. 1990. V. 5. № 10. P. 2209–2217. <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.2209>

24. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. № 2. P. 239–248.
25. *Dult M., Kundu R.S., Berwal N., Punia R., Kishore N.* Manganese modified structural and optical properties of bismuth silicate glasses // *J. Molecular Structure*. 2015. V. 1089. P. 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.025>
26. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *J. Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.057>
27. *Ardelean I., Rusu D.* Structural investigations of some Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glasses // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. № 1. P. 66–73.

## ОДНОЭТАПНЫЙ МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СМЕСЕВОГО ЛЮМИНОФОРА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

© 2021 г. М. В. Кескина<sup>1, 2, \*</sup>, М. А. Еремеева<sup>2</sup>, М. М. Сычёв<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2021 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Разработан одноэтапный метод синтеза смешанного люминофора  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  в микроволновой печи. Изучен фазовый состав и спектрально-яркостные свойства люминофоров в зависимости от условий синтеза. Определены оптимальные условия синтеза люминофоров в микроволновой печи: 750°C, 10 мин. Люминофор, синтезированный в оптимальных условиях, обладает широким спектром свечения, закрывающим всю видимую область, что обеспечивает высокий индекс цветопередачи и теплый белый цвет свечения источника света на его основе.

**Ключевые слова:** силикатные люминофоры, микроволновый синтез, европий

DOI: 10.31857/S0132665121040119

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной задачей является производство экономичных источников света на основе светодиодов. При этом важно обеспечивать достоверность восприятия цветовых характеристик объектов, освещенных данным источником белого света (повышения индекса цветопередачи). Индекс цветопередачи тем выше, чем больше спектр излучения источника совпадает со спектром солнца. Люминофоров с подобным спектром не существует, поэтому приходится использовать смеси люминофоров, каждый из которых излучает в определенной области спектра. В связи с этим представляет интерес разработка энергоэффективных методов синтеза, позволяющих за один этап получить смесь люминофоров, обеспечивающих высокий индекс цветопередачи.

Интерес представляют силикатные и хлорсиликатные люминофоры, легированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ . Они обладают высокой химической и термической стабильностью, долговечностью и способностью образовывать широкий спектр твердых растворов. Кроме того, имеют высокий квантовый выход и интенсивность излучения [1–5]. Для их синтеза можно использовать одинаковый набор исходных реагентов, что открывает возможность одновременно синтезировать несколько люминофоров в одном цикле.

В частности, люминофор  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  является широко изученным [1–3]. Первоначально он исследовался для применения в ртутных газоразрядных лампах [3]. Ши-

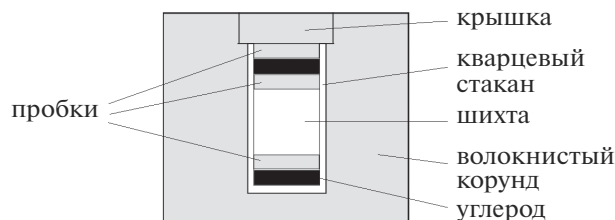


Рис. 1. Контейнер для синтеза люминофоров.

роко исследовался на предмет генерации белого света с помощью светодиодов ближнего УФ-диапазона [1, 2], однако его люминесценция имеет зеленый цвет.

Большой интерес представляют люминофоры  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ . При добавлении иона галогена в силикатную основу, наблюдается сдвиг спектров возбуждения и люминесценции в сторону больших длин волн благодаря координационному эффекту иона галогена. Усиливается расщепление кристаллического поля вокруг ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Хлорсиликаты синтезируются при более низких температурах по сравнению с силикатами и они химически и термически стабильны, что делает их перспективными материалами для основы люминофоров [4, 5].

Комбинируя эти люминофоры можно получать источники света с широким спектром излучения.

Обычно силикатные люминофоры синтезируются в муфельной печи под слоем угля [6] или в атмосфере водорода [7]. Как показано в наших работах [8, 9], перспективным является метод микроволнового синтеза, так как он обладает рядом преимуществ: меньшие временные, температурные и энергетические затраты при синтезе и высокие показатели люминесценции синтезируемых образцов. Актуальной задачей является определение оптимальных условий синтеза в микроволновой печи для получения люминофоров с оптимальным комплексом свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихта для синтеза была приготовлена с использованием метода твердофазового смешения исходных порошков. Были использованы реагенты аналитической чистоты. Порошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  предварительно измельчали в ступке и гомогенизировали в барабанном смесителе в течение 4 ч.

Синтез люминофоров был выполнен в микроволновой печи с рабочей частотой 2.45 ГГц. Для преобразования  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Eu}^{2+}$ , в системе обеспечивались восстановительные условия путем упаковки шихты между слоями углерода (рис. 1).

В синтезируемом люминофоре присутствовал избыток хлорида, который отмывали после синтеза. Использовали систему, состоящую из воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Порошок люминофора, предварительно диспергированный в воде, пропускали через систему, в которой был установлен бумажный фильтр, промывали дополнительным количеством дистиллированной воды. После промывки фильтр с находящимся на нем осадком переносили в чашку Петри и помещали в сушильный шкаф на 1–2 ч при температуре 120°C.

Рентгенофазовый анализ образцов после отмывки и сушки при 120°C проводили при на дифрактометре RIGAKU SmartLab3 с медной анодной трубкой (длина волны 1.5418 Å) в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ). Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали программу SearchMatch и картотеку ICDD PDF. Спек-

**Таблица 1.** Процентное соотношение фаз  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  и  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  в синтезируемых образцах (после отмывки)

| Условия синтеза | $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ , мас. % | $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ , мас. % | $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ , мас. % |
|-----------------|------------------------------------|--|---|
| 10 мин, 650°C   | 42                                 | 32   | 26  |
| 10 мин, 700°C   | 45                                 | 34   | 21  |
| 10 мин, 750°C   | 40                                 | 33   | 27  |
| 5 мин, 700°C    | 32                                 | 35   | 33  |
| 15 мин, 700°C   | 26                                 | 38   | 36  |

тры фотолюминесценции измеряли с помощью спектрофлуориметра AvaSpec-3648 при длине волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 376$  нм. Яркость измеряли с помощью яркомера IL 1700. Для люминофоров, синтезированных в течении 10 мин при разной температуре, рассчитывались координаты цветности в программе RGB с использованием спектров фотолюминесценции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показал рентгенофазовый анализ (рис. 2), использование предложенного состава шихты позволяет за один этап получить смесь люминофоров, активированных европием.

Синтезированные силикатные люминофоры содержат фазы  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (карточка 24-1231),  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  (48-827),  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  (43-85), а так же примесь исходного  $\text{SrCl}_2$  (6-537). Соотношение фаз  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  и  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  представлено в табл. 1.

При увеличении температуры синтеза фазовые изменения незначительны. Выход фазы  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  варьируется в пределах 1–2%. Наибольший выход фазы  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  наблюдается при температуре синтеза 700°C, при этом выход фазы  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ , наоборот, минимальный.

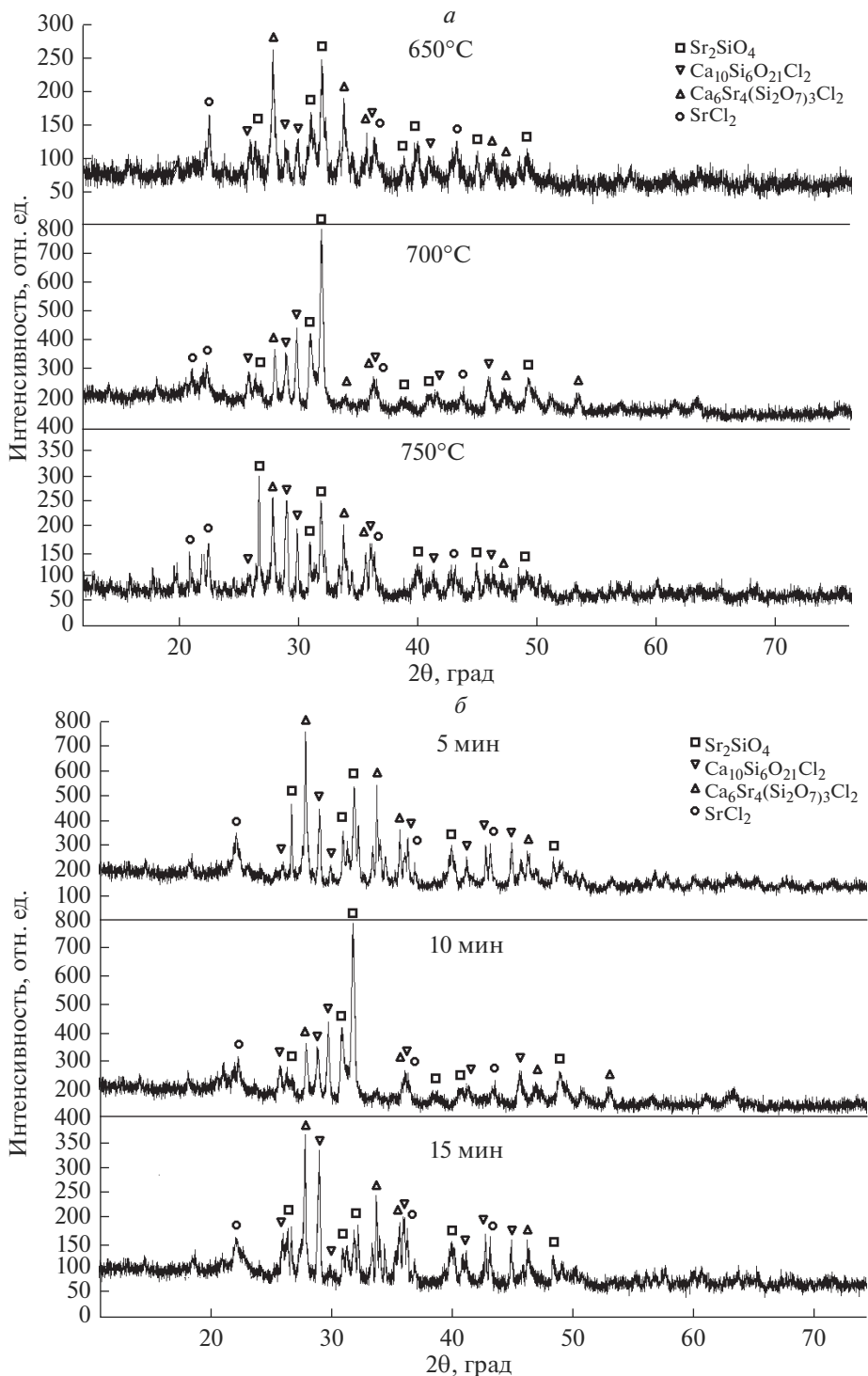
При увеличении времени синтеза с 5 до 10 мин при температуре 700°C выход фазы  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  возрастает (на 13%), тогда как выход фаз  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  и  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ , наоборот, снижается. Преимущественное образование фазы  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  связано с тем, что она оказывается более устойчива в данных условиях синтеза по сравнению с фазами хлорсиликатов. По-видимому, это связано с более активным и преимущественным встраиванием атомов Sr в решетку силикатной матрицы по сравнению с ионами  $\text{Cl}^-$ .

При дальнейшем увеличении времени происходит сильное уменьшение процентного содержания фазы  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  в образцах (в 1.7 раз) и увеличение выхода  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  и  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ . Сильный рост выхода фазы хлорсиликатов при более длительном времени синтеза можно связать с более активным взаимодействием кристаллогидрата хлорида стронция с микроволновым излучением в реакционном объеме, что приводит к его более полному плавлению и участию в процессе синтеза.

Спектры фотолюминесценции люминофоров, синтезированных при разных температурах и времени синтеза разложены на составляющие полосы (рис. 3а) [1, 4, 5, 10, 11].

В результате синтеза получили смешанной люминофор с люминесценцией во всей видимой области, причем он гораздо в большей степени соответствует спектру солнечного света по сравнению с белым светодиодом с использованием Yag:Ce, наиболее распространенным на сегодняшний день (рис. 3б).

На рис. 4а показаны спектры фотолюминесценции люминофоров в зависимости от температуры синтеза. Наибольшую относительную интенсивность во всех спектрах имеет полоса при 560 нм, которая относится к  $5d-4f$  переходам ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , занимаю-



**Рис. 2.** Дифрактограммы люминофоров, синтезированных: в течение 10 мин и разной температуре синтеза (а), при температуре 700°C и разным времени синтеза (б).



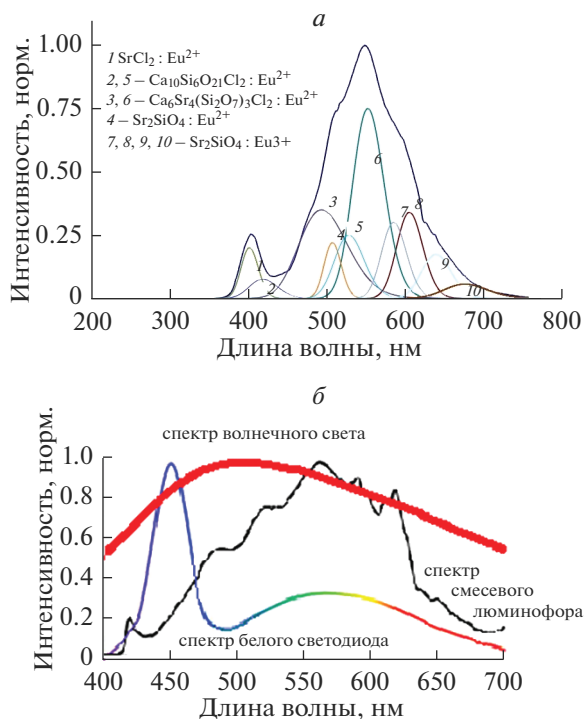


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции люминофора, синтезированного при 750°C в течение 10 мин (а), сравнение спектров фотолюминесценции (б).

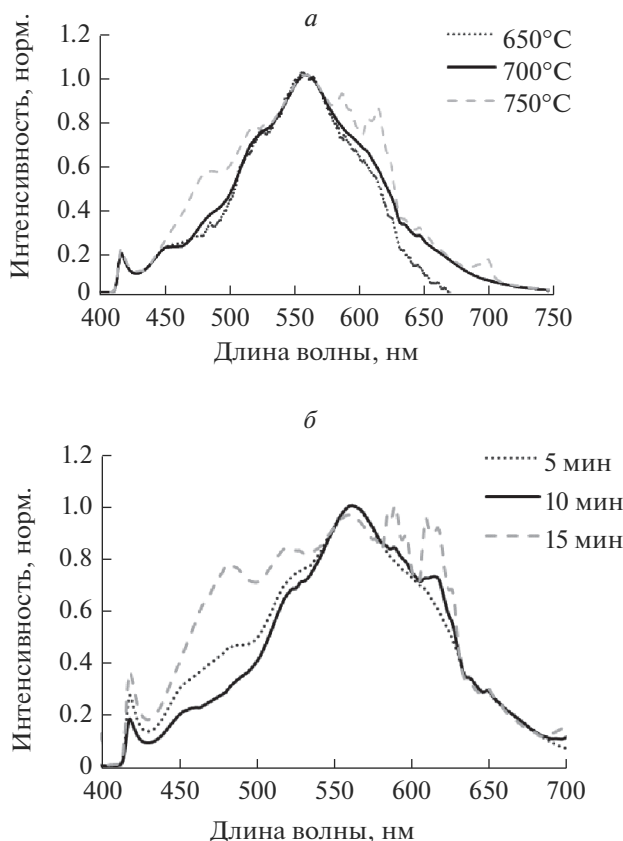
щих 7-координированное положение в кристаллической решетке  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ . При увеличении температуры синтеза наблюдается относительный рост “плеч” слева (490 и 520 нм) и справа (590 и 618 нм). Рост “плеч” слева, вероятно, происходит за счет улучшения кристалличности и роста среднего размера ОКР фаз  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$  при большей температуре синтеза (табл. 2).

Рост “плеч” справа происходит за счет окисления части ионов  $\text{Eu}^{2+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$  при возрастании температуры. Из табл. 3 видно, что при увеличении температуры процентное содержание  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается.

Спектры люминофоров, синтезированных в течение 5 и 10 мин (рис. 4б) имеют почти одинаковую форму. Это связано с незначительным изменением фазового состава образцов, синтезируемых в данных условиях, и внедрением ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в одинаковые

Таблица 2. Средний размер ОКР разных фаз в смешанном люминофоре

| Условия синтеза | $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ , нм | $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ , нм | $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ , нм |
|-----------------|--------------------------------|--|---|
| 10 мин, 650°C   | 17                             | 46   | 37  |
| 10 мин, 700°C   | 19                             | 34   | 36  |
| 10 мин, 750°C   | 25                             | 34   | 42  |
| 5 мин, 700°C    | 15                             | 49   | 42  |
| 15 мин, 700°C   | 15                             | 41   | 54  |



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции люминофоров (после отмывки): в зависимости от температуры синтеза (время синтеза – 10 мин) (а), в зависимости от времени синтеза (температура синтеза – 700°C) (б).

положения решеток синтезируемых фаз. В спектре образца, полученного при 15 мин синтеза, полосы при 490, 520, 560, 590 и 618 нм наиболее интенсивны. Характер изменения полос в спектре при увеличении времени синтеза аналогичен описанному выше характеру изменения спектра при увеличении температуры синтеза.

Оптимальное сочетание интенсивности люминесценции и индекса цветопередачи обеспечивают условия синтеза: 10 мин, 750°C.

Из табл. 3 видно, что наибольшую интенсивность имеют люминофоры, синтезированные при 700°C. Рост интенсивности при увеличении температуры от 650 до 700°C и времени от 5 до 10 мин связан с усилением электродиффузионного переноса массы под действием СВЧ излучения и, в следствие этого, лучшим внедрением ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в узлы кристаллических решеток основы синтезированного люминофора. Уменьшение интенсивности при дальнейшем увеличении температуры (от 700 до 750°C) и времени синтеза (10–15 мин) связано, с изменением фазового состава люминофора.

Цветовые координаты люминофоров, синтезированных при разной температуре синтеза, показаны на рис. 5.

Из рисунка видно, что образцы, синтезированные при 650°C в течение 10 мин, характеризуются желтым цветом свечения, тогда как люминофоры, полученные при 700

Таблица 3. Спектральные характеристики образцов

| Основные характеристики                 | Условия синтеза            |                            |                            |                            |                           |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
|   | 10 мин,<br>650°C           | 10 мин,<br>700°C           | 10 мин,<br>750°C           | 5 мин,<br>700°C            | 15 мин,<br>700°C          |
| Полуширина, нм                          | 100                        | 120                        | 152                        | 110                        | 220                       |
| Интенсивность, отн. ед.                 | 1746                       | 3255                       | 3010                       | 935                        | 2339                      |
| Коррелированная цветовая температура, К | 3831                       | 3649                       | 3703                       | 3719                       | 5156                      |
| Цветовые координаты                     | $x = 0.404$<br>$y = 0.443$ | $x = 0.419$<br>$y = 0.461$ | $x = 0.401$<br>$y = 0.408$ | $x = 0.405$<br>$y = 0.426$ | $x = 0.34$<br>$y = 0.319$ |
| Индекс цветопередачи                    | 77                         | 74                         | 83                         | 79                         | 91                        |
| Процент $\text{Eu}^{3+}$ , мол. %       | 15                         | 23                         | 32                         | 20                         | 27                        |

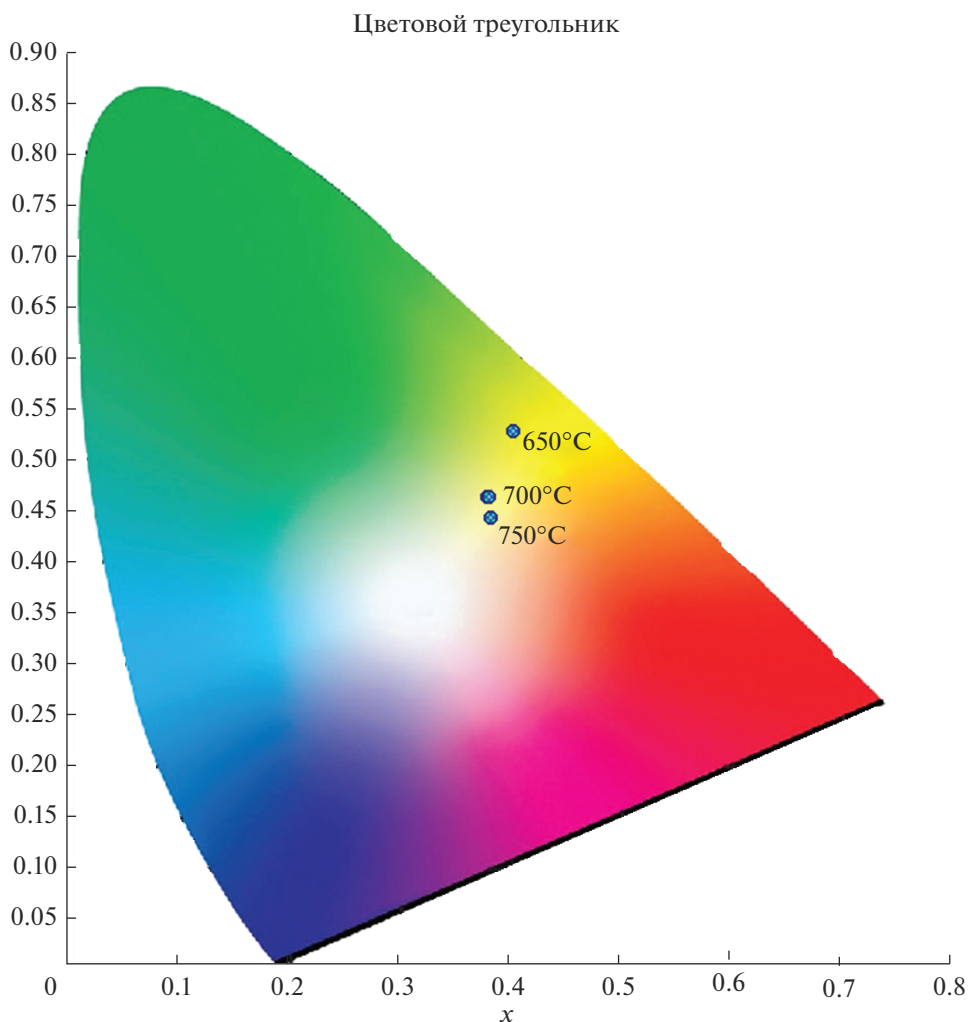


Рис. 5. Цветовые характеристики люминофоров в зависимости от температуры синтеза.

и 750°C в течение 10 мин, обладают теплым белым свечением, благоприятным для домашнего освещения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан одноэтапный метод синтеза смесового люминофора  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  с использованием микроволнового нагрева. В ходе работы были оптимизированы условия синтеза силикатных люминофоров, активированных  $\text{Eu}^{2+}$ , в микроволновой печи. Определено, что оптимальными условиями синтеза являются температура – 750°C, время – 10 мин. Люминофор, синтезированный в оптимальных условиях, обладает широким спектром свечения, закрывающим всю видимую область, что обеспечивает высокий индекс цветопередачи и теплый белый цвет свечения источника света на его основе.

Работа выполнена при поддержке госзадания АААА-А19-119022290092-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.K., Choi K.J., Kim C.H., Park H.D., Choi S.Y. Optical Properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  Phosphor for Light-Emitting Diodes // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004. V. 7. № 5. P. H15–H17.
2. Kim J.S., Jeon P.E., Choi J.C., Park H.L. Emission color variation of  $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (M = Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode // *Solid State Communications*. 2005. P. 187–190.
3. Barry T.L. Fluorescence of  $\text{Eu}^{2+}$  activated phase in binary alkaline earth orthosilicate systems // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. № 11. P. 1181.
4. Wang J., Qin L., Huang Y., Wei D., Seo H.J. Color centers and dynamic emission of  $\text{Eu}^{2+}$  ion doped halosilicate  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$  // *Applied Physics*. 2014. V. 115A. P. 1215–1221.
5. Li Z., Gao S., Chen X., Yu Q. Synthesis and luminescence properties of green phosphors  $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  for white light emitting diodes // *J. Luminescence*. 2012. V. 132. P. 1497–1500.
6. Xia Z., Sun J., Laamanen T. Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in alkali earth chlorosilicate phosphor and their color-tunable properties // *Optical Materials*. 2006. V. 28. P. 524–529.
7. Sasaki Y., Daicho H., Auyagi S., Sawa H. Phosphor and light-emitting device. US Patent № 0256222. 2012.
8. Keskinova M.V., Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Kolobkova E.V., Turkin I.A., Nakanishi Y., Hara K. Synthesis of chlorine-silicate phosphors for white light-emitting diodes // *Advanced Materials Research*. 2015. V. 1117. P. 48–51.
9. Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A. Microwave Synthesis of Eu-doped Silicate Phosphors // *JJAP Conf. Proc.* 2016. P. 0111081–0111086.
10. Voloshinovskii A.S., Pushak A.S., Vistovskyy V.V., Myagkota S.V., Demkiv T.M., Antonyak O.T., Dacyuk J.R., Savchyn P.V. Luminescence properties of  $\text{SrCl}_2$ -Eu microcrystals embedded in NaCl host // *Funct. Mater.* 2010. V. 17. № 3. P. 294–299.
11. Hongli Liu, Yuying Hao, Hua Wang, Junfu Zhao, Ping Huang, Bingshe Xu Luminescent properties of  $\text{R}^{2+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{R}^{2+} = \text{Li}^{2+}, \text{Na}^{+}$  and  $\text{K}^{+}$ ) red-emitting phosphors for white LEDs // *J. Luminescence*. 2011. V. 131. P. 2422–2426.

---

---

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА И ЦИРКОНАТА БАРИЯ

© 2021 г. М. В. Калинина<sup>1</sup>, М. Ю. Арсентьев<sup>1, \*</sup>, Н. С. Котляров<sup>3</sup>, Н. Ю. Федоренко<sup>1</sup>,  
П. А. Тихонов<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2, 3</sup>

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

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

*\*e-mail: ars21031960@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Совместной кристаллизацией азотнокислых солей синтезированы нанопорошки составов  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , на основе которых получены керамические материалы с кристаллической кубической структурой типа перовскита, размером зерна ~70–75 нм и открытой пористостью 8–10%. Изучены механизмы протонной электропроводности и пути миграции водорода в керамических материалах состава  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  с использованием теоретических расчетов – компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности и суммы валентных усилий. Определены энергетические параметры, характеризующие поведение водорода в данных материалах. Выявлено, что протонная проводимость осуществляется в два этапа: поворота вокруг иона кислорода и внутриоктаэдрического переноса протона между соседними ионами кислорода. Проведенные исследования показывают перспективность использования полученных керамических материалов в качестве протонпроводящих твердых электролитов в водородной энергетике.

**Ключевые слова:** метод совместной кристаллизации солей, гафнат бария, цирконат бария, нанопорошки, керамика, протонпроводящие твердые электролиты, топливные элементы

DOI: 10.31857/S0132665121040107

### ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом растет интерес к материалам с высокой ионной проводимостью – твердым электролитам, в частности к твердым оксидным протонным электролитам (ВТПП) со значительной величиной электрической проводимости, приемлемой для практических целей. При высоких температурах во влажной и водородосодержащей атмосфере они способны поглощать водород, образуя водородные дефекты, которые принимают участие в электропереносе [1–4]. Интерес к высокотемпературным протонным электролитам вызван возможностью их использования в различных электрохимических устройствах для извлечения водорода, преобразования энергии, в различных областях водородной энергетике, в качестве основы топливных и метано-конвер-

сионных элементов, в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как сенсоры влажности, водородные сенсоры, электролизеры паров воды, водородные и паровые насосы, электрохимические реакторы (для получения аммиака, водорода, дегидрирования низших алканов [5–8]). Протонная проводимость может быть получена у ряда оксидов при высоких температурах (600–900°C) в атмосферах, содержащих пары воды или водород. Наиболее высокой растворимостью водорода и воды в решетке оксида обладают сложные оксиды типа перовскита  $ABO_3$ . Это цераты, цирконаты, гафнаты, тораты, титанаты, танталаты, ниобаты кальция, стронция, бария. На рис. 1 в качестве примера приведена элементарная ячейка кристаллической структуры гафната бария. Как видно из рис. 1, ион  $Ba^{2+}$  окружен 12 атомами кислорода, расположенными по вершинам кубоктаэдра. Ион  $Hf^{4+}$  находится в центре кислородного октаэдра. В сухой атмосфере такие соединения обладают кислородно-дырочной проводимостью, а во влажной атмосфере генерируются подвижные гидроксильные протоны, которые мигрируют между соседними атомами кислорода решетки и тем самым обуславливают протонную проводимость. В таких протонных проводниках ионы водорода рассматривают как дефекты, концентрация которых определяется внешними параметрами, такими, как температура, парциальное давление газов и т.д. Появление проводимости протонного типа возможно у ряда твердых растворов при высоких температурах (400–1000°C) в атмосферах, содержащих пары воды или водород и может быть описана в соответствии с квазихимическими уравнениями:



где  $V_o^{\bullet}$  – кислородная вакансия,  $O_o^{\times}$  – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом,  $(OH)_o^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом,  $h^{\bullet}$  – дырка,  $2H_i^{\bullet}$  – атом водорода в междоузлии с эффективным положительным зарядом [2, 5, 9]. Термодинамическая стабильность оксидов со структурой типа перовскита  $ABO_3$  зависит от состава, радиуса входящих ионов, химической природы, наличия дефектов решетки. У данных материалов удачно сочетаются химическая и термодинамическая стабильность. Большой радиус иона А способствует стабилизации структуры перовскита. Кислородные вакансии хорошо образуются в стронциевых и бариевых перовскитах. В керамических материалах протонная проводимость осуществляется по механизму Гротгуса [10], рассматривается в два этапа. Первый состоит в переориентации протона вокруг кислорода. Это чрезвычайно быстрый и низкобарьерный этап: энергия активации этого процесса составляет всего 0.1 эВ. Второй этап – прыжок протона в сторону ближайшего атома кислорода является лимитирующим для процесса протонной проводимости по механизму Гротгуса.

На плотность, микроструктуру и электрические свойства получаемой керамики большое влияние оказывает технологический процесс их синтеза и консолидации, в том числе режим термообработки. Именно, технология получения материала существенно сказывается на его электрохимических свойствах, поскольку имеют место существенные изменения величины проводимости по границам зерен. Кроме того, необходимо учитывать сопротивление переноса заряда на границе электрод–электролит. При этом сопротивление объема зерна изменяется мало.

Цель данной работы – жидкофазный синтез нанопорошков и керамических электролитных материалов на основе гафната и цирконата бария для твердооксидных топливных элементов и исследование механизма электропроводности данных материалов с помощью компьютерного моделирования.

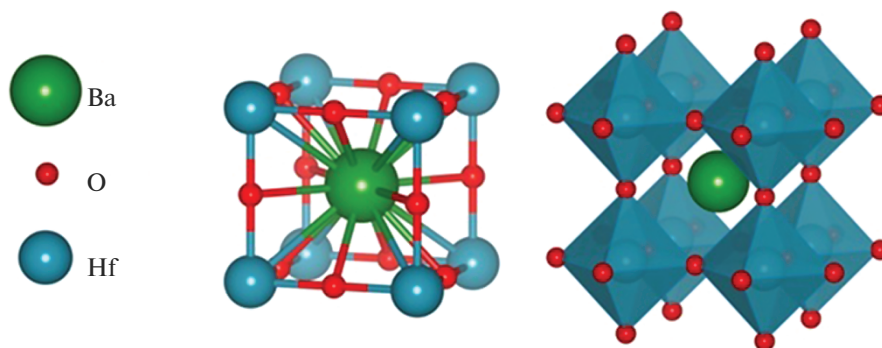


Рис. 1. Элементарная ячейка гафната бария.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен с использованием дифрактометра D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы “WINFIT 1.2.1”, использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова–Шеррера:

$$D_{\text{окр}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\beta$  – ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [11]; определение открытой пористости образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [12]. Все расчеты свойств периодических твердых тел и исследования механизма протонной проводимости были выполнены с помощью компьютерного моделирования методами суммы валентных усилий (для визуального представления топологии путей протонной проводимости), теории функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) с использованием программного обеспечения Quantum Espresso. Изображения структур материалов были построены с использованием программного обеспечения VESTA [13–15].

### *Синтез нанопорошков и керамических материалов состава $\text{BaHfO}_3$ , $\text{BaZrO}_3$*

Для синтеза гафната, цирконата бария использовали метод совместной кристаллизации солей. Из исходных азотнокислых солей бария, гафния и циркония получали растворы с концентрацией  $\sim 0.5$  М, затем смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3–5°C. Данная процедура способствует адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей (рис. 2).

Для снижения дисперсности кристаллических частиц, а также уменьшения интервала распределения их по размерам, кристаллогидрат подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Процесс диспергирования порошка проводили в дистиллиро-

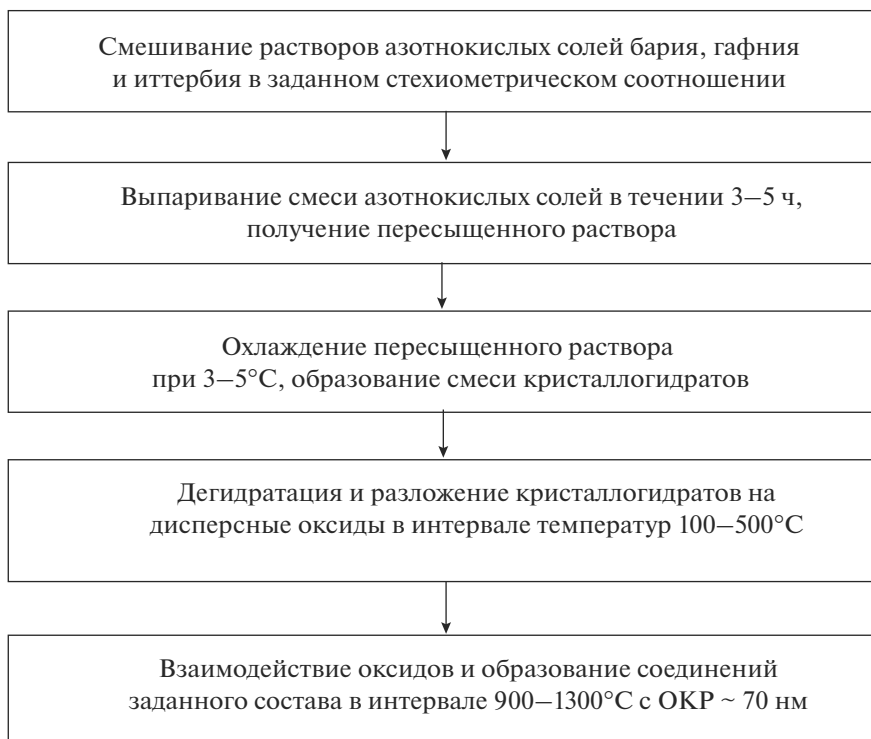


Рис. 2. Схема синтеза нанопорошков методом совместной кристаллизации солей состава  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ .

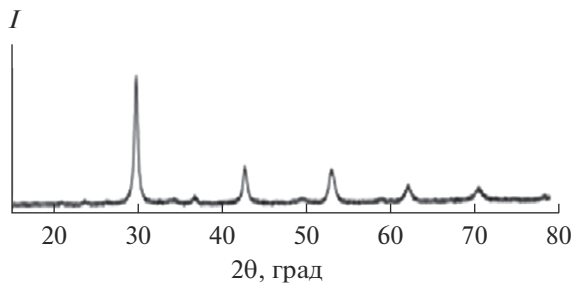


Рис. 3. Дифрактограмма керамического образца состава  $\text{BaHfO}_3$ .

ванной воде, с последующей ультразвуковой обработкой. В результате, данный нанопорошок можно охарактеризовать как практически монодисперсный. Консолидацию полученных нанопорошков производили путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1400°C в течение 3 ч. По данным рентгенофазового анализа материалы на основе  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , полученные в данной работе, имеют кубическую структуру типа перовскита (средний размер ОКР 70 нм, открытая пористость – 8–10%) (рис. 3).



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Топологию путей миграции водорода и наиболее предпочтительные позиции для размещения атомов водорода в структуре рассчитывали методом суммы валентных усилий связи. Построение карты распределения проводили с использованием программы 3DBVSMapper [16].

Суммы валентных усилий связи (BVS) рассчитывали по формуле:

$$\text{BVS}(A) = \sum_X S_{A-X} = \sum_j e^{\frac{R_0 - d_j}{b}}, \quad (4)$$

где  $d_j$  – длина связи,  $R_0$  и  $b$  – табулированные константы.

В реакциях, записанных выше (уравнения (1), (2)), вместо  $\text{H}_i^+$  (междоузельного протона) записывается  $(\text{OH})_0^\bullet$  – водородный дефект, несущий эффективный заряд +1 [17]:



Протонные пути проводимости, которые имеют отношение к макроскопической проводимости, должны охватывать ячейку моделирования. Они могут быть либо соединены с другими путями, либо периодически транслироваться для обеспечения переноса на большие расстояния. Gomez и др. сосредоточились на путях, которые охватывают поле моделирования и заканчиваются на периодическом изображении начальной позиции. Акт переноса протона от одного атома кислорода к другому происходит в два этапа: поворот атома водорода вокруг иона кислорода и прыжок протона к одному из соседних анионов. Как было показано ранее, протон (элементарная частица) не может существовать в структуре оксидного материала в свободном виде и захватывается кислородом решетки с образованием группы  $\text{OH}^-$  [18]. Вращение протона происходит вокруг атома кислорода, атомы кислорода остаются относительно неподвижными. Вращение происходит также в два этапа, после чего происходит перенос к следующему атому кислорода. Затем следует еще один перенос и снова вращение в два этапа. Этапы не эквивалентны друг другу, и для определения полной энергии активации протонной проводимости, необходимо определить энергию каждого из этапов в отдельности.

В качестве примера для  $\text{BaZrO}_3$  был построен энергетический ландшафт путей протонной проводимости – рис. 4. С использованием карты распределения суммы валентных усилий связи получены поверхности (рис. 4), ограничивающие области, доступные для мобильного иона. В идеальном случае ионы могут располагаться в точках, имеющих значение, равное значению валентности подвижного иона  $V_{\text{O}}$ . Проводящий путь будет существовать только в том случае, если доступные области связаны в непрерывный объем, проходящий через структуру.

Методом теории функционала электронной плотности были определены наиболее энергетически выгодные позиции атома водорода в материале состава  $\text{BaHfO}_3$  (рис. 5а). Для этого нами была проведена оптимизация геометрии ячейки  $\text{BaHfO}_3$  и суперячейки  $\text{BaHfO}_3$  размером  $3 \times 3 \times 3$ , содержащей атом водорода (рис. 5б).

С использованием данного метода были определены следующие параметры протонпроводящих материалов со структурой перовскита составов  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ : энергия абсорбции водорода ( $E_{\text{HAE}}$ ); энергия активации первого этапа переноса протона по механизму Гротгуса (поворот протона вокруг иона кислорода); энергия активации второго этапа переноса протона по механизму Гротгуса (миграция протона к соседнему иону кислорода).

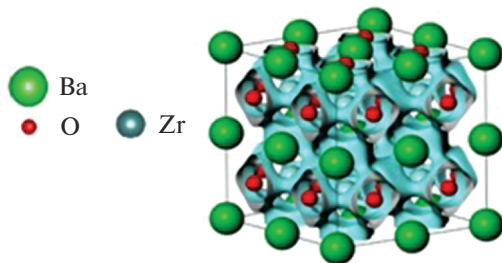


Рис. 4. Суперячейка  $2 \times 2 \times 2$  BaZrO<sub>3</sub> и результат BVEL-моделирования.

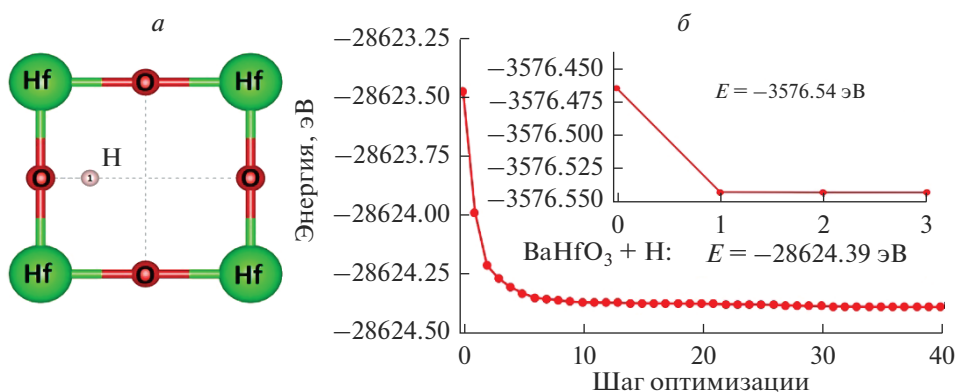


Рис. 5. Абсорбция водорода гафнатом бария: положение абсорбированного водорода (а) и график оптимизации суперячейки  $2 \times 2 \times 2$  BaHfO<sub>3</sub> с абсорбированным водородом (б).

Для материалов состава BaHfO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> со структурой перовскита была рассчитана энергия абсорбции водорода, для чего необходимо было рассчитать энергию изолированной молекулы водорода. Энергия абсорбции была рассчитана по формуле:

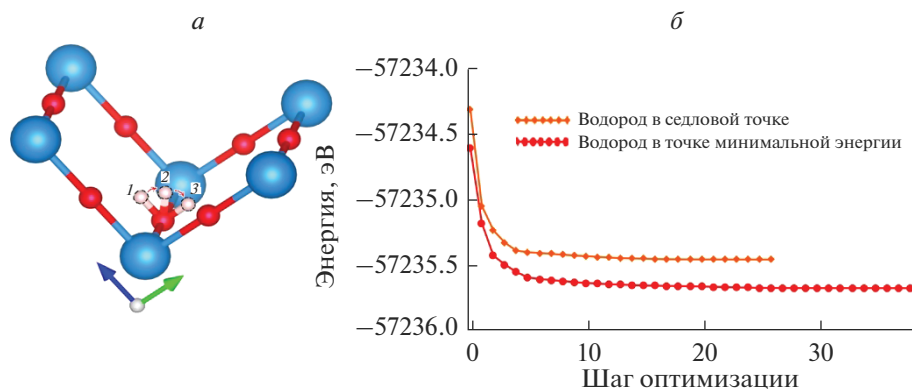
$$E_{\text{HAE}} = E_{\text{Bulk} + \text{H}} - E_{\text{Bulk}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{HAE}}$  – энергия абсорбции водорода,  $E_{\text{Bulk}}$  и  $E_{\text{Bulk} + \text{H}}$  – суммарная энергия суперячейки перовскита и энергия суперячейки перовскита с одним абсорбированным атомом водорода. Результаты моделирования представлены в табл. 1.

Для определения энергии активации первого этапа (поворота) использовали следующий метод: помещение атома водорода в середину траектории его движения при пе-

Таблица 1. Результаты определения энергии активации поворота атомов водорода для BaHfO<sub>3</sub> и BaZrO<sub>3</sub>

| Перовскит                                      | BaHfO <sub>3</sub> | BaZrO <sub>3</sub> |
|--|--------------------|--------------------|
| Энергия с абсорбированным атомом водорода, эВ  | -57235.501         | -56591.454         |
| Энергия с атомом водорода в седловой точке, эВ | -57235.720         | -56567.590         |
| Энергия активации поворота, эВ                 | 0.22               | 0.14               |



**Рис. 6.** Первый этап протонной проводимости: поворот протона вокруг иона кислорода (а), изменение полной энергии суперячейки  $\text{BaHfO}_3$  при помещении водорода в предполагаемую точку минимальной энергии и при его фиксации в седловой точке (б).

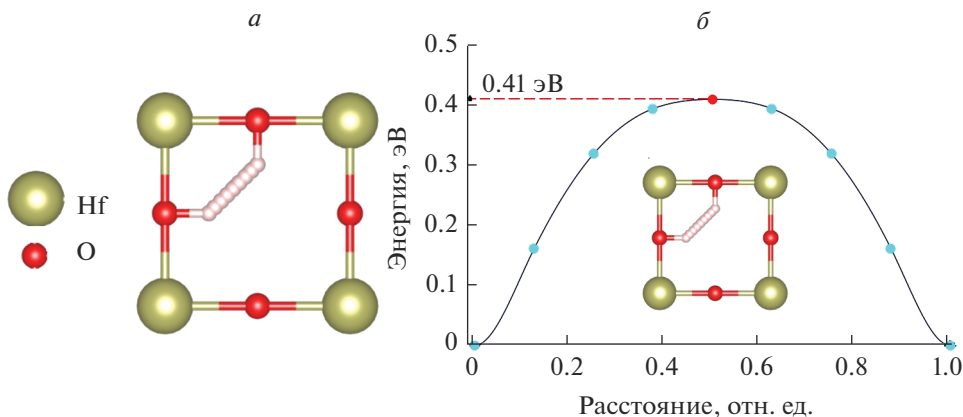
ремещении из одного устойчивого положения в другое. Для исключения перемещения протона вдоль оси переноса, он фиксировался вдоль нее. Один из вариантов поворота протона можно представить как движение протона по траектории, являющейся дугой окружности с центром в виде иона кислорода. Такая траектория имеет две стационарных точки и одну седловую точку, которая находится в середине дуги (рис. 6).

Для определения энергии активации второго этапа протонной проводимости использовали метод упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB). На вход программы Quantum Espresso задавали начальное и конечное положения протона (рис. 7а). Получившаяся в результате моделирования кривая – энергетический барьер, который преодолевает протон в процессе переноса (рис. 7б).

**Таблица 2.** Энергии активации всех этапов протонной электропроводности электролитных материалов на основе  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$

| Перовскит                             | $\text{BaHfO}_3$ | $\text{BaZrO}_3$ |
|---------------------------------------|------------------|------------------|
| $E_{\text{HAE}}$ , эВ                 | 3.43             | 2.69             |
| $E_{\text{A1}}$ , эВ                  | 0.22             | 0.14             |
| $E_{\text{A2}}$ , эВ                  | 0.41             | 0.23             |
| $E_{\text{A2}'}$ , эВ                 | 0.52             | 0.31             |
| $E_{\text{A1}} + E_{\text{A2}}$ , эВ  | 0.63             | 0.37             |
| $E_{\text{A1}} + E_{\text{A2}'}$ , эВ | 0.74             | 0.45             |
| $E_{\text{A}}(\text{BVS})$ , эВ       | 0.34             | 0.32             |

Обозначения:  $E_{\text{HAE}}$  – энергия абсорбции водорода;  $E_{\text{A1}}$  – энергия активации первого этапа проводимости (поворот);  $E_{\text{A2}}$  – энергия активации второго этапа проводимости (внутриоктаэдрическая миграция протона);  $E_{\text{A2}'}$  – энергия активации второго этапа проводимости (межоктаэдрическая миграция протона);  $E_{\text{A}}(\text{BVS})$  – энергия активации протонной проводимости, полученная методом суммы валентный усилий.



**Рис. 7.** Процесс миграции протона в гафнате бария –  $\text{BaHfO}_3$ : внутриоктаэдрический перенос протона между соседними ионами кислорода (а), энергетический барьер для процесса переноса протона между соседними ионами кислорода (б).

Рассчитанные значения энергии активации протонной проводимости для всех рассмотренных нами этапов и составов материалов приведены в табл. 2. Полученные результаты хорошо согласуются с известными из литературы значениями энергии абсорбции водорода [19] и со значениями энергии активации процесса миграции протона [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации азотнокислых солей получены нанопорошки составов  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , на основе которых путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при  $1400^\circ\text{C}$ , 3 ч, получены протонпроводящие твердые электролиты. Полученные материалы на основе гафната и цирконата бария имеют кубическую кристаллическую структуру типа перовскита с размером ОКР –70–75 нм и открытую пористость – 8–10%.

В результате проведенных исследований полученных соединений с помощью компьютерного моделирования методами функционала электронной плотности и суммы валентных усилий определены пути протонной миграции водорода в материалах на основе  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Определены энергетические параметры, характеризующие поведение водорода в материалах со структурой перовскита данных составов. Полученные энергетические характеристики хорошо согласуются с данными, приведенными в литературных источниках. Выявлено, что протонная проводимость осуществляется в два этапа: поворот вокруг иона кислорода и внутриоктаэдрического переноса протона между соседними ионами кислорода. Данные исследования дают возможность наиболее полно представить механизм протонной проводимости в материалах на основе гафната, цирконата бария. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данных материалов в качестве протонпроводящих твердых электролитов твердооксидных топливных элементов.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий” (№ гос. регистрации (ЦИТ и С): АААА-А19-119022290091-8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. 1000 с.
2. *Анимица И.Е.* Протонный транспорт в сложных оксидах: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал ун-та, 2014. 216 с.
3. *Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К., Ярославцева Т.В., Плаксин С.В., Поротникова Н.М.* Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 10. С. 1388–1393.
4. *Пальгуев С.Ф.* Высокотемпературные протонные электролиты. Екатеринбург: РАН УрО, 1998. 82 с.
5. *Ata N.F.* Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterisation, and Applications // Chapter 4 from the book Perovskite Materials – Synthesis, Characterisation, Properties and Applications. Edited by L. Pan, G. Zhu. InTech, 2016. P. 107–151.
6. *Draber F.M., Ader C., Arnold J.P., Eisele S., Grieshammer S., Yamaguchi S., Martin M.* Nanoscale percolation in doped BaZrO<sub>3</sub> for high proton mobility // Nature Materials. 2020. V. 19. Iss. 3. P. 338–346.
7. *Gomez M.A., Chunduru M., Chigweshe L., Foster L., Fensin S.J., Fletcher K.M., Fernandez L.E.* The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO<sub>3</sub>, a cubic perovskite // The J. Chemical Physics. 2010. V. 132. Iss. 21. P. 214709.
8. *Лягаева Ю.Г.* Протонпроводящие материалы на основе BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub>: синтез, свойства и применение. дис. ... к-та хим. наук: 02.00.05 / Юлия Георгиевна Лягаева. Екатеринбург, 2016. 150 с.
9. *Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E., Demin A., Podias A., Tsiakaras P.* BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application // Progress in Materials Science. 2014. V. 60. P. 72–129.
10. *Agmon N.* The Grotthuss mechanism // Chemical Physics Letters. 1995. V. 244. Iss. 5–6. P. 456–462.
11. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C.* Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics // J. European Ceramic Society. 1996. V. 16. Iss. 9. P. 945–952.
12. ГОСТ 473.4-81. “Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости”, 1981.
13. *Brown I.D.* Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model // Chemical Reviews. 2009. V. 109. P. 6858–6919.
14. *Brown I.D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallographica Section B. 1985. V. 41. P. 244–247.
15. *Wolfgang Gös.* Hole Trapping and the Negative Bias Temperature Instability: doctoral dissertation. Vienna, 2011.
16. *Gomez M.A., Chunduru M., Chigweshe L., Foster L., Fensin S.J., Katharyn M. Fletcher, Fernandez L.E.* The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO<sub>3</sub>, a cubic perovskite // The J. Chemical Physics. 2010. V. 132. P. 214709.
17. *Kreuer K.D.* Proton-conducting oxides // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. № 1. P. 333–359.
18. *Тихонов П.А., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Пугачев К.Э.* Протонопроводящая керамика и тонкие пленки на основе цирконатов La и Sm // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 553–564.
19. *Xu L., Jiang D.* Understanding hydrogen in perovskites from first principles // Computational Materials Science. 2020. V. 174. P. 109461.
20. *Pornprasertsuk R., Kosasang O., Somroop K., Jinawath S., Prinz F.B.* Proton Conductivity Studies of Y-Doped Barium Zirconate: Theoretical and Experimental Approaches // ECS Transactions. 2010. V. 25. Iss. 35. P. 367–381.

---

---

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ  $ZrO_2$ –3 МОЛ. %  $Y_2O_3$  С РАЗЛИЧНОЙ  
СТЕПЕНЬЮ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

© 2021 г. М. В. Калинина<sup>1</sup>, Н. Ю. Федоренко<sup>1</sup>, М. Ю. Арсентьев<sup>1</sup>,  
П. А. Тихонов<sup>1, \*</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2, 3</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: tikhonov\_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Получены нанокристаллические керамические образцы состава  $ZrO_2$ –3 мол. %  $Y_2O_3$  с различной степенью тетрагональности  $c/a$  (1.4337 и 1.0425). Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследован процесс низкотемпературной деградации керамики. Установлено, что образцы с высокой степенью тетрагональности более устойчивы к воздействию влажной среды, при этом фазовый состав в объемной части образцов практически не изменяется, превращение  $t$ - $ZrO_2$  →  $m$ - $ZrO_2$  происходит в основном в поверхностных слоях, не оказывая существенного влияния на механические свойства керамики.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, нанокристаллические керамические образцы, степень тетрагональности, низкотемпературная деградация, механические свойства

DOI: 10.31857/S0132665121040090

## ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония обладают уникальными свойствами: высокой прочностью при изгибе и трещиностойкостью в сочетании с химической инертностью и твердостью, что делает их широко востребованными в качестве конструкционной и функциональной керамики [1]. Наиболее высокие механические характеристики имеет керамика в системе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  на основе тетрагональной модификации диоксида циркония ( $t$ - $ZrO_2$ ), которая в соответствии с диаграммой состояния при нормальном давлении существует в температурном диапазоне 1200–2370°C [2]. Легирование диоксида циркония 3–5 мол. %  $Y_2O_3$  позволяет сохранить высокотемпературную тетрагональную фазу в метастабильном состоянии до комнатной температуры [3]. Существенным недостатком данной керамики и композитов на ее основе является низкотемпературная деградация при температурах <300°C во влажной среде, которая происходит в результате самопроизвольного превращения  $t$ - $ZrO_2$  в моноклинную модификацию ( $m$ - $ZrO_2$ ), которое сопровождается увеличением объема материала и возникновением микротрещин на поверхности

керамики, что, в свою очередь, приводит к ухудшению механических свойств материала [4, 5].

На фазовую стабильность циркониевой керамики влияют следующие факторы. Размер зерна тетрагональной модификации диоксида циркония не должен превышать 100 нм. Температура спекания  $\leq 1400^\circ\text{C}$ , так как в противном случае наблюдается сегрегация иттрия к границам зерна, что приводит к дестабилизации тетрагональной фазы. Плотность спеченной керамики должна быть близка к теоретической (это затрудняет проникновение  $\text{OH}^-$ -групп в глубь зерна и делает керамику более устойчивой к фазовой деградации) [6, 7]. Из вышесказанного следует, что для получения стабильной к тетрагонально-моноклинному превращению керамики на основе  $ZrO_2$  необходимо найти компромисс между указанными факторами с помощью выбора условий синтеза и спекания керамики. В [8, 9] установлено, что прочность частично стабилизированного диоксида циркония и его устойчивость к воздействию влаги определяется степенью тетрагональности ( $c/a$ ) фазы  $t\text{-ZrO}_2$ , локализованной на поверхности керамического образца. Чем больше  $c/a$ , тем выше прочность и трещиностойкость керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$  во влажной среде.

Цель работы – синтез керамики состава  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$  с различной степенью тетрагональности и исследование влияния процесса низкотемпературной деградации на структуру и свойства данной керамики.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker, с монокроматическим  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением) использовали для определения структурных характеристик образцов (сингония, параметры элементарной ячейки и др.) и фазового состава порошков. Съемку проводили в интервале углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $60^\circ$  при комнатной температуре. Средний размер кристаллитов ( $d_k$ ) и зерен ( $d_z$ ) рассчитывали из уширения дифракционных максимумов по формуле Селякова–Шеррера  $d = \lambda / (2\beta \sin(\theta))$ , где  $d$  – размер кристаллита (или зерна);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – полуширина рентгеновского рефлекса;  $\theta$  – значение угла дифракции [10]. Величина погрешности при расчете  $d_k$  и  $d_z$  не превышала 3 нм. Идентификацию фаз осуществляли с помощью международной базы данных ICDD-2006. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитывали с помощью программы EVA-12.0.0.0, величина погрешности составляла  $\pm 0.0005 \text{ \AA}$ . Структуру порошков-прекурсоров и керамических образцов изучали методом электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 ( $U_{\text{уск}} = 75 \text{ кВ}$ ). Порошки перед просмотром фиксировали на опорной сетке с помощью коллоидной пленки. Просмотр спеченной керамики осуществляли стандартным методом целлулоидно-угольной реплики, которая позволяет получать информацию о структуре поверхности образца. Термическую обработку порошков и спрессованных компактов проводили в интервале температур  $100-1400^\circ\text{C}$  (сушильный шкаф SNOI, электрическая печь фирмы Nabertherm). Расчет геометрической плотности спеченных образцов проводили путем измерения их линейных размеров ( $\rho = m/V$ , где  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем образца,  $\text{см}^3$ ). Методом гидростатического взвешивания определяли открытую пористость керамических образцов (ГОСТ 2409-2014). Методом индентирования оценивали твердость по Виккерсу и трещиностойкость (тврдомер ПМТ-3М, ГОСТ Р 8.777-2011), в качестве индентора использовали алмазную четырехгранную пирамидку Виккерса. Устойчивость тетрагональной фазы диоксида циркония после низкотемпературной деградации определяли согласно требованиям ISO 13356-2008 [11, 12]. Объемную долю фазы  $m\text{-ZrO}_2$  ( $V_m$ ), образующуюся при гидротермальной обработке вычисляли по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов I

**Таблица 1.** Условия синтеза ксерогелей и характеристики порошков твердого раствора  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$ 

| Обозначение образца | Условия получения ксерогелей   | Размер агломератов, нм | Характеристики порошков после обжига при 700°C (1 ч) |                                  |                                |                                 |
|---------------------|--|------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                     |  |                        | сингония   | параметры элементарной ячейки, Å | степень тетрагональности (c/a) | средний размер кристаллитов, нм |
| ZY-1                | Совместное осаждение гидроксидов + замораживание осадка при -25°C (24 ч) | 100–200                | Тетрагональная                                       | a = 3.6076<br>c = 5.1498         | 1.4275                         | 9                               |
| ZY-2                | Совместное осаждение гидроксидов + обжиг при 150°C (1 ч)                 | 1500–1800              | Тетрагональная                                       | a = 5.1235<br>c = 5.2839         | 1.0314                         | 28                              |

(111) тетрагональной фазы и суммы интенсивностей I (111) + I (-111) моноклинной фазы при помощи формулы [13]:

$$Vm = [Im(111) + Im(-111)] / (Im(111) + Im(-111) + I(111)) \times 100\%.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез ксерогелей и порошков состава $ZrO_2-3$ мол. % $Y_2O_3$*

Синтез осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия. Метод позволяет достичь высокой степени гомогенности компонентов на ионно-молекулярном уровне и снизить температуру синтеза порошков по сравнению с технологиями, основанными на процессах твердофазного синтеза [14]. В качестве исходных реагентов использовали 0.1 М водные растворы солей  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , которые осаждали  $NH_4OH$  (~1 М). Технологические особенности данного метода, которые необходимо учитывать при синтезе порошков  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$ , подробно описаны в работах [15, 16]. Осадок из  $ZrO(OH)_2$  и  $Y(OH)_3$  был разделен на две части, одна часть выдержана в морозильной камере при -25°C (24 ч), другая часть термообработана при 150°C (1 ч); в дальнейшем будут использованы обозначения ксерогелей и порошков, приведенные в табл. 1.

По данным РФА, ксерогель ZY-1, полученный после обработки при -25°C (24 ч), представляет собой смесь рентгеноаморфного вещества и кристаллической фазы, в отличие от ксерогеля ZY-2, который является полностью рентгеноаморфным. Электронно-микроскопическое исследование (рис. 1а), позволяет констатировать, что замораживание осадка приводит к значительному уменьшению размеров агломерированных частиц в ксерогеле ZY-1 (приблизительно в 8–10 раз) по сравнению с ZY-2 (рис. 1в, табл. 1). Это можно объяснить тем, что при высушивании осадка на воздухе (150°C) происходит постепенное испарение воды из межчастичных пространств образующегося ксерогеля ZY-2, при этом силы капиллярного давления стягивают первичные частицы осадка, способствуя их агломерации, напротив при быстром замораживании действие капиллярных сил незначительно, поэтому первичные частицы осадка остаются более разориентированными, что препятствует их росту и образованию крупных агломератов [17], в результате чего при их дальнейшей термообработке процесс роста кристаллов в порошках замедляется [18]. Следует отметить, что в ксерогеле ZY-1 присутствуют закристаллизованные частицы, размер которых составляет ~10 нм (рис. 1б). Эти частицы можно классифицировать как зародыши псевдокубической фазы на основе  $ZrO_2$  [15]. В связи с этим можно предположить, что обработка ксерогеля



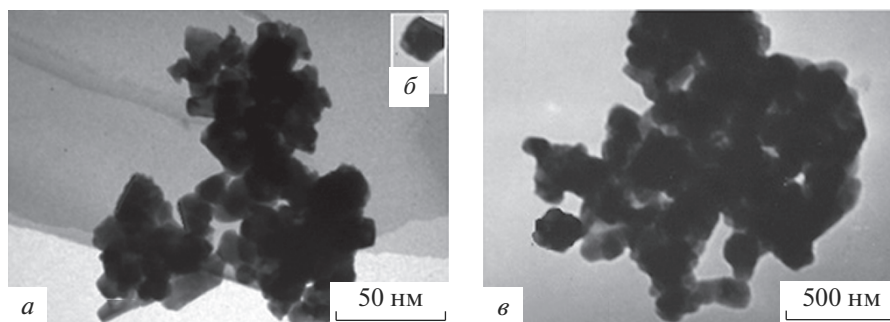


Рис. 1. Микрофотографии порошков прекурсоров ZY-1 (а, б) и ZY-2 (в).

способствует началу процесса кристаллизации порошка  $ZrO_2$ –3 мол. %  $Y_2O_3$ . Структура ксерогелей формируется в процессе синтеза и связана с состоянием гидратной оболочки. Изменяя условия синтеза можно регулировать дисперсность и формирование кристаллической фазы, аналогичные результаты получены авторами работы при варьировании pH-осаждения [19].

Термообработка ксерогелей при  $700^\circ\text{C}$  (1 ч) приводит к образованию однофазных порошков твердого раствора  $t$ - $ZrO_2$  (рис. 2а), со средним размером кристаллитов 10 нм (ZY-1) и 28 нм (ZY-2), на формирование тетрагональной фазы диоксида циркония указывает расщепление дифракционных максимумов в области  $2\theta = 35^\circ$ – $36^\circ$ ,  $50.5^\circ$ – $51.5^\circ$  и  $60^\circ$ – $61.5^\circ$ . Повышение температуры обжига до  $1300^\circ\text{C}$  (1 ч) не изменяет кристаллической структуры порошков ZY-1 и ZY-2, при этом средний размер кристаллитов фазы  $t$ - $ZrO_2$  увеличивается до 55 и 80 нм соответственно.

#### Получение и исследование физико-химических свойств керамических образцов состава $ZrO_2$ –3 мол. % $Y_2O_3$

По данным РФА рассчитана главная характеристика фазы  $t$ - $ZrO_2$ , а именно отношение параметра решетки  $c$  к параметру  $a$ , т.е. степень тетрагональности элементарной ячейки  $c/a$  (табл. 1). Можно предположить, что высокое значение величины  $c/a$  в порошке ZY-1 по сравнению с порошком ZY-2 связано с технологическими особенностями синтеза. Удаление большей части воды в виде  $OH^-$ -групп при замораживании осадка способствует образованию дополнительных вакансий кислорода и специфической перестройке кислородной подрешетки диоксида циркония, при которой одна половина атомов кислорода значительно смещается относительно другой, что приводит к существенному удлинению параметра элементарной ячейки  $c$  в направлении смещения атомов кислорода (явление дисторсии [20]) и росту величины  $c/a$ .

Компактирование синтезированных порошков  $t$ - $ZrO_2$  осуществляли по технологии одноосного прессования. Образцы в форме дисков с размерами  $15 \times 5$  мм были получены в пресс-форме с подвижными матрицей и верхним пуансоном на гидравлическом прессе ПГР-400 при давлении 150 МПа. Давление прессования выбрано с учетом данных, приведенных в работе [21], где отмечается, что при 150 МПа можно избежать интенсивной пластической деформации порошков на основе  $ZrO_2$  и достичь наиболее узкого распределения зерен по размерам в спеченной керамике. Спрессованные образцы обжигали в печи при температурах 1300 и  $1400^\circ\text{C}$  (изотермическая выдержка 2 ч). После обжига образцы сразу вынимали из печи, поскольку закалка способствует получению образцов с более высокой плотностью. Это связано с обжимающим воз-

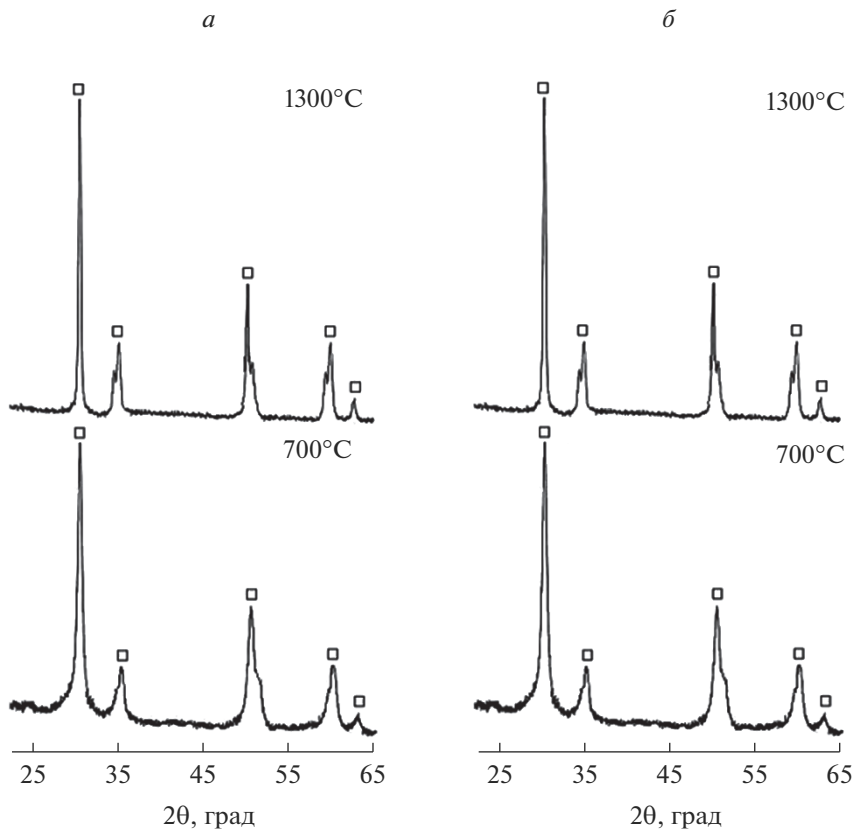
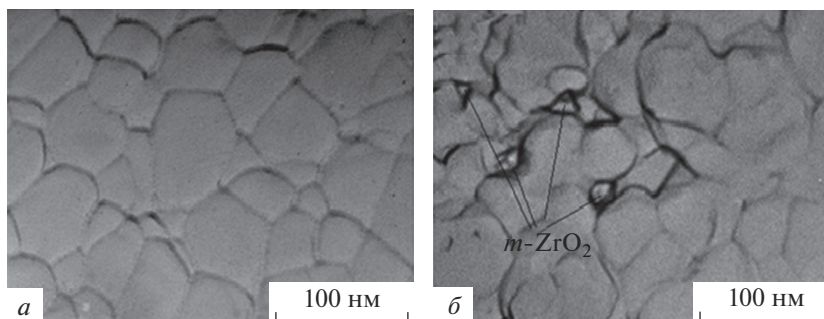


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ZY-1 (а) и ZY-2 (б) после термообработки при 700 и 1300°C. Обозначение:  $\square$  –  $t$ -ZrO<sub>2</sub>.

действием наружных слоев материала, которое возникает при быстром охлаждении [22]. Установлено, что при температуре 1300°C керамика ZY-1 спекается лучше, ее открытая пористость не превышала 1%, керамика ZY-2 при этой же температуре имела открытую пористость ~7.5%. По-видимому, это связано с тем, что ксерогель после замораживания при -25°C является менее агломерированным и имеет большую дисперсность (табл. 1). Именно размерные характеристики агломератов в большинстве случаев являются критерием спекаемости порошков на основе ZrO<sub>2</sub> [23]. Для уменьшения открытой пористости образцы ZY-2 спекали при 1400°C. После спекания различия в фазовом составе полученных образцов ZY-1 (1300°C) и ZY-2 (1400°C) не зафиксированы, они однофазны и обладают тетрагональной кристаллической структурой:  $c/a$  (ZY-1) = 1.4337,  $c/a$  (ZY-2) = 1.0425. На рис. 3а, 4а представлены микрофотографии спеченной керамики состава ZrO<sub>2</sub>-3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной степенью тетрагональности, средний размер зерен составляет 65 нм для керамики ZY-1 и 95 нм для керамики ZY-2. Микроструктуру образца ZY-1 можно охарактеризовать как плотную упаковку из хорошо сформированных зерен фазы  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (открытая пористость ~1%), тогда как в образце ZY-2 наблюдаются небольшие межзеренные поры каналообразной формы, открытая пористость данного образца ~3.5%. В табл. 2 приведены физико-химические свойства спеченной керамики состава ZrO<sub>2</sub>-3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,



**Рис. 3.** Микрофотографии объемной части образца ZY-1 после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  (а) и после гидротермальной обработки в течение 25 ч (б).

керамика ZY-1 с меньшим размером зерна и большей степенью тетрагональности (1.4337) обладает более высокими значениями твердости по Виккерсу и трещиностойкости. Можно предположить, что высокое значение  $c/a$  в твердом растворе  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$  сдерживает фазовое превращение  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  и выделение моноклинной фазы диоксида циркония, которая отрицательно влияет на механические свойства керамики [24].

Эксперименты по низкотемпературной деградации спеченных образцов ZY-1 и ZY-2, отполированных алмазной пастой (до 1 мкм), проводили в гидротермальном реакторе с небольшим количеством дистиллированной воды при температуре  $134 \pm 2^\circ\text{C}$  и давлении насыщенных водяных паров  $\sim 2$  атм. со временем выдержки 5, 10, 15, 20, 25 и 30 ч. Один час выдержки при этих условиях, согласно данным [25], соответствует 3–4 годам старения в естественных условиях. После гидротермальной обработки в течение каждого временного интервала образцы ZY-1 и ZY-2 проверяли на содержание моноклинной фазы  $ZrO_2$  как на поверхности, так и в объемной части. Согласно [11], количество  $m-ZrO_2$  в тетрагональном твердом растворе состава  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$  не должно превышать 25%, чтобы избежать разрушения керамики. Установлено, что в объемной части образцов ZY-1 и ZY-2 при низкотемпературной деградации сохраняется кристаллическая структура, соответствующая фазе  $t-ZrO_2$ , а в поверхностных слоях протекает фазовое превращение  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  (рис. 5, 6).

**Таблица 2.** Физико-химические свойства спеченной керамики  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$

| Свойство   | ZY-1                         | ZY-2                         |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Температура спекания керамики, $^\circ\text{C}$      | 1300                         | 1400                         |
| Сингония   | Тетрагональная               | Тетрагональная               |
| Параметры элементарной ячейки, $\text{Å}$            | $a = 3.6025$<br>$c = 5.1650$ | $a = 5.4778$<br>$c = 5.3467$ |
| Степень тетрагональности, $c/a$                      | 1.4337                       | 1.0245                       |
| Средний размер зерна, нм                             | 65                           | 95                           |
| Плотность, $\text{г/см}^3$                           | 5.95                         | 5.81                         |
| Открытая пористость керамики, %                      | 1                            | 3.5                          |
| Твердость по Виккерсу ( $H_v$ ), ГПа                 | 14                           | 12                           |
| Трещиностойкость ( $K_{Ic}$ ), МПа $\text{м}^{-1/2}$ | 11                           | 8                            |

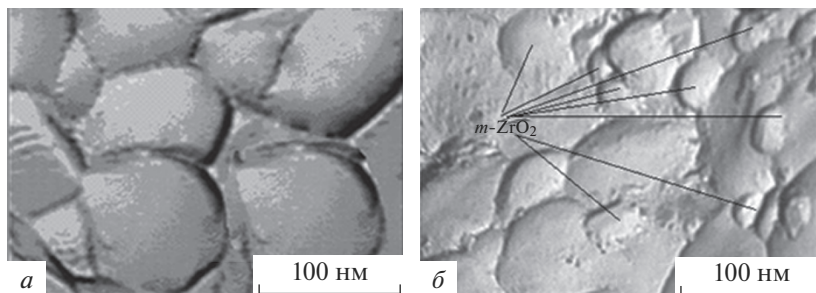
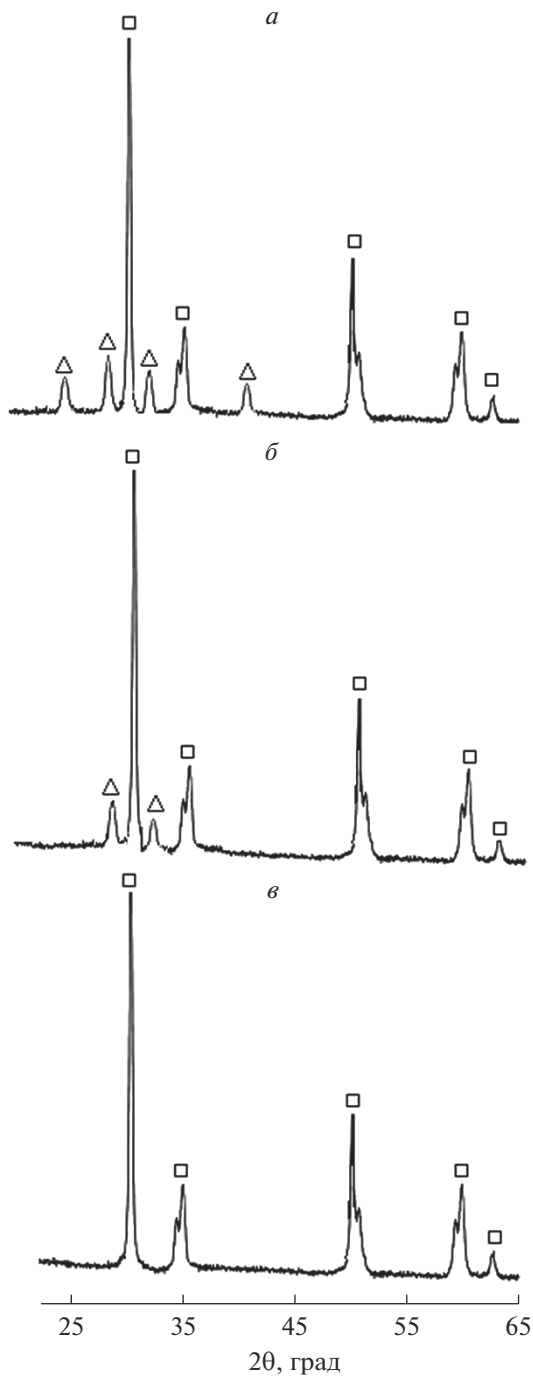


Рис. 4. Микрофотографии объемной части образца ZY-2 после спекания при 1400°C (а) и после гидротермальной обработки в течение 25 ч (б).

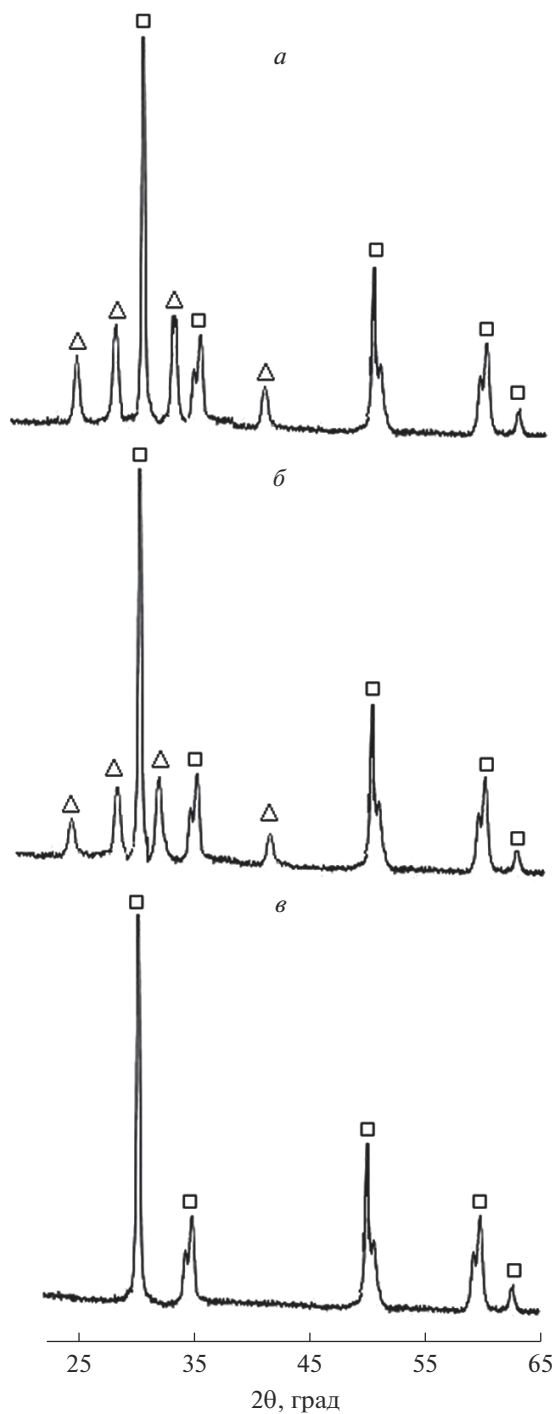
На основании данных РФА рассчитано количество фазы  $m\text{-ZrO}_2$  в поверхностном слое для образцов ZY-1 и ZY-2 при каждой выдержке в гидротермальных условиях (рис. 7). Выявлено, что в диапазоне от 0 до 15 ч характер увеличения количества моноклинной фазы в составе твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$  носит некоторый пропорциональный характер как для образца ZY-1, так и для образца ZY-2, что свидетельствует о некоторой постоянной скорости деградации в исследуемых образцах. В течение последующих 15 ч количество образовавшейся фазы  $m\text{-ZrO}_2$  увеличивается незначительно, что позволяет предположить, что низкотемпературная деградация протекает более активно в первой половине временного интервала гидротермальной обработки.

Механизм низкотемпературной деградации образцов ZY-1 и ZY-2 можно представить следующим образом. Во влажной атмосфере происходит заполнение кислородных вакансий, присутствующих в поверхностном слое твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$ , гидроксил-ионами, что вызывает изменение локальной атомной конфигурации иона  $\text{Zr}^{4+}$  и уменьшение разницы свободной химической энергии тетрагональной и моноклинной фаз. Результатом данного процесса являются внутренние растягивающие напряжения, величина которых достигает 300–500 МПа, что приводит к дестабилизации фазы  $t\text{-ZrO}_2$  на поверхности образцов и ее превращению в фазу  $m\text{-ZrO}_2$  [26]. Объемное расширение, сопровождающее  $t \rightarrow m$  трансформацию, является причиной растрескивания зерен поверхностного слоя вдоль границ, образовавшиеся трещины облегчают дальнейшее проникновение паров воды в глубь материала, последнему способствуют растягивающие напряжения в приповерхностном слое [27]. При этом деструктивное действие влаги в большей степени проявляется на образце ZY-2 (рис. 7), следовательно, образец ZY-1 проявляет большее сопротивление к процессу низкотемпературной деградации.

По результатам электронной микроскопии определено, что в процессе гидротермальной обработки происходит увеличение среднего размера зерна фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в поверхностном слое – до 75 нм (ZY-1) и до 115 нм (ZY-2) (рис. 3б, 4б), границы зерен в образце ZY-2 становятся более размытыми в отличие от образца ZY-1, где форма зерна имеет более четкую форму. Также в поверхностных слоях образцов подтверждается наличие фазы  $m\text{-ZrO}_2$ , размер зерен которой составляет <10 нм (ZY-1) и 15–30 нм (ZY-2). После гидротермальной обработки в течение 30 ч их механические характеристики образцов ( $H_v$  и  $K_{IC}$ ) уменьшаются незначительно (табл. 3). Это можно объяснить трансформационным упрочнением, происходящим в результате мартенситного фазового перехода  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ .



**Рис. 5.** Дифрактограммы образца ZY-1: объем образца после гидротермальной обработки (30 ч) (а), поверхность образца после гидротермальной обработки (30 ч) (б), образец после спекания при 1300°C (в). Обозначения:  $\square$  –  $t-ZrO_2$ ,  $\Delta$  –  $m-ZrO_2$ .



**Рис. 6.** Дифрактограммы образца ZY-2: объем образца после гидротермальной обработки (30 ч) (*a*), поверхность образца после гидротермальной обработки (30 ч) (*b*), образец после спекания при 1400°C (*v*). Обозначения:  $\square$  – *t*-ZrO<sub>2</sub>,  $\Delta$  – *m*-ZrO<sub>2</sub>

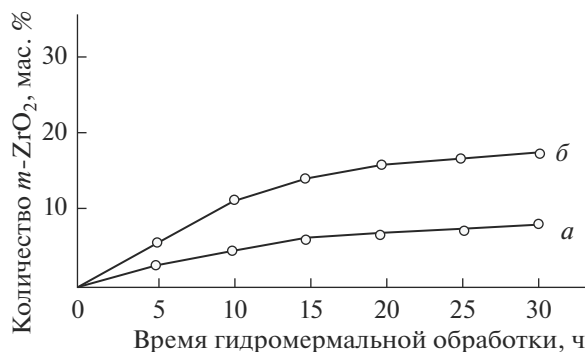


Рис. 7. Изменение содержания фазы  $m-ZrO_2$  в объеме и поверхностном слое образцов ZY-1 (a) и ZY-2 (б) в процессе гидротермальной обработки в течение 30 ч.

Таблица 3. Физико-химические свойства спеченной керамики  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$  после низкотемпературной деградации ( $140^\circ C$ , 30 ч)

| Свойство                                      | ZY-1                         | ZY-2                         |
|---|------------------------------|------------------------------|
| Сингония                                      | Тетрагональная + моноклинная | Тетрагональная + моноклинная |
| Средний размер зерна, нм                      | 75                           | 115                          |
| Открытая пористость керамики, %               | 3                            | 5.5                          |
| Твердость по Викерсу ( $H_V$ ), ГПа           | 14                           | 11                           |
| Трещиностойкость ( $K_{Ic}$ ), МПа $m^{-1/2}$ | 10.5                         | 7                            |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что керамика состава  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$ , при синтезе которой было использовано замораживание осадка гидроксидов циркония и иттрия, спекается при более низкой температуре ( $1300^\circ C$ ) до практически теоретической плотности, имеет степень тетрагональности 1.4337 и обладает более высокими механическими свойствами (твердость по Викерсу и трещиностойкость).

Выявлено, что степень развития низкотемпературной деградации керамических образцов ZY-1 и ZY-2 различается в зависимости от значений  $c/a$ , высокая степень тетрагональности керамики  $ZrO_2-3$  мол. %  $Y_2O_3$  позволяет снизить деградацию в гидротермальных условиях, сохранив при этом механические свойства без существенных изменений.

Количественно определено, что фазовое превращение  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  при низкотемпературной деградации происходит в поверхностном слое образцов, однако количественной оценки толщины слоя, претерпевшего превращение, в этом слое не проводилось.

Полученные результаты могут быть использованы для создания керамических материалов на основе  $ZrO_2$  с повышенной стабильностью к низкотемпературной фазовой деградации, а также для прогнозирования времени эксплуатации циркониевой керамики в гидротермальных условиях.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий” (№ гос. регистрации (ЦИТ и С): АААА-А19-119022290091-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
2. Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. Т. 6. № 1–2. С. 17–21.
3. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 119–132.
4. Lughl V., Sergo V. Low Temperature Degradation -Aging- of Zirconia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry // Dental Materials. 2010. V. 8. P. 807–820.
5. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 9. P. 1901–1920.
6. Eichler J., Rodel J., Ulrich E., Mark H. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 9. P. 2830–2836.
7. Hannink R.H., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 3. P. 461–487.
8. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Тимченко В.М. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 11. С. 1978–1880.
9. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. № 1. P. 1–32.
10. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
11. ISO 13356. Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) / ISO copyright office. 2015–09. P. 16.
12. Guo X. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 21. P. 3988–3994.
13. Togaya H., Yoshimura M. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction / J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 6. P. C. 119–121.
14. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980. 208 с.
15. Морозова Л.В., Калинина М.В., Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Хамова Т.В., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование мезопористых ксерогелей и нанопорошков метастабильного твердого раствора  $0.97ZrO_2$ - $0.03Y_2O_3$  для получения носителей катализаторов // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 385–394.
16. Morozova L.V., Kalinina M.V., Koval'ko N.Yu., Shilova O.A. Preparation of Zirconia-Based Nanoceramics with a High Degree of Tetragonality // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 3. P. 352–355.
17. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. М.: Академкнига, 2006. 325 с.
18. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5–8.
19. Иванова А.С., Федотов М.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М. Формирование высокодисперсных образцов на основе диоксида циркония // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 440–446.
20. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // Физика твердого тела. 2006. Т.48. № 2. С. 343–347.
21. Карбань О.В., Хасанов О.Л., Канунникова О.М. Микроструктура керамики  $ZrO_2$  // Журн. структурной химии. 2004. Т.45. Приложение. С.149–155.
22. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1995. № 5–6. С. 43–56.
23. Чухарев В.Ф., Студеникин Г.В., Мохонов Т.В., Лукашенко Г.В., Устюгов А.В., Крылова О.Е., Суворова Э.А., Гречко М.В., Ефремова И.Г. Особенности переработки нанопорошков YSZ и электропроводность керамики на их основе // Технология неорганических веществ и материалов. 2005. № 7. С.58–71.
24. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Tabachkova N.Y. Phase Composition, Structure and Mechanical Properties of PSZ (Partially Stabi-



- lized Zirconia) Crystals as a Function of Stabilizing Impurity Content // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 586. Suppl. 1. P. S231–S235.
25. *Gremillard L., Chevalier J., Epicier T.* Modeling the Aging Kinetics of Zirconia Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 3483–3489.
26. *Schubert H., Frey F.* Stability of Y-TZP During Hydrothermal Treatment: Neutron Experiments and Stability Considerations // J. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 9. P. 1597–1604.
27. *Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В.* Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе  $CaO$ – $ZrO_2$  к гидротермальным воздействиям // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39–45.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДИДОМ СЕРЕБРА**© 2021 г. А. С. Кузнецова<sup>1, 2, \*</sup>, Л. Э. Ермакова<sup>1</sup>, М. А. Гирсова<sup>2</sup>, Т. В. Антропова<sup>2</sup><sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия**\*e-mail: a\_kuznetsova95@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 19.02.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Проведено исследование структурных (объемная пористость, удельная поверхность, средний радиус пор) и электрокинетических характеристик силикатных и легированных иодидом серебра микропористых стекол, а также полученных из них кварцоподобных нанокompозитов. Проанализировано изменение структуры и поверхностных параметров стеклообразных материалов при введении иодида серебра в поровое пространство и высокотемпературной обработке исходного и легированного материала.

**Ключевые слова:** силикатное пористое стекло, нанокompозит, кварцоподобное, иодид серебра, электрокинетический потенциал

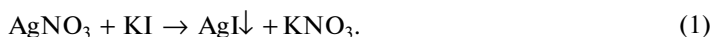
**DOI:** 10.31857/S0132665121040144

Интерес к наноструктурированным стеклообразным материалам, как пористым, так и монолитным, легированным металлами и соединениями металлов, определяется как высокой практической значимостью новых метаматериалов, так и необходимостью развития фундаментальных представлений о структуре границы раздела фаз наноматериала с мозаичной поверхностью—раствор электролита. Пропитка высококремнеземных пористых матриц солями различных металлов с последующей дополнительной обработкой (температурной, лазерной и др.) является в настоящее время наиболее распространенным методом получения как пористых нанокompозитов, так и кварцоподобных наноструктурированных материалов. Фоточувствительные стекла, легированные серебром, являются перспективными материалами для фотоники, лазерной техники, оптического приборостроения, солнечной энергетики [1–3]. Обработка фотохромных кварцоподобных, легированных галогенидами серебра, ультрафиолетовым лазерным облучением приводит к выделению квазиметаллических наночастиц серебра [4–6], что обеспечивает высокую разрешающую способность этих стекол и позволяет использовать их для фиксации и хранения изображения, регистрации объемных фазовых голограмм. Возрастающий интерес к стеклам, легированным серебром в наноразмерном состоянии, обусловлен возможностью их применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике [1, 7, 8] благодаря возникновению явления плазмонного резонанса при поглощении света наночастицами, заключенными в диэлектрическую матрицу. При контакте с биообъектами плазмонные эффекты значительно расширя-

ют возможности обнаружения, идентификации и диагностики биологических объектов [9]. Пористое кварцоидное стекло, импрегнированное галогенидом серебра, также может рассматриваться в качестве перспективного материала для создания плазмонных волноводов – функциональных элементов интегрально-оптических схем, которые могут быть пригодны для фокусирования, коллимирования и разветвления пучков лазерного излучения, для согласования световодов в волоконно-оптических линиях связи и телекоммуникациях и т.п. [10, 11].

Функциональные характеристики материалов, в процессе использования контактирующих с растворами электролитов, зависят от процессов, происходящих на границе раздела фаз. Исследования структурных и электрокинетических параметров, характеризующих состояние поверхности синтезируемых материалов в жидкой среде, необходимы для разработки методов направленного синтеза пористых стекол (ПС), легированных соединениями серебра, и кварцоидных материалов на их основе.

В качестве объектов исследования были выбраны так называемые микропористые (МИП) стекла (по классификации, предложенной С.П. Ждановым для ПС, полученных в результате выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол в растворах кислот [12], независимо от размеров пор). Образцы МИП ПС (в виде полированных дисков и пластин толщиной ~1 мм) были изготовлены из двухфазного стекла 8В-НТ состава (по синтезу, мол. %):  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  путем выщелачивания в водных 3 М растворах азотной или соляной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой и высушиванием при 120°C. Полученные МИП стекла использовали и для получения кварцоидного стекла (КС-8В-НТ) путем термообработки образцов при  $875 \pm 5^\circ\text{C}$ , и для получения нанокомпозитов. Легированные пористые образцы 8В-НТ МИП-Ag получали по методике [13]. Образцы 8В-НТ МИП пропитывали в течение суток в водном 0.6 М растворе  $\text{AgNO}_3$  (при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ ), а затем в течение 35–60 мин водным 0.6 М раствором KI ( $T = 50^\circ\text{C}$ ). Реакция, происходящая в поровом пространстве стекла:



После каждой пропитки образцы высушивали при 120°C. Для получения кварцоидного нанокомпозита, содержащего серебро (КС-Ag), пористый образец нагревали и спекали при  $T = 875 \pm 5^\circ\text{C}$ , в ходе чего происходило разложение солей ( $\text{AgI}$  при  $T > 560^\circ\text{C}$ ,  $\text{AgNO}_3$  при  $T > 300^\circ\text{C}$ ) с образованием металлического серебра.

Пористая структура МИП стекол различного состава была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Scanning Electron Microscope Zeiss Merlin). Для МИП образцов также были определены величины объемной пористости  $W$  (весовым методом [12], весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода  $\pm 1\text{--}2\%$ ), и величины удельной поверхности  $S_0$  пор (по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией, погрешность определения величин  $S_0$  не превышала  $1\text{--}1.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Найденные структурные характеристики были использованы для расчета средних радиусов пор  $r_{S_0}$ :

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}, \quad (2)$$

где  $\rho_S$  – плотность кремнеземного скелета.

Измерения электрофоретических подвижностей частиц ( $U_e$ ) были проведены на частицах пористых и монолитных материалов, полученных путем растирания образцов в агатовой ступке. Измерения проводили методом доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS Malvern при температуре 20°C в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами. Исследование электрокинетических характеристик прово-

**Таблица 1.** Структурные характеристики пористых стеклообразных материалов

| Обозначение материала | Параметры порового пространства                   |  |                                   |
|-----------------------|---|--|-----------------------------------|
|                       | пористость $W$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> | удельная поверхность пор $S_0$ , м <sup>2</sup> /г | средний радиус пор $r_{S_0}$ , нм |
| 8В-НТ МИП [16]        | 0.236   | 219  | 1.3                               |
| 8В-НТ МИП-Ag          | 0.245   | 145  | 2.0                               |

дили на фоне растворов  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией  $10^{-2}$  М в диапазоне рН от 1 до 7.5. Выбор электролита связан с тем, что нитрат натрия является индифферентным как для кремнеземной поверхности, так и для иодида серебра.

Величины электрокинетических потенциалов были рассчитаны по уравнению Смолуховского:

$$\xi^S = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} U_e, \quad (3)$$

где  $\eta$  – вязкость,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно.

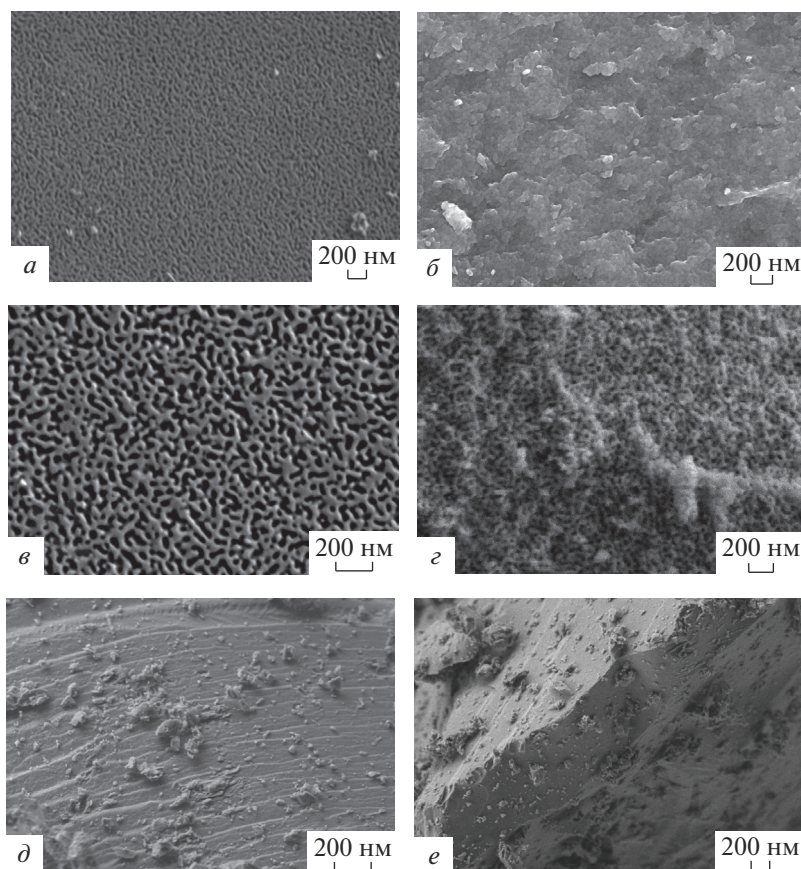
Отметим, что для исследованных МИП влияние собственной проводимости частиц и электроосмоса в порах на их электрофоретическую подвижность незначительно [14, 15], поэтому величины электрокинетических потенциалов пористых и монокристаллических материалов должны, в первую очередь, зависеть от химии поверхности и структуры поверхностного слоя.

Измерение рН суспензий проводили с помощью рН-метра Mettler Toledo Seven Multi S47-K (погрешность измерений не превышала 0.1 ед. рН). Растворы готовили с использованием химических реактивов марки “ос. ч.” или “х. ч.” с использованием деионизованной воды (установка для получения очищенной воды УВОИ-“М-Ф”, удельная электропроводность  $\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>).

Результаты исследования структурных параметров исходных и легированных МИП образцов приведены на рис. 1а–г и табл. 1. Видно, что характер СЭМ изображений как фронтальных – рис. 1а, в, так и скола пластинок – рис. 1б, г, после легирования иодистым серебром не претерпевает особых изменений и для обоих образцов наблюдается характерная для МИП стекол структура как поверхностного слоя стекла, так и объемной фазы. СЭМ изображения кварцоида КС-Ag (рис. 1д, е) свидетельствуют о полном схлопывании поровых каналов в процессе спекания, т.е. о получении монокристаллического стеклообразного материала.

Результаты, полученные методом СЭМ для пористых материалов, согласуются с данными прямыми измерениями. Из представленных в таблице результатов видно, что объемная пористость легированного иодистым серебром образца становится немного выше, чем у исходного стекла. Эти изменения лежат в пределах погрешности метода. Характер изменения объемной пористости после легирования соответствует действительности, и это подтверждается результатами определения удельной поверхности пор. Значительное уменьшение значения  $S_0$  и, соответственно, рост среднего радиуса пор для образца 8В-НТ МИП-Ag, по-видимому, связаны с тем, что нахождение МИП стекла в концентрированном растворе электролита привело к частичному вымыванию вторичного кремнезема из порового пространства стекла 8В-НТ МИП.

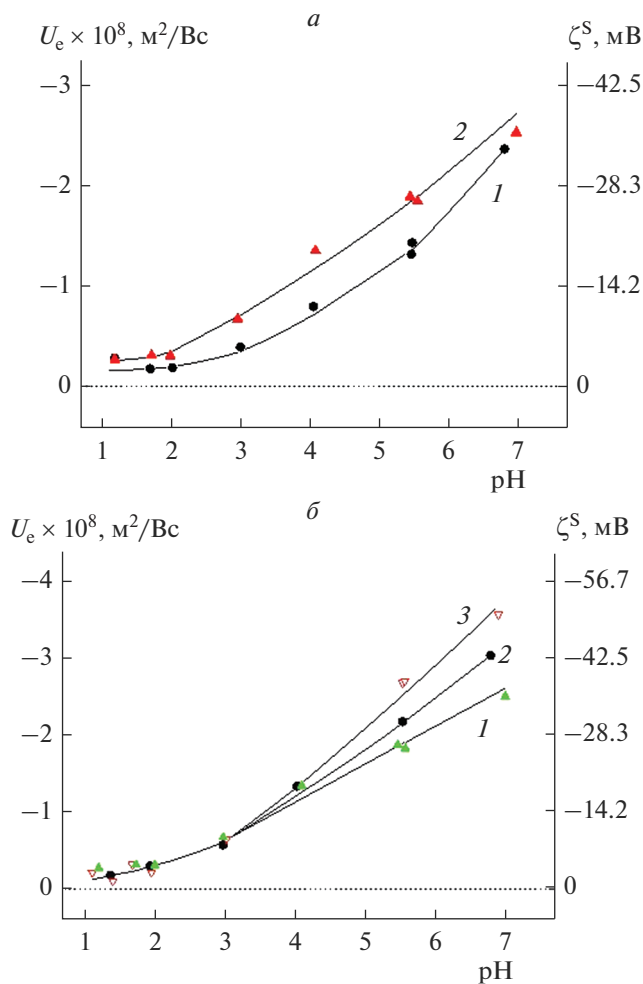
На рис. 2 приведены результаты измерения электрофоретической подвижности частиц и расчета электрокинетических потенциалов для исследованных стеклообразных материалов. На фоне индифферентного электролита в исследованной области рН величины электрокинетических потенциалов отрицательны для всех исследованных си-



**Рис. 1.** СЭМ изображения исследованных образцов 8В-НТ МИП (*a, б*), 8В-НТ МИП-Аг (*в, г*) и КС-Аг (*д, е*): поверхность (*a, в, д*), скол (*б, г, е*).

стем. Изоэлектрическая точка ( $\zeta^S = 0$ ) лежит в области  $\text{pH} < 1$ , что характерно для силикатных пористых стекол. Легирование микропористого стекла серебром приводит к увеличению абсолютных величин подвижностей частиц и электрокинетических потенциалов при  $\text{pH} = \text{const}$  (рис. 2*a*), что свидетельствует об изменении электроповерхностных характеристик частиц в процессе легирования.

Сопоставление электрокинетических характеристик пористого композита и кварцоидов показывает (рис. 2*б*), что величины электрокинетических потенциалов для всех исследованных образцов в кислой области  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \leq 3$ ) практически совпадают. При смещении в нейтральную область  $\text{pH}$  значения  $|\zeta^S|$  для обоих кварцоидов становятся больше, чем для легированного микропористого образца, причем соотношение величин электрокинетических потенциалов для исходного материала КС-8В-НТ и композитного кварцоида КС-Аг остается таким же, как и для нанопористых материалов. Увеличение значений  $|\zeta^S|$  при переходе от пористого стекла к кварцоиду (при одном и том же химическом составе) может быть связано с изменением структуры двойного электрического слоя при высокотемпературной обработке, которая вызывает приближение границы скольжения к поверхности за счет спекания вторичного кремнезема, находившегося в поровом пространстве.



**Рис. 2.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от pH на фоне  $10^{-2}$  М раствора  $\text{NaNO}_3$ : 1 – 8В-НТ МИП, 2 – МИП-Аг (а), 1 – МИП-Аг, 2 – КС-8В-НТ, 3 – КС-Аг (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00544а). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Криогенный отдел”.

Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят за помощь сотрудников лаборатории физической химии стекла ИХС РАН И.Н. Анфимову и Л.Н. Куриленко.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства гибридных “плазмон-экситонных” наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1215–1219.
2. Bellec M., Royon A., Bousquet B., Bourhis K., Treguer M., Cardinal T., Richardson M., Canioni L. Beat the Diffraction Limit in 3D Direct Laser Writing in Photosensitive Glass // Optics Express. 2009. V. 17. № 12. P. 10304–10318.
3. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // J. Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.
4. Востоков А.В., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Нащекин А.В., Соколов Р.В., Усов О.А., Цехомский В.А. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 58–63.
5. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and Spectral Properties of the Photochromic Quartz-Like Glasses Activated By Silver Halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
6. Girsova M.A., Golovina G.F., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Antropova T.V. Infrared Studies and Spectral Properties of Photochromic High Silica Glasses // Optica Applicata. 2014. V. 44. № 2. P. 337–344.
7. Roh S., Chung T., Lee B. Overview of the Characteristics of Micro- and Nano Structured Surface Plasmon Resonance Sensors // Sensors. 2011. V. 11. № 2. P. 1565–1588.
8. Inacio P.L., Barreto B.J., Horowitz F., Correia R.R.B., Pereira M.B. Silver Migration at the Surface of Ion-Exchange Waveguides: a Plasmonic Template // Optical Materials Express. 2013. V. 3. № 3. P. 390–399.
9. Сотников Д.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса // Успехи биологической химии. 2015. Т. 55. С. 391–420.
10. Berini P. Bulk and Surface Sensitivities of Surface Plasmon Waveguides // New J. Physics. 2008. V. 10. P. 105010.
11. Pannipitiya A., Rukhlenko I.D., Premaratne M., Hattori H.T., Agrawa G.P. Improved Transmission Model for Metal-Dielectric-Metal Plasmonic Waveguides with Stub Structure // Optics Express. 2010. V. 18. № 6. P. 6191–6204.
12. Жданов С.П. Пористые стекла и их структура. // Wiss.Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd 36. H 5/6. S. 817–830.
13. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Влияние режима термообработки на элементный состав и спектральные свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, легированных AgI и ионами  $\text{Er}^{3+}$  // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 574–584.
14. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl. II. Поверхностный заряд и электрокинетический потенциал пористых стекол // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 306–316.
15. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах  $\text{KNO}_3$ . 2. Электроповерхностные характеристики частиц пористого стекла // Коллоидный журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 302–310.
16. Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н. Структурные характеристики и электропроводность пористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, лантана и железа(III). // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 3. С. 310–323.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА  
РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ© 2021 г. Ю. А. Аликина<sup>1</sup>, \*, Т. В. Хамова<sup>1</sup>, О. Ю. Голубева<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: morozowa\_u\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 05.02.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Впервые исследована зависимость дзета-потенциала поверхности от pH среды синтезированных в гидротермальных условиях гидросиликатов подгруппы каолинита ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) со сферической, губчатой и пластинчатой морфологиями частиц. Показано, что все синтезированные образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного (в щелочной и нейтральной средах) на положительный (в кислой среде), при этом наиболее ярко эффект проявляется в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией, для которых  $\zeta$ -потенциал поверхности изменяется от  $-39.9$  до  $13.5$  мВ в диапазоне значений pH от 10 до 2 соответственно.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, дзета-потенциал, гидротермальный синтез, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, наногубки

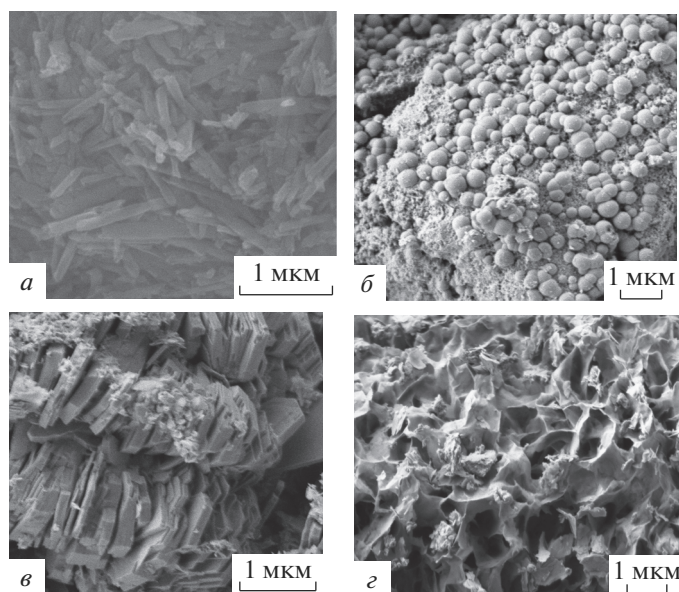
DOI: 10.31857/S0132665121040028

Гидросиликаты группы каолинита относятся к слоистым силикатам, характеризующимся двухэтажным строением, содержащим слои, сформированные октаэдрическими и тетраэдрическими сетками. Минералы группы каолинита интересны тем, что могут формировать различные морфологии. Известно, что галлуазит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) может образовывать до 10 различных морфологий – трубки, сферы, волокна, цилиндры и др. [1, 2]. Для каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  наиболее характерна пластинчатая морфология, в некоторых случаях возможно образование сферических частиц [3]. Эти минералы, имея одинаковый химический состав, могут значительно отличаться по свойствам. Природные минералы представляют собой смесь частиц различной морфологии, что приводит к затруднениям, связанным с изучением свойств алюмосиликатов с определенной морфологией частиц.

В условиях направленного гидротермального синтеза были получены алюмосиликаты со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологиями частиц (рис. 1) [4]. Исследования сорбционной способности образцов по отношению к катионным и анионным красителям показали ее зависимость от морфологии образцов [5]. Исследование особенностей изменения  $\zeta$ -потенциала поверхности образцов с различной морфологией представляет как научный, так и практический интерес с целью изучения корреляции сорбционной емкости образцов со свойствами их поверхности.

Данная работа является продолжением исследования свойств полученных ранее алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии в гидротермальных усло-





**Рис. 1.** Микрофотографии: природный нанотрубчатый галлузит (*а*), синтетический алюмосиликат со сферической морфологией частиц (*б*), синтетический алюмосиликат с пластинчатой морфологией частиц (*в*), синтетический алюмосиликат с губчатой морфологией частиц (*г*).

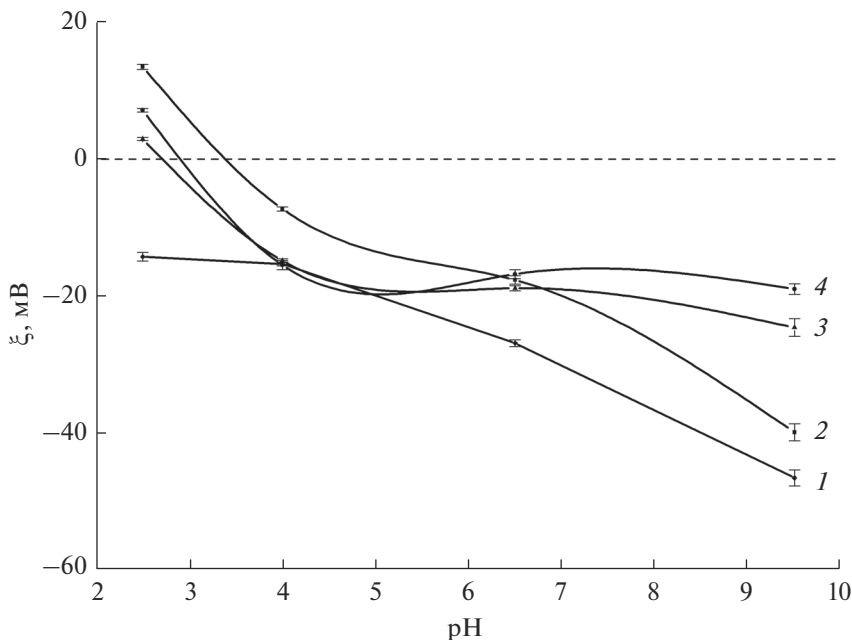
виях [4]. Определение  $\zeta$ -потенциала дает возможность оценить сорбционное поведение сорбентов по отношению к адсорбатам различной природы.

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

$\zeta$ -потенциал образцов определяли с использованием анализатора размеров частиц и  $\zeta$ -потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Предварительно готовили суспензию, диспергируя 50 мг образца в 20 мл деионизированной воды. Полученную суспензию подвергли ультразвуковой обработке низкой мощности (50 Вт) в течение 2 мин на ультразвуковом процессоре UP50H. Для приготовления суспензии использовали деионизированную воду, полученную из дистиллированной воды при помощи установки “Водолей” (НПП Химэлектроника), с удельной проводимостью не более 0.2 мк См/см.

Значения pH среды варьировали в диапазоне от 2 до 10, используя растворы HCl (“х. ч.”) и NaOH (50% водный раствор). Величину pH измеряли при помощи цифрового pH-метра МЕГЕОН РН 17206, точность измерений составляет  $\pm 0.1$  pH.

На рис. 2 приведены результаты исследования зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии, и их сравнение с образцом природного галлузита с нанотрубчатой морфологией. Синтезированные образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного на положительный по мере уменьшения значений pH среды от 10 до 2. Наиболее ярко данный эффект представлен в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц ( $\zeta$ -потенциал меняется от  $-39.97$  до  $13.52$  мВ). Природные нанотрубки галлузита имеют отрицательный



**Рис. 2.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH среды для алюмосиликатов: 1 – природный нанотрубчатый галлуазит, 2 – синтетический алюмосиликат с губчатой морфологией частиц, 3 – синтетический алюмосиликат с пластинчатой морфологией частиц, 4 – синтетический алюмосиликат со сферической морфологией частиц.

заряд поверхности на всем исследованном диапазоне pH, при этом отрицательный  $\zeta$ -потенциал поверхности в щелочной среде у образцов нанотрубок в два раза превышает отрицательный  $\zeta$ -потенциал поверхности образцов со сферической и пластинчатой морфологиями. Это свидетельствует о высоком сорбционном потенциале частиц с данной морфологией в отношении положительно заряженных ионов в водных растворах с нейтральными и щелочными значениями pH.

Образцы с наногубчатой морфологией характеризуются значительными отрицательными значениями  $\zeta$ -потенциала поверхности в щелочной среде ( $-40$  мВ при pH 10) и высокими положительными его значениями в средах с низкими значениями pH (12 мВ при pH 2). Такое поведение  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц с данной морфологией позволяет сделать вывод о значительных перспективах использования частиц алюмосиликатов с наногубчатой морфологией в качестве универсальных сорбентов разно-заряженных ионов, и в качестве матриц лекарственных препаратов, существующих в водных растворах в форме анионов, и которые большинство алюмосиликатов, обычно имеющих отрицательный заряд поверхности [6–8], сорбируют не эффективно.

Приведенные результаты показывают перспективность применения синтетических алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц в качестве сорбентов разно-заряженных ионов и лекарственных веществ.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng Y., Thill A., Bergaya F. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite. Amsterdam: Elsevier, 2016. 778 p.

2. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. Halloysite clay minerals – a review // *Clay Minerals*. 2005. V. 40(04). P. 383–426.
3. Lázaro B.B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance // *Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Nat. Zaragoza*. 2015. P. 7–38.
4. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 199. 105879.
5. Аликина Ю.А., Калашникова Т.А., Голубева О.Ю. Сорбционная способность синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии // *Физ. и хим. стекла*. 2021. Т. 47. № 1. С. 1–10.
6. Chorom M., Rengasamy P. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type // *European Journal of Soil Science*. 1995. V. 46. P. 657–665.
7. Au P., Leong Y. Surface chemistry and rheology of slurries of kaolinite and montmorillonite from different sources // *KONA Powder and Particle J.* 2016. № 33. P. 17–32.
8. Liu X., Mäki-Arvela P., Aho A., Vajglova Z., Gun'ko V.M., Heinmaa I., Kumar N., Eränen K., Salmi T., Murzin D.Y. Zeta Potential of Beta Zeolites: Influence of Structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration // *Molecules*. 2018. V. 23. P. 946–960.
9. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E.Yu., Ugolkov V.L. Peculiarities of the 5-fluorouracil adsorption on porous aluminosilicates with different morphologies // *Applied Clay Science*. 2020. V. 184. 105401.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОЙ МАТРИЦЫ НА СТЕПЕНЬ  
УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА© 2021 г. Г. В. Козлов<sup>1</sup>, И. В. Долбин<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, 360004 Россия

\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Исследовано влияние жесткости полимерной матрицы на степень усиления нанокompозитов для нанокompозитов полимер/органоглина. Показано, что модуль упругости и структура нанонаполнителя в полимерной матрице являются функцией только модуля упругости матричного полимера и могут быть как выше, так и ниже номинальной величины этого параметра. В случае эластомерной матрицы структура нанонаполнителя имеет постоянную фрактальную размерность. Предложенная методика может быть использована для прогнозирования степени усиления нанокompозитов с любым типом нанонаполнителя.

**Ключевые слова:** нанокompозит, органоглина, модуль упругости, структура, фрактальная концепция, правило смесей

**DOI:** 10.31857/S0132665121040120

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно влияние жесткости полимерной матрицы, характеризующей ее модулем упругости  $E_M$ , на степень усиления нанокompозитов. В наиболее простой форме этот фактор учитывается правилом смесей [1]:

$$E_H = E_M (1 - \varphi_H) + E_{\text{нан}} \varphi_H, \quad (1)$$

где  $E_H$  и  $E_{\text{нан}}$  – модули упругости нанокompозита и нанонаполнителя, соответственно,  $\varphi_H$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Разделив обе части соотношения (1) на величину  $E_M$  при условии малых  $\varphi_H$  ( $\varphi_H \ll 1$ ), получим следующую аппроксимацию:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + \frac{E_{\text{нан}}}{E_M} \varphi_H, \quad (2)$$

где отношение  $E_H/E_M$  принято называть степенью усиления нанокompозита [2].

Из уравнения (2) следует, что при условии постоянных величин  $E_{\text{нан}}$  и  $\varphi_H$  повышение  $E_M$  приводит к снижению степени усиления  $E_H/E_M$  нанокompозита.

Этот аспект имеет важное практическое следствие. Как известно [2], при прочих равных условиях нанокompозиты с эластомерной матрицей имеют более высокие значения степени усиления по сравнению с имеющими стеклообразную матрицу и это обстоятельство авторы [2] объяснили более высоким относительным модулем упругости  $E_{\text{нан}}/E_M$  для первого из указанных типов нанокompозитов.

Исследования влияния кривизны углеродных нанотрубок на модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов выявили аномально низкие значения величины  $E_{\text{нан}}$  без учета жесткости окружающей нанотрубки полимерной матрицы [3].

В работах [4, 5] исследована степень усиления двух серий нанокompозитов полимер/органоглина – полиимид/ $\text{Na}^+$ -монтмориллонит (ПИ/ММТ) и поликарбонат/ $\text{Na}^+$ -монтмориллонит (ПК/ММТ), которые примерно в одинаковом интервале содержания нанонаполнителя имели сильно различающиеся значения степени усиления  $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} - 1.62-3.40$  и  $1.20-1.54$  соответственно. Важно отметить и существенно различные величины  $E_{\text{м}}$  для указанных матричных полимеров:  $E_{\text{м}} = 3.9$  ГПа для ПИ [4] и  $E_{\text{м}} = 1.4$  ГПа для ПК [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния жесткости матричного полимера (ПИ и ПК) на степень усиления указанных нанокompозитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нанонаполнителя использован  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит (ММТ) со средним размером частиц 50 нм. Органически модифицированный ММТ получен реакцией обмена ионов в воде с использованием 1-гексадециламина (ОМ-16С). Нанокompозиты на основе полиимида (ПИ), наполненные органоглиной, (ПИ/ММТ-ОМ-16С), получены *in situ* полимеризацией [4]. Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах составляло 1–3 мас. %.

Механические характеристики нанокompозитов получены с использованием универсального прибора Instron-4465 при температуре 293 К и скорости деформации  $\sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Образцы в форме двухсторонней лопатки приготовлены из пленок толщиной 0.1 мм и имели базовую длину 75 мм и ширину 4 мм [4].

Для второй серии нанокompозитов полимер/органоглина в качестве матричного полимера использован поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) промышленного производства марки Iupilon S3000, имеющий средневесовую массу  $2.37 \times 10^4$ . В качестве нанонаполнителя использован  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит (ММТ), обработанный реакцией обмена катионов с применением бис(2-гидрокси-этил)метиламмония. Нанокompозиты ПК/ММТ содержали 1.6–4.7 мас. % органоглины [5].

Указанные нанокompозиты получены смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере Нааке при температуре 533 К и скорости вращения шнека 280 об./мин [5].

Образцы для испытаний на растяжение получены инъекционным литьем при температуре 553 К и давлении 75 МПа. Механические испытания выполнены на приборе Instron модели 1137 при температуре 293 К и скорости деформации  $3.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Погрешность измерения модуля упругости составляла 4% [5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] были предложены два соотношения, определяющих взаимосвязь модулей упругости нанонаполнителя  $E_{\text{нан}}$  и матричного полимера  $E_{\text{м}}$  для любого типа нанонаполнителей. В случае стеклообразных полимеров это соотношение имеет вид

$$E_{\text{нан}} = 22E_{\text{м}}^2, \quad (3)$$

а в случае эластомерных

$$E_{\text{нан}} = 49.2E_{\text{м}}. \quad (4)$$

Отметим два важных аспекта указанных соотношений. Во-первых, они демонстрируют, что номинальная величина модуля упругости нанонаполнителя не влияет на

эффективную (реальную) величину этого параметра, которая определяется только жесткостью окружающей нанонаполнитель полимерной матрицы. Во-вторых, функциональная форма зависимостей  $E_{\text{нан}}(E_M)$  различна для стеклообразных и эластомерных матричных полимеров. В случае рассматриваемых стеклообразных матричных полимеров согласно уравнению (3) величина  $E_{\text{нан}}$  для ПИ равна 335 ГПа, а для ПК – 43 ГПа, т.е. показатели для одного и того же нанонаполнителя (органоглины) отличаются почти на порядок. Далее для оценки степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов можно использовать правило смесей в его простейшем виде, а именно уравнение (1). Величина  $\varphi_n$  была определена согласно формуле

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_n$  – его плотность, принятая для органоглины равной  $1600 \text{ кг/м}^3$  [6].

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных указанным способом и полученных экспериментально зависимостей степени усиления  $E_n/E_M$  от объемного содержания органоглины  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПИ/ММТ и ПК/ММТ. Из рисунка видно, что данные, полученные экспериментально и путем теоретических расчетов, имеют высокую степень соответствия теоретических расчетов и экспериментальных фактов – их среднее расхождение составляет  $\sim 12\%$ , что позволяет сделать три следующих вывода. Во-первых, наблюдаемое экспериментально большое различие степени усиления для нанокомпозитов ПИ/ММТ и ПК/ММТ обусловлено исключительно различием жесткости матричного полимера (примерно в трехкратном размере). Во-вторых, повышение величины  $E_M$  приводит к росту степени усиления, а не к ее снижению, как предполагает уравнение (2). Это расхождение обусловлено принятым в указанном уравнении условием  $E_{\text{нан}} = \text{const}$ , что, как следует из приведенных выше оценок, некорректно. В третьих, сочетание уравнений (1) и (3) может быть использовано для прогнозирования как степени усиления  $E_n/E_M$ , так и модуля упругости нанокомпозита  $E_n$  для произвольных матричных полимеров и степени наполнения. Важно отметить, что предложенная выше методика корректна для любого типа нанонаполнителя (дисперсного, углеродных нанотрубок, органоглины, графена и т.п. или, другими словами, для 0D-, 1D- и 2D-нанонаполнителей) [6]. Кроме того, полученная для нанокомпозитов ПИ/ММТ величина  $E_{\text{нан}}$  существенно выше номинального значения модуля упругости монтмориллонита  $E_{\text{ММТ}}$  ( $E_{\text{ММТ}} \approx 200 \text{ ГПа}$  [7]), а для ПК/ММТ – существенно ниже.

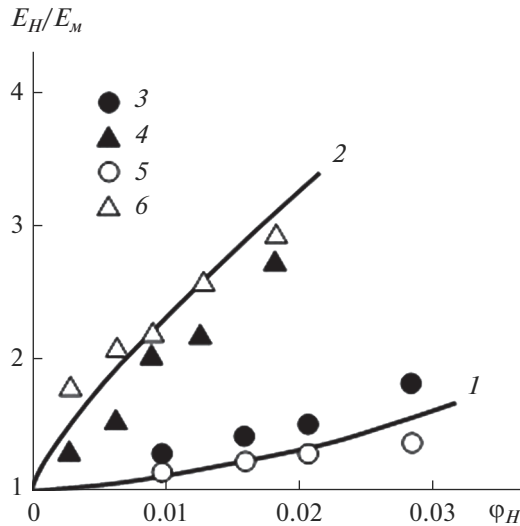
Существует еще один способ продемонстрировать влияние модуля упругости матричного полимера на степень усиления нанокомпозита, а именно, фрактальная модель усиления нанокомпозитов [8]. Эта модель базируется на концепции работы [9] и предполагает, что свойства нанокомпозитов определяет структура нанонаполнителя (точнее, агрегатов исходных частиц нанонаполнителя) в полимерной матрице, которую наиболее точно можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью  $D_f$ . Авторы [10] предложили уравнение для определения модуля упругости нанонаполнителя  $E_{\text{нан}}$ :

$$E_{\text{нан}} = 17D_f^2 E_M. \quad (6)$$

Сочетание уравнений (3) и (6) позволяет получить формулу для оценки размерности  $D_f$

$$D_f = (1.29E_M)^{1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) предполагает зависимость структуры нанонаполнителя от жесткости матричного полимера – чем больше  $E_M$ , тем выше  $D_f$  и, следовательно, больше степень усиления нанокомпозита согласно основному уравнению фрактальной концепции



**Рис. 1.** Сравнение полученных экспериментально (1, 2), рассчитанных согласно уравнению (1) (3, 4) и уравнению (8) (5, 6) зависимостей степени усиления  $E_H/E_M$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\phi_H$  для нанокompозитов ПК/ММТ (1, 3, 5) и ПИ/ММТ (2, 4, 6).

усиления этих наноматериалов [8]. Поскольку для нанокompозитов всегда выполняется условие  $\phi_H < 1.0$ , то

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\phi_H)^{1/D_f}. \quad (8)$$

На рисунке приведены в сравнении полученные экспериментально и рассчитанные согласно фрактальной концепции усиления (уравнения (7) и (8)) зависимости степени усиления  $E_H/E_M$  от объемного содержания органоглины  $\phi_H$  для рассматриваемых нанокompозитов. Как и ранее, получена высокая степень соответствия теоретических расчетов и экспериментальных данных при среднем расхождении  $\sim 12\%$ , что вполне достаточно для целей предварительного прогнозирования этого параметра.

Необходимо отметить, что в случае полимерных нанокompозитов с эластомерной матрицей сочетание уравнений (4) и (6) определяет условие при использовании любого наполнителя

$$D_f = \text{const} = 1.7. \quad (9)$$

Данное приближение существенно облегчает прогнозирование степени усиления нанокompозитов с эластомерной матрицей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы показано, что модуль упругости органоглины (нанонаполнителя) в полимерной матрице нанокompозита определяется исключительно ее жесткостью и может быть как больше, так и меньше номинальной величины этого параметра для нанонаполнителя. Аналогично, структура нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита, характеризуемая ее фрактальной размерностью, определяется исключительно модулем упругости матричного полимера в случае стеклообразной матрицы и имеет постоянную фрактальную размерность в случае эласто-

мерной матрицы. Оба метода (правило смесей и фрактальная концепция усиления) показали высокую степень соответствия с экспериментальными результатами (их среднее расхождение находится в пределах 12%) и могут быть использованы для прогнозирования степени усиления нанокомпозитов с любым типом нанонаполнителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Omidi M., Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasten R.* Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures // *Carbon*. 2010. V. 48. № 11. P. 3218–3228.
2. *Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W.* Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 16. P. 6515–6530.
3. *Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C.* Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites. I. Modulus prediction using effective nanotube properties // *Composites Sci. Techn.* 2003. V. 63. № 11. P. 1689–1703.
4. *Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J.* Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers // *Polymer*. 2003. V. 44. № 4. P. 1391–1399.
5. *Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R.* Polycarbonate nanocomposites. I. Effect of organoclay structure on morphology and properties // *Polymer*. 2003. V. 44. № 18. P. 5323–5339.
6. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокомпозитов // *Нано- и микросистемная техника*. 2018. Т. 20. № 8. С. 466–474.
7. *Fornes T.D., Paul D.R.* Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer*. 2003. V. 44. № 16. P. 4993–5013.
8. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В.* Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель // *Материаловедение*. 2019. № 7. С. 19–22.
9. *Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B.* Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4. № 10. P. 2071–2078.
10. *Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М.* Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62. № 1. С. 112–116.