

СОДЕРЖАНИЕ

К 100-летию Сычева Максима Максимовича – ученого, мыслителя, личности	245
Кластеры-прекурсоры K3, K4, и K6 для самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$, $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ и LiCaSn-hP9	
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	247
Физико-химические процессы взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний	
<i>В. Я. Шевченко, С. Н. Перевислов, В. Л. Уголков</i>	257
Синтез непрозрачного кварцевого стекла для производства огнеупорной кварцевой керамики	
<i>А. Ю. Колобов, Г. А. Сычева</i>	273
Особенности определения химического состава борсодержащих стекол методом LA-Q-ICP-MS	
<i>О. Н. Королева, Д. А. Артемьев, В. А. Булатов</i>	286
Электрические и оптические свойства нанокompозитов, полученных введением йода в пористые диэлектрические матрицы	
<i>А. И. Ванин, Ю. А. Кумзеров, В. Г. Соловьев, С. Д. Ханин, С. Е. Ганго, М. С. Иванова, М. М. Прохоренко, С. В. Трифионов, А. В. Цветков, М. В. Яников</i>	299
Расчет вязкости и теплопроводности стекол на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, где R – Na и K с добавками CaO, MgO, FeO при высокой температуре	
<i>С. К. Вильданов</i>	306
Полиэлементные гексабориды в системе La–Ce–Sm–B	
<i>Д. Д. Несмелов, Е. С. Новоселов, И. Д. Шабалкин, Д. П. Данилович, М. И. Теневич</i>	320
Синтез иттрий-алюминиевого граната с использованием микрореактора со сталкивающимися струями	
<i>Ю. С. Кудряшова, А. В. Здравков, Р. Ш. Абиев</i>	330
Исследование адсорбции водорода на монослойном TiS_3 , декорированном катионами Mg	
<i>М. В. Калинина, М. Ю. Арсентьев, С. В. Балабанов</i>	337

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Исследование графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода молекулярной динамики	
<i>М. Ю. Арсентьев</i>	345
Исследование поверхности свинцовосиликатных стекол после механической обработки	
<i>О. Г. Аишотов, И. Б. Аишотова, В. А. Соцков</i>	350
Влияние добавок водорастворимого стекла на экстракцию щелочей из портландцемента	
<i>В. В. Шевченко, Г. Н. Коцай</i>	354

Морфология поверхности заготовок и волокна из кварцевого стекла

*С. В. Вихман, М. А. Ероньян, П. А. Лесников, И. К. Мешковский,
П. С. Парфенов, Е. Е. Татаринов, А. А. Реуцкий*

358

Объявление о конференции

362

*Человек бессмертен благодаря познанию.
Познание, мышление – это корень его жизни, его бессмертия.
Ф. Гегель*

К 100-ЛЕТИЮ СЫЧЕВА МАКСИМА МАКСИМОВИЧА – УЧЕНОГО, МЫСЛИТЕЛЯ, ЛИЧНОСТИ

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.



В 2021 г. отмечается 100-летие со дня рождения крупного специалиста в области вяжущих материалов и неорганического материаловедения, заслуженного деятеля науки и техники, доктора технических наук, профессора Сычева Максима Максимовича.

М.М. Сычев воевал, в составе 273 стрелковой дивизии принял участие в одной из самых ожесточенных битв войны – наступлении войск Западного фронта под командованием маршала Жукова на Ржевском направлении. В марте 1943 г. в результате тяжелого ранения был демобилизован.

Закончил Ленинградский технологический институт в 1946 г. и много лет проработал в этом ВУЗе, защитил кандидатскую (1952 г.) и докторскую (1966 г.) диссертации, был одним из организаторов и впоследствии деканом силикатного факультета, а с 1963 по 1991 гг. возглавлял кафедру “Химическая технология вяжущих материалов”.

Максим Максимович автор и соавтор широко известных монографий: “Технологические свойства сырьевых шихт” (1962 г.), “Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий” (1968 г.), “Алит и белит в портландцементном клинкере” (1969 г.), “Неорганические клеи” (1976 г., 1986 г.), “Твердение цементов” (1976 г., 1986 г.), “Активированное твердение цементов” (1986 г.), “Самоорганизация в дисперсных системах” (1990 г.). Учебник “Химическая технология вяжущих материалов” (1980 г.), соавтором которого он является, получил премию МВО СССР.

Глубокие научные идеи Максим Максимовича привели к появлению новых фундаментальных знаний, как в области вяжущих систем, так и неорганического материаловедения в целом. Он занимался разработкой закономерностей проявления вяжущих свойств, показал, что на основе принципов образования широкого класса кристалло-

гидратов возможно формулирование более общей закономерности, позволяющей практически получать связующее на основе соединений большинства элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Сычев М.М. занимался исследованием и оптимизацией технологических свойств цементных сырьевых смесей, физико-химическими основами применения минерализаторов, стал инициатором развития в нашей стране работ по легированию клинкера.

Максим Максимович значительно расширил представления о химии и технологии неорганических полимерных связующих, в том числе фосфатных. Под его руководством создан широкий спектр новых связующих со специальными свойствами: высокотемпературных, электроизоляционных, проводящих, с магнитными свойствами, защитных от излучения, кислотостойких, теплоизоляционных.

Большое внимание Максим Максимович уделял работам в области керамики. В частности, под его руководством были разработаны алюмохромфосфатные материалы, которые прошли успешную апробацию в качестве термостойких покрытий авианесущих кораблей.

Максим Максимович занимался ультрадисперсными золь-гель технологиями, механизмами химической активации твердения, модифицирования поверхности, рассматривал закономерности проявления веществами электронодонорных и акцепторных свойств; значительное внимание уделял исследованию природы, концентрации и свойств активных центров. Он автор работ по исследованию химических аспектов адгезии вяжущих систем, показавших химическую составляющую адгезии.

В последние годы М.М. Сычев занимался самоорганизацией вяжущих дисперсных систем и в соавторстве с Д.И. Штакельбергом внес значительный теоретический вклад в термодинамику необратимых процессов твердения.

М.М. Сычев отличался многогранностью интересов. Кроме научной работы в круг его интересов входили живопись, музыка и литература. Интересны его работы в технике пироживописи – по керамике и стеклу.

Максим Максимович, безусловно, был личностью в самом глубоком смысле этого слова. Он всю свою жизнь посвятил науке и ее познанию – тому, что он искренне и преданно любил и в которую безгранично верил.

Его фундаментальные идеи продолжают в работах его учеников и последующих поколений, в работах в области цемента и других связующих веществ, в строительном и неорганическом материаловедении.

Он был блестящим оратором, его выступления на диссертационных и ученых советах запоминались на многие годы, его лекции закладывали в душу студентов не только знания, но и искреннюю любовь к материалам и желание преумножать эти знания.

2021 г. объявлен годом Науки. И именно в этот год мы с особенным теплом вспоминаем о Максиме Максимовиче, потому что он и наука были единым целым. Наука проповедует познание истины и абсолютную честность в процессе этого познания. Именно таким был Максим Максимович Сычев – ученый, мыслитель и личность особого, изящного ума и особого по глубине и охвату масштаба.

Главный редактор

Академик В.Я. Шевченко 

КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ К3, К4, И К6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$, $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ И LiCaSn-hP9

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

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

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

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур LiCaSn-hP9 (пр.гр. $P3m1$, $V = 230.36 \text{ \AA}^3$), $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ (пр. гр. $Fm-3m$, $V = 333.56 \text{ \AA}^3$), $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$ (пр. гр. $Cmcm$, $V = 2517.09 \text{ \AA}^3$). Установлены циклические кластеры-прекурсоры К3 – $0@LiCaSn$, участвующие в самосборке кристаллической структуры LiCaSn-hP9 , тетраэдрические кластеры-прекурсоры К4 – для кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ и циклические К3, тетраэдрические К4 и пентагональные пирамиды К6 – для кристаллической структуры $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$. В самосборке кристаллической структуры $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$ участвуют первичные цепи $S_3^1(A)$ из связанных кластеров К6 и К3, и первичные цепи $S_3^1(B)$ из связанных кластеров К4 и К3. В 2D слое цепь $S_3^1(A)$, обладающая симметрией m , с двух сторон связана с цепями $S_3^1(B)$. Каркасная структура S_3^3 формируется при связывании 2D слоев в направлении $[100]$ и расстояние между эквивалентными 2D слоями определяет значение вектора $a = 4.666 \text{ \AA}$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li_2CaSn с индексом связанности $P = 8$. Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом $P = 10$. Расстояние между осями первичных цепей из соседних слоев в направлении оси X и Y соответствуют значению параметров кубической ячейки $a = b = 6.935 \text{ \AA}$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида LiCaSn-hP9 формируется в результате связывания циклических металлокластеров LiCaSn с индексом связанности $P = 4$ и 5. Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом связанности $P = 7$. Расстояние между осями первичных цепей соответствует значению параметра гексагональной ячейки $a = 4.94 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: самосборка кристаллической структуры, циклические кластер-прекурсоры К3 – $0@LiCa_2$ и $@SnLi_2$, тетраэдры К4 – $0@Li_2CaSn$ и пентагональные пирамиды К6 – $0@Ca_2Sn_2$, К6 – $0@CaSn_5$, интерметаллиды $Li_3Ca_3Sn_3\text{-hP9}$, $Li_2CaSn\text{-cF16}$, $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}\text{-oS92}$

DOI: 10.31857/S0132665121030112

ВВЕДЕНИЕ

Образование в двойных системах Li–*M* интерметаллидов Li_xM_y установлено с участием 22 атомов металлов *M*, и в тройных системах интерметаллидов $\text{Li}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{z}$ с участием 51 атома металла *M*. Многочисленные двойные Li_xM_y и тройные интерметаллиды $\text{Li}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{z}$ образуются с участием атомов Ge, Sn, Al, Ga, In, Ca, Mg, Zn [1, 2]. В тройной системе Li–Ca–Sn установлено образование наибольшего числа (восьми) типов кристаллических структур [3–6].

Кристаллическая структура Li_2CaSn -*cF16* с пр.гр. *Fm-3m* [3] относится к многочисленному семейству A_2BC -*cF16*, включающему в себя 44 интерметаллида состава Li_2BC и 4 интерметаллида состава A_2LiC [1, 2]. Интерметаллид Li_9CaSn_6 -*oS68* [4] имеет только один кристаллохимический аналог Li_9EuSn_6 -*oS68* [4]. Шесть интерметаллидов не имеют кристаллохимических аналогов: $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}$ -*oS92*, пр. гр. *Cmcm* [4], LiCaSn -*hP9*, пр.гр. *P3m1* [5], Ca_4LiSn_6 -*oP44*, пр. гр. *Pbcm* [6], $\text{Ca}_9\text{Li}_{6+x}\text{Sn}_{13-x}$ -*mS56* ($x \approx 0.28$), пр.гр. *C2/m* [6], Ca_2LiSn_3 -*oP18*, пр. гр. *Pmm2* [6], $\text{Ca}_{9-x}\text{Li}_2\text{Sn}_{10}$ -*mS42* ($x \approx 0.16$), пр. гр. *C2/m* [6].

В работе [7] проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS68* и $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* (пакет программ *TorosPro* [8]). Определены два кластера-прекурсора $\text{K4} = 0@\text{Li}_3\text{Sn}$ и $\text{K11} = 0@\text{Li}_5\text{CaSn}_5$, участвующие в самосборке кристаллической структуры $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS64* и два кластера-прекурсора $\text{K3} = 0@\text{EuSn}_2$ и $\text{K4} = 0@\text{LiMgEuSn}$, осуществляющие самосборку кристаллической структуры $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* [4].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур LiCaSn , Li_2CaSn и $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}$. Установлены кластеры-прекурсоры K3 , K4 , и K6 , участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [7, 9–16] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [7], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в *k*-ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 1–3, в которых также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы приведен в работах [7, 9]

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
 $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}$ -*oS92*, Li_2CaSn -*cF16*, И LiCaSn -*hP9*

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографи-

Таблица 1. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}-oS92$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	5Ca + 5Sn5	10	36	96	182	276
Li2	3Li + 5Ca + 4Sn	12	43	99	184	296
Li3	1Li + 4Ca + 6Sn	11	46	105	173	302
Ca1	1Li + 2Ca + 10Sn	13	33	104	197	287
Ca2	3Li + 3Ca + 7Sn	13	45	108	191	299
Ca3	4Li + 3Ca + 7Sn	14	47	108	193	312
Ca4	4Li + 3Ca + 8Sn	15	43	101	185	294
Sn1	3Li + 3Ca + 2Sn	8	37	90	177	285
Sn2	1Li + 6Ca + 3Sn	10	44	91	185	298
Sn3	1Li + 6Ca + 2Sn	9	37	92	193	279
Sn4	5Li + 3Ca + 1Sn	9	39	96	167	279
Sn5	2Li + 6Ca + 3Sn	11	46	101	185	306
Sn6	1Li + 6Ca + 2Sn	9	41	83	174	274

Таблица 2. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Li_2CaSn-cF16$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	6Li + 4Ca + 4Sn	14	50	110	194	302
Ca1	8Li + 6Sn	14	50	110	194	302
Sn1	8Li + 6Ca	14	50	110	194	302

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $LiCaSn-hP9$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Li2	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Li3	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Ca1	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Ca2	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Ca3	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Sn1	5Li + 6Ca	11	45	98	179	275
Sn2	4Li + 6Ca + 1Sn	11	45	98	179	275
Sn3	3Li + 6Ca = 1Sn	10	47	97	179	275

ческом пространстве [7, 9–11]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя – трехмерного каркаса (3-й уровень).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}$ -*oS92*

Кристаллографические данные

Параметры ромбической ячейки: $a = 4.666$, $b = 17.059$, $c = 31.619$ Å, $V = 2\,517.09$ Å³. Пространственная группа *Stct* (но. 63) с элементами точечной симметрии: $g = 2/m$ ($4a$, $4b$), $m2m$ ($4c$), -1 ($8d$), 2 ($8e$), m ($8f$, $8g$). Порядок группы равен 16.

В элементарной ячейке находятся 13 кристаллографически независимых атома, лежащих в двух плоскостях (100) на высотах $x = 0$ и 0.5 . Из них в позиции $4c$ – Li1, Ca1, Sn3, Sn4, остальные 9 атомов – в позиции $8f$.

В табл. 1 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Атомы Ca характеризуются КЧ = 13, 14, 15 (два атома), атомы Li – 10, 11, и 12, атомы Sn – 8, 9 (три атома), 10, 11.

Установлены три типа кластеров-прекурсоров К3, К4 и К6 (рис. 1) участвующих в самосборке кристаллической структуры.

Кластер-прекурсор К6

Полиэдрический кластер-прекурсор $\text{K6} = 0@CaSn_5$ с симметрией m представляет собой пентагональную пирамиду (рис. 1). Центр кластера К6 находится в позиции $8g$ (0.08, 0.35, 3/4). Такой же кластер-прекурсор CaSn_5 установлен в кристаллической структуре $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS68* [7].

Кластер-прекурсор К4

Кластер $\text{K4} = 0@4Ca_2Sn_2$ является тетраэдром (рис. 1). Центр кластера К4 находится в позиции $16h$ (0.25, 0, 0.57). Такой же тип кластера $\text{K4} = 0@4LiMgEuSn$ или $0@Li_3Sn$ установлен в кристаллических структурах $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* и $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS68* [7].

Кластер-прекурсор К3

Кластеры К3 имеют химический состав LiCa_2 и SnLi_2 (рис. 1). Центры кластеров находятся в позиции $16h$ с координатами (0.17, 0.08, 0.75) и (0.17, 0.24, 0.57) соответственно. Такой же тип кластера $\text{K3} = 0@3(\text{EuSn}_2)$ установлен в кристаллической структуре $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* [7].

Самосборка первичных цепей S_3^1

Два типа первичных цепей участвуют в самосборке кристаллической структуры: S_3^1 (А) из связанных кластеров К6 и К3 и S_3^1 (В) из связанных кластеров К4 и К3 (рис. 2).

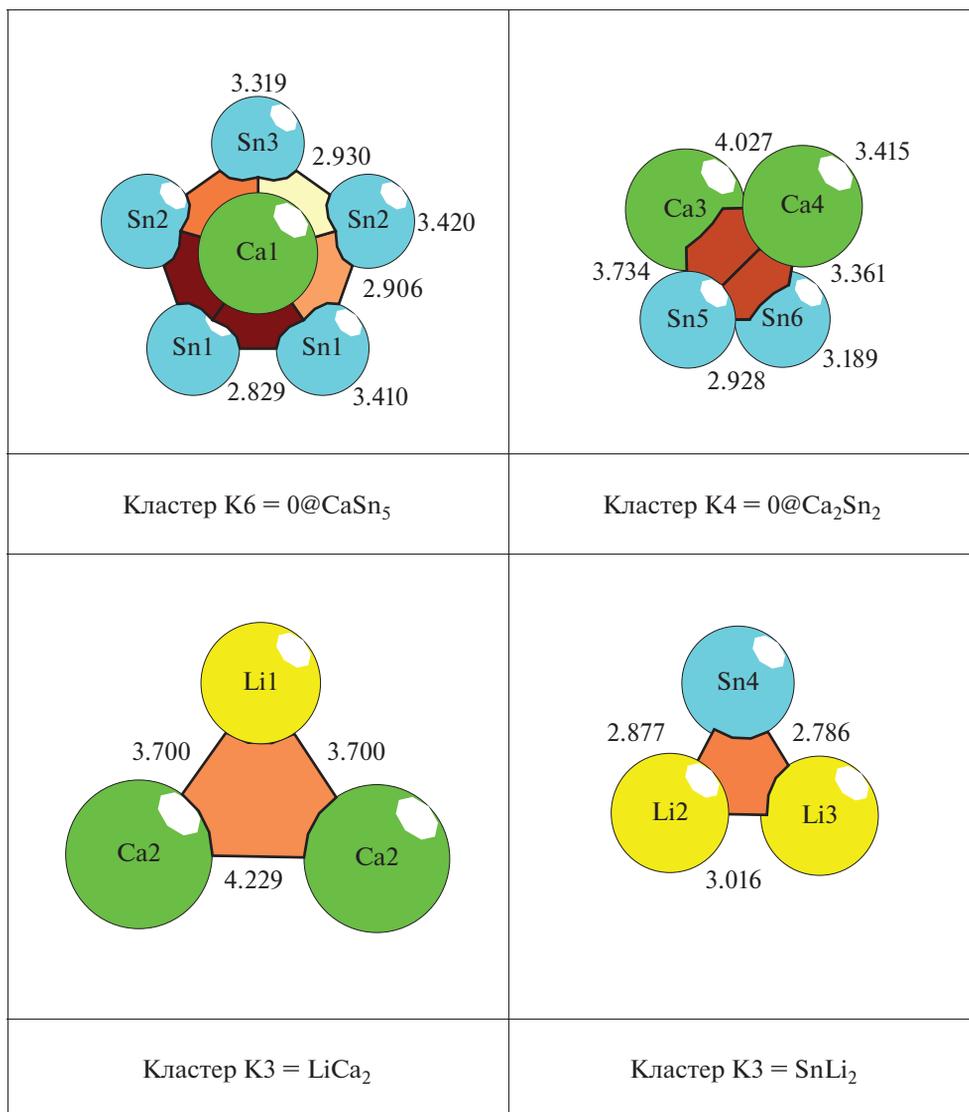


Рис. 1. Li₂₀Ca₂₈Sn₄₄-oS92. Кластеры-прекурсоры К6, К4 и К3.

Самосборка слоя S₃²

Слой образован из цепи S₃¹(A), обладающей плоскостью симметрии *m*, и с двух сторон связан с цепями S₃¹(B). В направлении [001] такие слои из трех цепей S₃¹(B)–S₃¹(A)–S₃¹(B) связаны центром симметрии –1 (0.25, 0.25, 0.5) (рис. 3).

Самосборка каркаса S₃³

Каркас структуры S₃³ формируется при упаковке слоев S₃². Расстояние между слоями S₃² соответствуют кратчайшему значению параметра ячейки *a* = 4.666 Å.

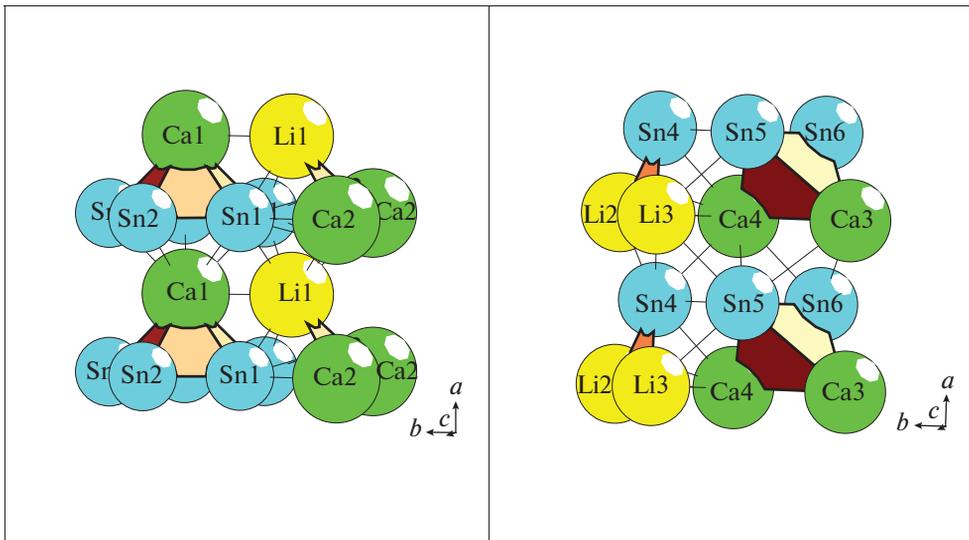


Рис. 2. $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$. Слева – первичная цепь $S_3^1(A)$ из кластеров K6 и K3, справа – первичная цепь $S_3^1(B)$ из кластеров K4 и K3.

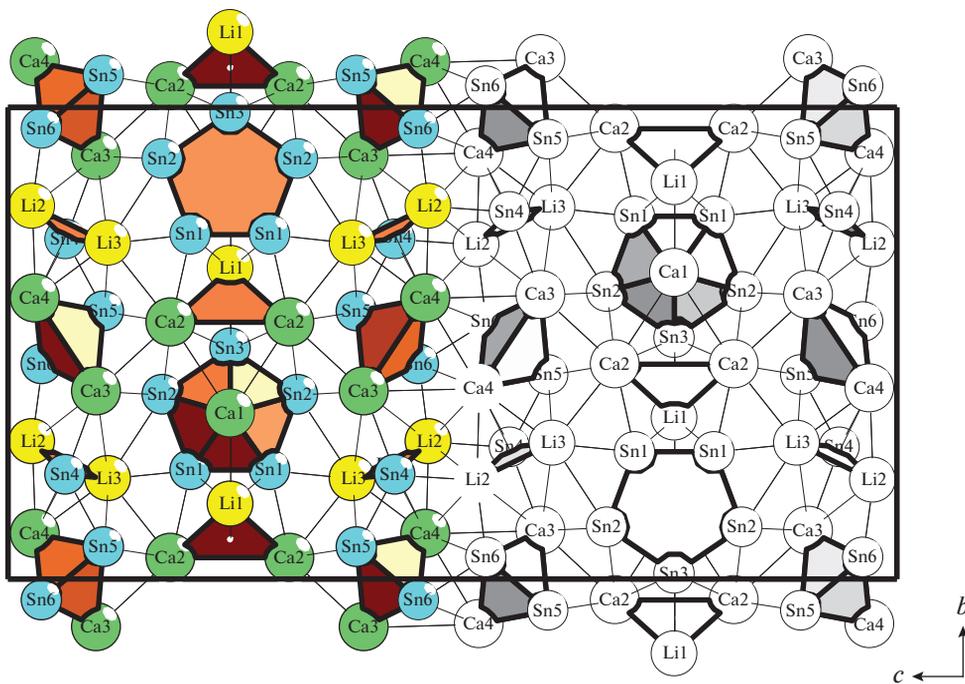


Рис. 3. $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$. Механизм связывания слоев из цепей $S_3^1(B)$ – $S_3^1(A)$ – $S_3^1(B)$ в направлении $[001]$.

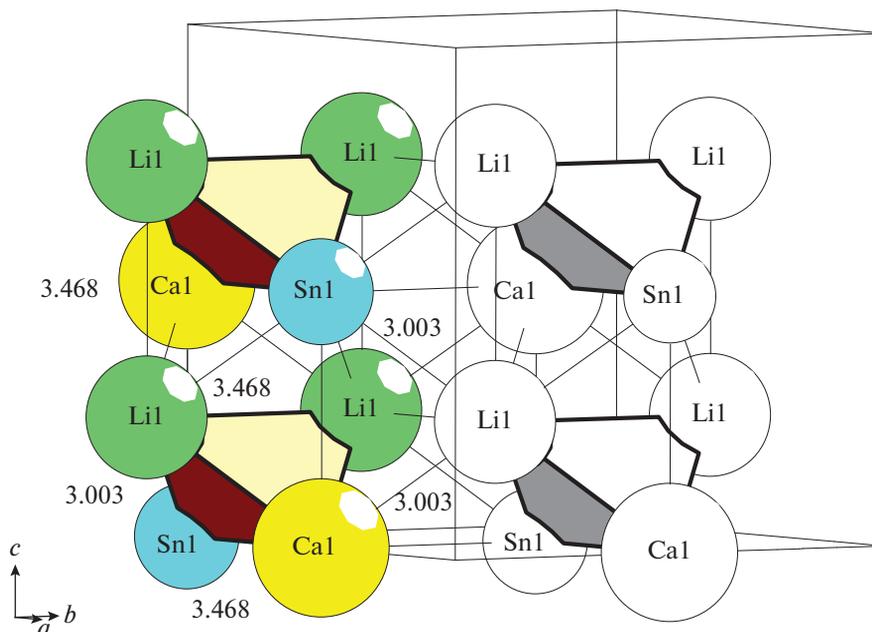


Рис. 4. $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$. Самосборк слоя S_3^2 из первичных цепей S_3^1 .

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$

Кристаллографические данные

Параметр кубической ячейки: $a = 6.935 \text{ \AA}$, $V = 333.56 \text{ \AA}^3$, $Z = 4 (\text{Li}_2\text{CaSn})$. Пространственная группа $Fm-3m$ (по. 225) с точечной симметрией: $g = m-3m (4a, 4b), -43m (8c), mmm (24d), 4mm (24e)$, и др. Порядок группы равен 192. В элементарной ячейке находятся 3 кристаллографически независимых атома в позиции $4a - \text{Sn1}$, $4b - \text{Ca1}$, $8c - \text{Li}$.

В табл. 2 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Все атомы Li, Ca, Sn характеризуются КЧ = 14.

Кластер-прекурсор К4

Тетраэдрический кластер-прекурсор $K4 = 0@Li_2CaSn$ с симметрией m (рис. 4) занимает позицию $96j (3/4, 1/2, 1/8)$.

Самосборка первичных цепей S_3^1

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li_2CaSn с индексом связанности $P = 8$. Удвоенное расстояние между центрами металлокластеров определяет значение вектора трансляции $c = 6.935 \text{ \AA}$ (рис. 4).

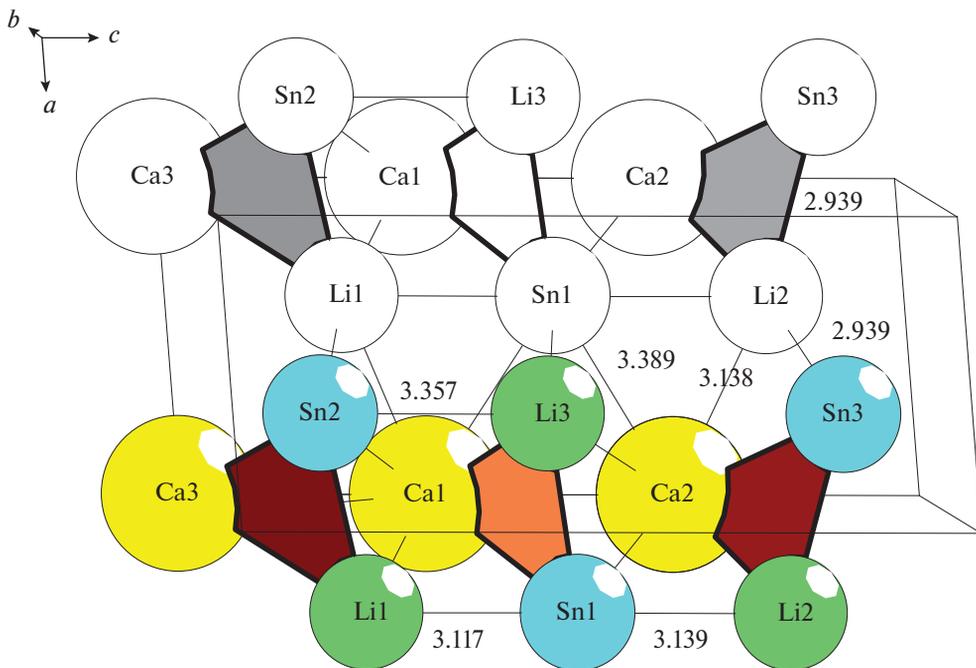


Рис. 5. LiCaSn-*hP9*. Стадия самосборки слоя S_3^2 из первичных цепей S_3^1 .

Самосборка слоя S_3^2

Образование слоя S_3^2 происходит за счет связывания параллельно расположенных цепей с индексом $P = 10$ (рис.4).

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев. Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров кубической ячейки $a = b = 6.935 \text{ \AA}$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА LiCaSn-*hP9*

Кристаллографические данные

Параметры гексагональной ячейки: $a = 4.940$, $c = 10.900 \text{ \AA}$, $V = 230.36 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$ (LiCaSn). Пространственная группа $P3m1$ (но. 156) с элементами точечной симметрии: $g = 3m$ ($1a$, $1b$, $1c$), m ($3d$). Порядок группы равен 6. В элементарной ячейке находятся 9 кристаллографически независимых атомов: 3Ca, 3Li, 3Sn в позициях $1a$, $1b$, $1c$.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Все атомы Li характеризуются КЧ = 10, атомы Ca – 14, атомы Sn – 11 и 10.

Кластер-прекурсор К3

Три кристаллографически независимых циклических кластера-прекурсора К3 = 0@LiCaSn расположены в позициях 6e (рис. 5).

Самосборка первичных цепей S_3^1

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания циклических металлокластеров LiCaSn с индексами связанности $P = 4$ и 5. (рис. 5).

Самосборка слоя S_3^2

Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом $P = 7$ (рис. 5). Расстояние между осями первичных цепей соответствует значению параметра гексагональной ячейки $a = 4.940 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется за счет упаковки слоев. Расстояние между осями первичных цепей из соседних слоев соответствуют значению параметра гексагональной ячейки $b = 4.940 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур LiCaSn-*hP9*, Li₂CaSn-*cF16*, Li₂₀Ca₂₈Sn₄₄-*oS92*. Установлены циклические кластеры-прекурсоры К3 – 0@LiCaSn, участвующие в самосборке кристаллической структуры LiCaSn-*hP9*, тетраэдрические кластеры-прекурсоры К4 – для кристаллической структуры Li₂CaSn-*cF16*, а также циклические К3, тетраэдрические К4 и пентагональные пирамиды К6 – для кристаллической структуры Li₂₀Ca₂₈Sn₄₄-*oS92*. Самосборка кристаллической структуры Li₂₀Ca₂₈Sn₄₄-*oS92* происходит с участием первичных цепей S_3^1 (А) из связанных кластеров К6 и К3 и первичных цепей S_3^1 (В) из связанных кластеров К4 и К3. В 2D слое цепь S_3^1 (А), обладающая симметрией *m*, с двух сторон связана с цепями S_3^1 (В). Первичная цепь S_3^1 интерметаллида Li₂CaSn-*cF16* формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li₂CaSn с индексом связанности $P = 8$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида LiCaSn-*hP9* формируется в результате связывания циклических металлокластеров LiCaSn с индексами связанности $P = 4$ и 5.

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.

3. *Stoiber Dominik, Bobnar Matej, Hoehn Peter, Niewa Rainer.* Lithium alkaline earth tetrelides of the type Li_2AeTt (Ae = Ca, Ba, Tt = Si, Ge, Sn, Pb): synthesis, crystal structures and physical properties // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie.* 2017. V. 72. P. 847–853.
4. *Todorov I., Sevov S.C.* Heavy-metal aromatic and conjugated species: rings, oligomers, and chains of tin in $\text{Li}_{(9-x)}\text{EuSn}_{(6+x)}$, $\text{Li}_{(9-x)}\text{CaSn}_{(6+x)}$, $\text{Li}_5\text{Ca}_7\text{Sn}_{11}$, $\text{Li}_6\text{Eu}_5\text{Sn}_9$, $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$, and $\text{LiMgSr}_2\text{Sn}_3$ // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5361–5369.
5. *Mueller W., Voltz R.* Eine neue Variante des CaIn_2 -Gitters: Zur Kenntnis der Phase $\text{Ca}_{0.95}\text{Li}_{1.05}\text{Sn}$ // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie.* 1974. V. 29. P. 163–165.
6. *Ovchinnikov Alexander, Bobev Svilen.* Multifaceted Sn–Sn bonding in the solid state. Synthesis and structural characterization of four new Ca–Li–Sn compounds // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 14398–14407.
7. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster-Precursors and Self-Assembly $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}\text{-oS64}$ and $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3\text{-oS28}$ Crystalline Structures // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 6. P. 441–447.
8. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
9. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors $\text{K64} = 0@8(\text{Sn}_4\text{Ba}_4)@56(\text{Na}_4\text{Sn}_52)$ and $\text{K47} = \text{Na}@52\text{Ba}_4\text{Sn}_80\text{-cF540}$ in the Crystal Structure of $\text{Na}_{52}\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}\text{-cF540}$ // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 6. P. 448–454.
10. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_mM_n (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
11. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n (M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. No. 4. P. 539–545.
12. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Li_kM_n (M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.
13. *Ковальчук М.В., Алексеева О.А., Благов А.Е., Илюшин Г.Д.* Исследование структуры кристаллообразующих растворов дигидрофосфата калия $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (тип КДР) на основе моделирования кластеров прекурсоров и по данным малоуглового рассеяния // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. Вып. 1. С. 10–14.
14. *Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: 124-Atom Cluster $0@12@32@80$ and 44-Atom Cluster $0@12@32$ for the Self-Assembly of $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$ Crystal Structure // *Crystallography Reports.* 2019. V. 64. № 6. P. 857–861.
15. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-mP56}$, $\text{Rb}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP30}$, $\text{Cs}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP60}$, $\text{Rb}_3(\text{Rb}_4)\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-oP84}$, $(\text{Cs}_4)(\text{Cs}_6)(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-hP24}$, $\text{Rb}_9\text{O}_2\text{-mP22}$, $(\text{Rb}_3)(\text{Rb}_9\text{O}_2)\text{-hP28}$, and $(\text{Rb}_2\text{O})_3(\text{Rb}_{13})\text{-cF176}$ // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2018. V. 63. № 12. P. 1590–1598.
16. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Three-Layer Cluster Precursor $\text{K136} = 0@Zn_{12}@32(\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{12})@92(\text{Zr}_{12}\text{Zn}_{80})$ and a New Two-Layer Cluster Precursor $\text{K30} = 0@Zn_6@Zn_{24}$ in the Crystal Structure of $\text{Zr}_6\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{128}\text{-cP154}$ // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 6. P. 455–460.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД (АЛМАЗ)–КРЕМНИЙ

© 2021 г. В. Я. Шевченко¹, С. Н. Перевислов^{1, *}, В. Л. Уголков¹

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

*e-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Экспериментально исследованы химические процессы, происходящие при взаимодействии углерода (алмаза) с кремнием. Проведен термический анализ взаимодействия алмаза с кремнием, что позволило определить механизм синтеза карбида кремния и последующее реакционное спекание алмазных частиц на основе реакционно-диффузионного процесса Тьюринга и формирование микроструктуры, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

Ключевые слова: алмаз, карбид кремния, реакционное спекание, физико-химические взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний, спекание алмазных частиц, реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, микроструктура, трижды периодические поверхности минимальной энергии

DOI: 10.31857/S0132665121030100

ВВЕДЕНИЕ

Определяющую роль в формировании свойств веществ играет их химическая природа. Однако, используя композиционные сочетания различных веществ, можно, в ряде случаев, получить оптимальные свойства соответствующих материалов. Большой практический интерес среди композитов представляют материалы на основе алмаза и гетерогенетического ему карбида кремния [1, 2].

Для получения композитов алмаз–карбид кремния используют горячее изостатическое прессование, искровое плазменное спекание и спекание в камерах высокого давления. Наиболее эффективным и практичным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию плотной структуры, состоящей из алмазных частиц и карбида кремния [3–8].

Однако, несмотря на большой интерес к композитам алмаз–карбид кремния и подробное изучение их структуры, фазового состава и механических свойств, до сих пор мало изучены физико-химические особенности взаимодействия алмаза с кремнием и формирование гетеродисперсной микроструктуры.

Для создания и исследования материалов системы алмаз–карбид кремния необходимо охарактеризовать следующие основные положения:

1) Микроструктура должна быть трижды периодической структурой с минимальной энергией, что обеспечивает возможность диссипации высоких энергий поражения;

2) Shoji H. и др. [9] показали, что в результате реакции Тьюринга в материале может быть реализована трехмерная периодичность структуры.

Таблица 1. Энергетические характеристики и свойства алмаза, карбида кремния и кремния

Вещество	<i>hkl</i> грани	Ω , ккал/моль	ϵ , эрг/см ²	σ , эрг/см ²	H , ГПа	ΔE , эВ
Алмаз	100	340	9304	9100	100.0	5.3
β -SiC	100	300	5450	5340	33.4	2.2
Si	100	204	2124	2085	11.0	1.1

3) В какой системе можно создать условия реакции Тьюринга – гетерогенетической (материалы близкие по кристаллической структуре, но разные по свойствам), например, алмаз и карбид кремния являются гетерогенетической парой, т.е. муассанит и алмаз сосуществуют в природных образованиях;

4) Исследовать возможность создания в таких системах условий прохождения реакции Тьюринга.

5) Ранее, в чисто неорганических системах, таких наблюдений не было.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Необходимо подробно изучить химизм реакции углерод (алмаз)–кремний и образование в результате этой реакции карбида кремния на поверхности алмазных частиц, что включает рассмотрение кристаллического состояния SiC, в зависимости от условий взаимодействия углерода, графита и алмаза с кремнием.

Карбид кремния имеет 2 модификации: гексагональную (α -SiC) и кубическую (β -SiC). Именно β -SiC образуется при взаимодействии пироуглерода или графитового слоя алмаза с жидким или газообразным кремнием в процессе реакционного спекания. Количество Si в β -SiC может колебаться от 50.0 до 52.5 ат. %.

Ковалентный характер и высокая прочность связи C–C в алмазе и Si–C в карбиде кремния определяют их энергетическую и механическую прочности. В работе [10] исходя из энергии атомизации (Ω) кристаллов (функция, которая характеризует энергетическую прочность кристалла с ковалентной решеткой) рассчитаны значения удельной полной (ϵ) и удельной свободной (σ) поверхностной энергии, с которыми хорошо коррелируют величины твердости (H) и ширины запрещенной зоны (ΔE) кристаллов с ковалентной связью (табл. 1). В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки алмаза, графита, углерода, карбида кремния и кремния.

Малые энергетические различия между политипами позволили авторам работы [11] оценить вероятность существования того или иного политипа исходя из термодинамических зависимостей. Изменение термодинамического потенциала при фазовом превращении описывается уравнением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V. \quad (1)$$

Поскольку политипные переходы не сопровождаются заметными объемными изменениями, член $P\Delta V$ близок к нулю. Величина ΔH также близка к нулю, так как все политипы SiC имеют одинаковую потенциальную энергию, благодаря одинаковому окружению в первой и второй координационных сферах. Таким образом изменение свободной энергии (ΔF) при политипном переходе определяется отличием в энтропии исходного и конечного состояния. Поэтому при политипном переходе:

$$\Delta Z \approx \Delta F \approx -T\Delta S. \quad (2)$$

Отсюда следует, что политип с более высоким уровнем энтропии будет более термодинамически устойчивым.

Для образования карбида кремния при температуре 1800 К изменение энтропии синтеза α -SiC ($2H$) – $\Delta S = 76.79$ Дж/(моль К), а β -SiC – $\Delta S = 76.84$ Дж/(моль К), поэтому при реакционном спекании при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ термодинамически более

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки алмаза, графита, углерода, карбида кремния и кремния

Вещество	Сфалерит <i>a</i> , Å	Вюрцит		
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>
Алмаз	3.5669	—	—	—
Графит*	—	2.47	6.79	2.749
Углерод**	—	2.52	4.12	1.633
β-SiC	4.3596	—	—	—
α-SiC (2H)	—	3.076	5.048	1.635
Si	5.4306	—	—	—

* Минерал со слоистой структурой. ** Высокодисперсный аморфный углерод

вероятно образование кубического карбида кремния. При температуре 1800°C изменение энтропии образования α-SiC больше, чем Δ*S* образования β-SiC, что определяет фазовый β → α-SiC переход при этой температуре.

В начальный период взаимодействия алмазных частиц с кремнием, из-за избытка углеродсодержащего компонента (пироуглерода и графита на алмазных частицах), происходит синтез β-SiC не стехиометрического состава (с повышенным содержанием углерода), что подтверждается увеличением параметра решетки до 4.360–4.361 Å [12].

Растворимость углерода в расплавленном кремнии во многом определяет структурообразование карбида кремния.

Растворимость углерода в твердом кремнии очень мала и даже при температуре 1410°C не превышает 0.005 ат. %. В работе [2] показано, что сплавы кремния с углеродом (до 0.7% C) являются однофазными. Причем параметр решетки в насыщенном углеродом твердом растворе на основе кремния заметно уменьшается (*a* = 5.4174 Å), по сравнению с чистым кремнием (*a* = 5.4306 Å) [2]. Повышение содержания углерода в твердом растворе также коррелирует со значениями микротвердости.

Концентрацию углерода в твердом кремнии (*P_C*) рассчитывали на основе определения параметров кристаллической решетки твердого раствора углерода в кремнии, исходя из факта, что углерод (алмаз) и кремний изоморфны (решетка типа сфалерита), имеют ковалентный тип химической связи и их параметры линейно связаны с концентрацией углерода. Исходя из этой зависимости растворимость углерода в кремнии можно определить по формуле:

$$P_C = (\Delta a_p / (2a_{Si} - a_{SiC})) \times 100\%, \quad (3)$$

где Δ*a_p* – абсолютное значение изменения параметра решетки кремния, вследствие растворения в нем углерода; *a_{Si}* – параметр решетки кремния; *a_{SiC}* – параметр решетки β-SiC.

В образцах кремния, насыщенных углеродом, при температуре 1250–1350°C уменьшение параметра решетки составило Δ*a_p* = –0.0020 Å, *P_C* = 0.094 ат. %. Твердый раствор углерода в кремнии в данном случае значительно пересыщен Δ*a_p* = 0.0004 ± ± 0.0001 Å, что отвечает концентрации углерода *P_C* = 0.019 ат. %.

В результате изотермической выдержки при 1350°C в течение 18 ч Δ*a_p* становится равным –0.0003 Å и при дальнейшем увеличении времени отжига до 36 ч не изменяется.

Таким образом, концентрацию *P_C* = 0.019 ат. %, рассчитанную по Δ*a_p* = –0.0004 Å, следует считать предельной растворимой концентрацией углерода в кремнии при 1250–1350°C, сохраняющейся при медленном охлаждении до комнатной температуры.

Также обнаружено, что растворимость углерода в жидком кремнии зависит не только от температуры и времени насыщения, но и от активности исходного углерода,

Таблица 3. Влияние вида углеродистого материала и температуры насыщения на растворимость углерода в кремнии

Добавка к кремнию	Температура насыщения, °С	Время насыщения, ч	$\Delta a_p, \text{Å}$	$P_c, \text{ат. \%}$
Углерод	1700	1	-0.0058	0.27
Графит			-0.0011	0.05
Углерод	2000	0	-0.0065	0.25
Графит			-0.0066	0.20
Углерод	2200	1	-0.0096	0.45
Графит			-0.0093	0.43

связанной со степенью его кристалличности. При растворении в расплавленном кремнии микронного или субмикронного, хорошо кристаллизованного природного графита (степень графитации равна 0.9) после выдержки при температуре 1700°С в течение 1 ч и охлаждения до комнатной температуры $P_c = 0.052$ ат. %, а при растворении углерода (степень графитации равна 0) в тех же условиях $P_c = 0.27$ ат. %.

При увеличении температуры и времени взаимодействия углерода и жидкого кремния различие в растворимостях углерода и графита уменьшается (табл. 3).

ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Превращение алмаза в графит на воздухе начинается уже при температуре 800°С [13, 14]. При температуре ниже 800°С скорость горения превышает скорость графитизации. В результате на поверхности алмаза не образуется графитовый слой. При температурах выше 800°С скорость графитизации превышает скорость горения, и в этом случае тонкий графитовый слой образуется в результате поверхностной химической реакции с участием молекул монооксида углерода и диоксида углерода [15]. Толщина графитового слоя увеличивается с увеличением температуры и давления остаточных газов [16, 17].

Переход алмаза в графит в вакууме осуществляется при значительно более высокой температуре и объясняется взаимодействием поверхностных атомов алмаза с молекулами кислорода в вакуумной печи [18]. Термодинамический анализ показывает, что прямой переход алмаза в графит должен происходить при температуре выше 4000°С [19]. Графитизация в вакууме идеального кристалла алмаза никогда не наблюдается. Графитизация характерна для алмазов, в которых присутствуют микроскопические включения, особенно если они металлические или графитовые.

Авторы работы [20] считают полный переход алмаза в графит довольно маловероятным. Они подчеркивают важную роль поверхностных химических реакций и предлагают двухстадийный механизм, когда атомы углерода сначала отрываются от своих участков на поверхности алмаза, образуя неупорядоченные агрегаты, которые затем преобразуются в микрокристаллы графита.

В работе [21] описано образование тригональных пирамид на естественных {111} гранях алмаза при отжиге на температуру 1800°С. Это оказался поликристаллический графит с микрокристаллами размером 10–15 нм, преимущественно ориентированными вдоль {111} алмазной грани. В работе [22] исследована скорость графитизации различных граней алмаза, обнаружено, что грань {110} графитизируется быстрее, чем {111}, хотя на поверхности плоскости {100} графитизация почти не происходила. При температурах выше 1600 °С характер графитизации меняется – он становится неоднородным, анизотропным и проникает внутрь кристалла. Образуются области интенсивной графитизации (фигуры графитизации) симметричной формы размером до 100 мкм.

В алмазе существуют некоторые “слабые” кристаллографические плоскости или направления, которые преимущественно вовлечены в процесс графитизации. На полированной поверхности алмаза фигуры графитизации имеют форму, определяемую симметрией решетки алмаза. Размер и число таких фигур увеличивается с увеличением продолжительности и температуры спекания материала. По мере развития процесса поверхность алмаза полностью покрывается черным неровным слоем графита.

Исследование неоднородной и анизотропной графитизации алмаза в интервале температур 1600–1750°C выявило различную термическую стабильность граней кристаллов, в последовательности {211}, {110}, {111}, {100}, грани {211} оказались самыми слабыми [23]. Поверхностная плотность атомов на кристаллографической грани алмаза {211} очень близка к грани графита {0001}. Напротив, грани {100} оказались чрезвычайно устойчивыми в отношении графитизации, при температурах спекания материала выше 1700°C, причем при этой температуре все остальные грани уже были покрыты сплошным слоем графита.

Фигуры графитизации формируются преимущественно на неровностях поверхности алмаза. На полированных образцах они могут образовываться в местах царапин после механической обработки.

Изображения фигур графитизации, зарегистрированные на последовательных этапах спекания свидетельствуют о том, что они растут из одной точки. Размер фигур графитизации в плоскости образца в 10 раз превышает их толщину, то есть графитизация развивается преимущественно вдоль поверхности. Для диапазона температур 1200–1600°C толщина графитового слоя определяется давлением остаточных газов в вакуумной печи: чем лучше вакуум, тем тоньше графитовый слой на поверхности алмаза. И чем тоньше слой, тем выше температура, при которой начинают формироваться фигуры графитизации.

Фактором, ограничивающим распространение графитизации внутрь кристалла, является давление, даже когда графитизация протекает по плоскостям вблизи поверхности алмаза. Поскольку плотность атомов алмаза отличается от плотности образующегося графитового слоя, преобразование сопровождается механическими деформациями сжатия или растяжения вдоль плоскости, которая стабилизирует алмазную фазу. Поскольку удельный объем графита в 1.55 раза больше, чем у алмаза, графитовые слои, которые образуются под поверхностью в процессе превращения алмаз–графит, испытывают давление со стороны поверхностного слоя алмаза, который они покрывают. Чем больше углы, под которыми алмазные плоскости {211}, превращающиеся в графит, уходят вглубь кристалла, тем большее давление со стороны покрывающего алмаза они испытывают, это давление препятствует графитизации.

Теоретическая модель графитизации, предложена в работе [24], где рассмотрены результаты первичных принципов молекулярно-динамического моделирования поверхностно-индуцированного перехода алмаз–графит, который обеспечивает микроскопическую модель для ранних стадий процесса графитизации. Проникновение графитовой фазы в алмаз и вертикальная графитизация приводит к образованию когерентной границы раздела алмаз–графит.

Можно предположить, что неоднородная и анизотропная графитизация поверхности алмаза протекает в несколько этапов:

- 1) Формирование графитизированного слоя на поверхности алмаза при термообработке при температуре выше 800°C за счет взаимодействия атомов алмаза с молекулами кислорода и примесями;
- 2) Образование ядер графита размером 5–10 нм на поверхности алмаза;
- 3) Миграция ядер графита на поверхности алмаза и формирование групп ядер с повышенной плотностью, размером 10–100 нм.

4) Развитие фигур графитизации из агрегированных ядер вдоль алмазных плоскостей {211}, поскольку они имеют ту же поверхностную плотность, что и плоскости графита {0001}.

ПРОЦЕСС РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Процесс реакционного спекания практически не затрагивает всего объема алмазной частицы. Формирование контактов, заполнение пор и образование непрерывного поликристаллического каркаса (“скелета”) определяется, в данном случае, химическими реакциями на поверхности алмаза и сопровождается образованием SiC. Синтез карбида кремния из элементарных кремния и углерода возможен при температурах значительно более низких чем температура получения жидкофазно-спеченых и горячепрессованных материалов. Способ транспорта реагирующих компонентов при образовании SiC определяет условия процесса спекания и конечную структуру материала системы алмаз–карбид кремния.

Взаимодействие твердого углерода с кремниевым расплавом, диффузионный перенос растворенного углерода через жидкий кремний, взаимодействие углерода с газообразным кремнием и кристаллизация SiC из расплава – это основные механизмы, которые влияют на формирование структуры и свойства материала [2].

Рассмотрим эти процессы подробнее. Исходная пористая заготовка представляет собой смесь алмазных частиц (D) и пироуглерода (C) от пиролиза фенолформальдегидной смолы. Такое пористое трехфазное тело (D + C + поры) пропитывается расплавом кремния. Представим каналы заготовки в виде цилиндрического капилляра. Без учета химического взаимодействия между расплавом и твердой фазой, временной закон продвижения мениска жидкости в капилляре при вязком течении имеет вид [2]:

$$l^2 = \frac{\sigma_{ж,г} \cos \theta}{2\eta} R \tau = \frac{\sigma_{ж,г} \cos \theta}{2\rho\nu} R \tau \text{ или } l = k\tau^{1/2}, \quad (4)$$

$$\text{где } k = \frac{\sigma_{ж,г} \cos \theta}{2\eta} R = \frac{\sigma_{ж,г} \cos \theta}{2\rho\nu} R, \quad (5)$$

где η – динамическая вязкость; ν – кинематическая вязкость; $\sigma_{ж,г}$ – поверхностное натяжение жидкости; ρ – плотность жидкости; θ – краевой угол смачиваемости; R – радиус капилляра; τ – время пропитки; l – глубина пропитки.

Это уравнение (4) справедливо для описания кинетики пропитки пористых материалов расплавами, не взаимодействующими с твердой фазой. В табл. 4 представлены данные, характеризующие влияние концентрации углерода в кремниевом расплаве на смачиваемость карбида кремния и алмаза.

Можно вычислить глубину пропитки l пористого тела из алмазных и карбидокремниевых частиц. Поверхностное натяжение кремния в интервале температур 1420–1600°C практически не меняется и равно 860 дин/см [2]. Зависимость глубины пропитки l пористых заготовок на основе карбида кремния и алмазных частиц от времени τ представлена на рис. 1 в интервале температур 1420–1600°C, при условии радиуса пор $R = 10$ мкм.

Из анализа графиков видно, что уже при температуре 1420°C заметна хорошая пропитка пористых заготовок на основе карбида кремния и алмазных частиц. Заготовки из алмазных частиц пропитываются жидким кремнием лучше, поскольку краевой угол θ смачивания алмазных частиц кремнием ниже, чем при смачивании SiC, вероятнее всего это связано с частичной графитизацией алмаза (краевой угол смачивания графита кремнием равен 0°).

С повышением температуры область между линиями пропитки карбида кремния и алмаза сужается, так как краевой угол смачивания карбида кремния и алмаза кремни-

Таблица 4. Характеристики растворимости углерода и смачиваемости алмазных частиц кремнием

Характеристики	Свойства		
	1420	1500	1600
Температура, °С	1420	1500	1600
Краевой угол θ смачивания SiC, град.:			
чистый Si	37	32	27
Si, насыщенный углеродом	37	34	31
Краевой угол θ смачивания алмаза, град.:			
чистый Si	25	22	17
Si, насыщенный углеродом	25	23	20
Растворимость углерода в Si, ат. %	5.5×10^{-3}	1.3×10^{-2}	4.0×10^{-2}
Плотность кремния ρ , г/см ³	2.52	2.49	2.45
Кинетическая вязкость ν , см ² /с	0.00348	0.00265	0.00233

ем уменьшается. Скорость пропитки также зависит и от эффективного радиуса пор (в нашем расчете $R = 10$ мкм). При контакте пористых заготовок с жидким кремнием сразу после его плавления пропитка проходит на достаточно большую глубину за сравнительно короткое время. Поэтому даже для крупногабаритных изделий 25–30 см время пропитки составляет около 10 с.

Рассматриваемая нами система включает в себя химические взаимодействия между углеродом и кремниевым расплавом. Поэтому для анализа явлений, происходящих при пропитке двухкомпонентной пористой заготовки следует рассматривать в отдельности две частные системы C–Si_ж и D–Si_ж.

Пропитка пористого углерода (графита) химически активными расплавами рассмотрена в работах [25, 26]. В работах [27, 28] экспериментально изучена кинетика

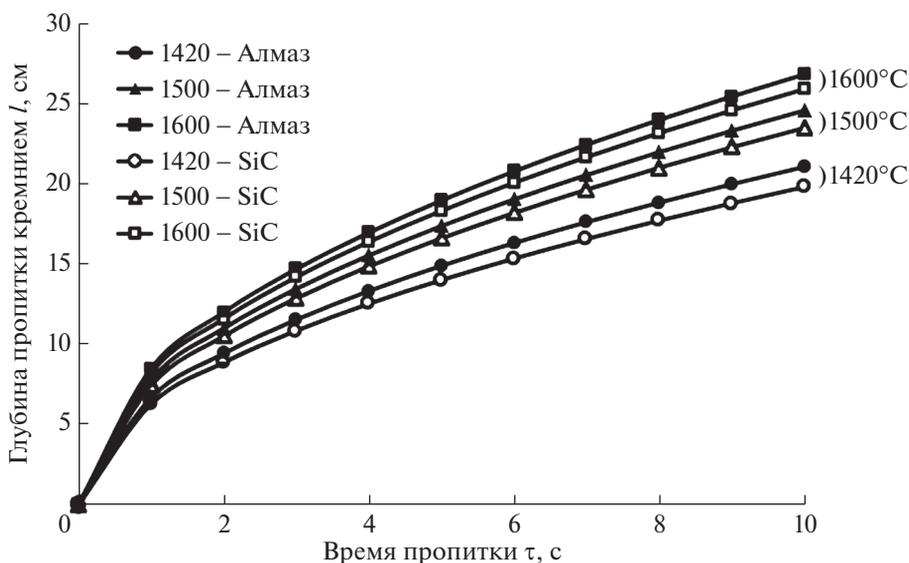


Рис. 1. Зависимость глубины пропитки пористых заготовок на основе карбида кремния и алмазных частиц от времени пропитки.

пропитки пористых графитов жидким кремнием. Установлено, что на начальной стадии процесса (0–50 с) глубина пропитки l подчиняется уравнению $l = k\tau^{1/2}$, что характерно для вязкого течения жидкости.

В работе [25] показано, что в тех случаях, когда наблюдается полное смачивание и движущая сила процесса пропитки остается практически постоянной при изменении температуры, энергия активации пропитки становится соизмеримой с энергией активации вязкого течения пропитывающей жидкости.

Вязкий характер течения кремниевого расплава при пропитке графита подтверждается также и значением энергии активации, определенным в интервале температур 1410–1550°C. Энергия активации пропитки графита кремнием колеблется на начальной стадии процесса в пределах 11.5–14.2 ккал/моль для разных сортов графита, что хорошо совпадает с энергией активации вязкого течения кремния, равной для этих температур 10.3–10.6 ккал/моль [27, 28].

С увеличением времени (50–180 с) глубина пропитки становится пропорциональной $\tau^{1/4}$, что связано с поверхностной диффузией кремния. При этом энергия активации процесса возрастает до 45–53 ккал/моль.

Полученные результаты указывают, что на начальной стадии процесс пропитки углерода (графита) кремнием определяется вязким течением и не осложнен образованием карбида кремния, который начинает кристаллизоваться на межфазной границе после насыщения расплава углеродом.

Таким образом при реакционном спекании материалов на основе алмазных частиц предполагаются следующие элементарные процессы: смачивание и пропитка твердого пористого тела расплавленным кремнием; растворение пироуглерода и графита на поверхности алмазных частиц в расплаве кремния. Синтез карбида кремния происходит в результате гетерогенного взаимодействия ($\text{Si}_x + \text{C}_r = \text{SiC}_r$) и переноса углерода через кремниевый расплав с последующей кристаллизацией SiC на поверхности алмазных частиц в результате реакционно-диффузионного взаимодействия, т.е. реакция Тьюринга.

СПЕКАНИЕ ЧАСТИЦ АЛМАЗА И ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ РАСПЛАВЛЕННОГО Si

Для рассмотрения механизма реакционного спекания материалов на основе алмазных частиц представим модель, состоящую из ансамбля сферических частиц. Например, четыре частицы алмаза, частицы углерода между ними и пространство, заполненное расплавленным кремнием (рис. 2а). Эта модель реализуется на начальном этапе процесса в результате пропитки пористых заготовок, состоящих из частиц алмаза, углерода и расплавленного Si (рис. 2а).

На следующем этапе происходит растворение углерода (пироуглерода), графита на поверхности алмаза, насыщение ими кремниевого расплава и кристаллизация в виде карбида кремния в местах наиболее выгодных в термодинамическом отношении, т.е. на поверхностях алмазных частиц (рис. 2б). Причем этот процесс не приводит к изменению центровых расстояний контактирующих сфер алмазных частиц. Растворяющиеся атомы углерода диффундируют на границах расплав–углерод и расплав–алмаз и непосредственно кристаллизуется из расплава в виде зерен карбида кремния. Поэтому можно ожидать что концентрация углерода в кремнии не будет достигать равновесного значения вплоть до момента полного растворения частиц углерода (графита).

Образование карбида кремния на частицах алмаза, также как и на частицах SiC при реакционном спекании карбида кремния, происходит в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга послойно (рис. 2), образуя таким образом трижды периодические поверхности (заборы Тьюринга) в объеме алмазного каркаса.

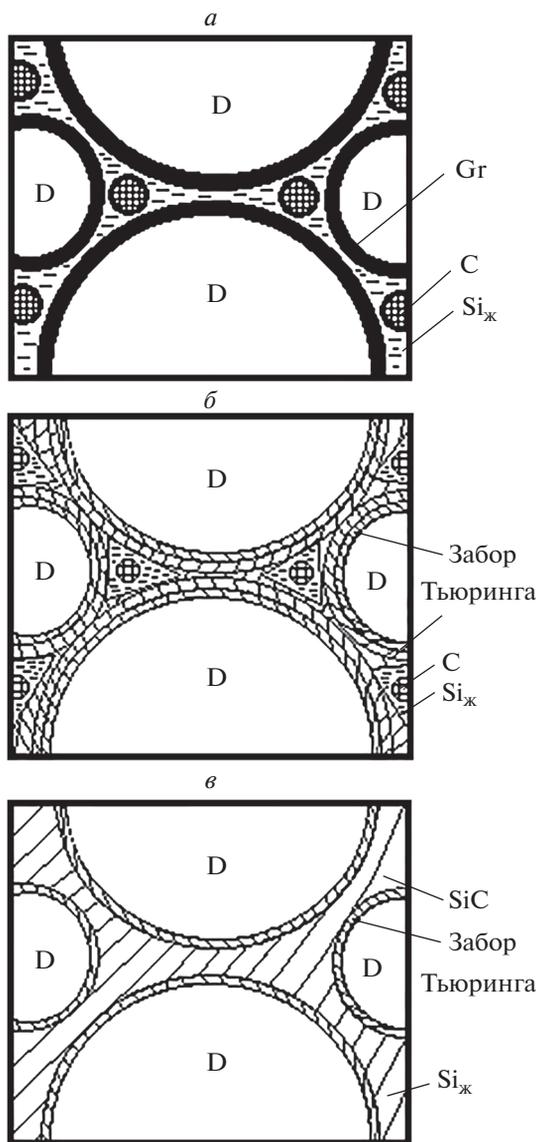


Рис. 2. Модельная схема распределения фазовых составляющих на I стадии (а), II стадии (б) и III стадии (в) реакционного спекания. На схеме представлены следующие фазы: алмаз (D); графит на поверхности частиц алмаза (Gr); пироуглерод (C); жидкий кремний ($Si_{ж}$); образующийся в результате реакционно-диффузионного взаимодействия карбид кремния (SiC) и SiC на поверхности алмазных частиц (забор Тьюринга).

Таким образом, пока в материале существует в контакте с твердым углеродом жидкая кремниевая фаза, будет происходить интенсивный перенос углерода через расплав и осаждения SiC в виде зерен на поверхности алмазных частиц (рис. 2в).

Коэффициент самодиффузии кремния и коэффициент диффузии углерода в жидком кремнии имеют следующий вид:

$$D_C \approx D_{Si} = 0.755 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{9150}{RT}\right). \quad (6)$$

Вычисления по этой формуле дают следующие значения коэффициента диффузии:

Температура, °С	Коэффициент диффузии $D \times 10^5$, см ² /с
1420	5.19
1500	5.55
1600	6.38
2000	9.87

Коэффициент диффузии углерода через жидкий кремний на 6–7 порядков выше коэффициента диффузии углерода через слой карбида кремния и на 9–10 порядков выше коэффициента диффузии углерода через слой алмаза.

На основании данных коэффициентов диффузии в нашей работе рассчитано время полного превращения кремния при взаимодействии с углеродом (графитом) в карбид кремния при реакционном спекании, которое равно при 1700°С – 2.58×10^4 с (~7 ч), а при 2100°С ~18 мин.

РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ТЬЮРИНГА

Фазовая диаграмма состояния Si–C (рис. 3) показывает, что в области, богатой углеродом (более 50 ат. % C) существуют только 2 фазы SiC и C, а Si полностью переходит в карбид кремния [29]. 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 осуществляется путем диффузии Si через слой SiC. Следовательно, процесс реакции 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 [30], что приводит к образованию на поверхности алмазных частиц слоев SiC.

Процесс образования SiC можно объяснить с точки зрения анализа реакционно-диффузионного механизма А. Тьюринга (A. Turing) [31]. Источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц является графит, который при высокой температуре может частично, на поверхности, графитизироваться (происходит фазовый переход алмаз–графит). При анализе кинетики роста слоя SiC в результате реакционно-диффузионного взаимодействия между алмазом и кремнием [32], подтвержденным экспериментально, показано образование слоя SiC на поверхности алмазных частиц.

Соответственно, исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга на поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии газообразного Si в пористую заготовку, а при пропитке расплавом жидкого кремния частиц пироуглерода и графита на поверхности алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя в обоих случаях “забор” Тьюринга (рис. 4).

Давление насыщенного газообразного Si составляет 1 Па при температуре 1500°С [33], следовательно, Si с большой скоростью проникает в пористую заготовку и контактируя с углеродом образует карбид кремния. Как показано ранее, насыщение жидким кремнием происходит за счет капиллярной пропитки пористой заготовки.

Реакционно-диффузионное взаимодействие Si с углеродом сопровождается экзотермическим эффектом (повышением температуры системы до 2400°С), с энтальпией $H_0 = -117.77$ кДж/моль, что устраняет градиенты температуры в заготовках [34]. В результате увеличивается скорость растворения пироуглерода и графита на частицах ал-

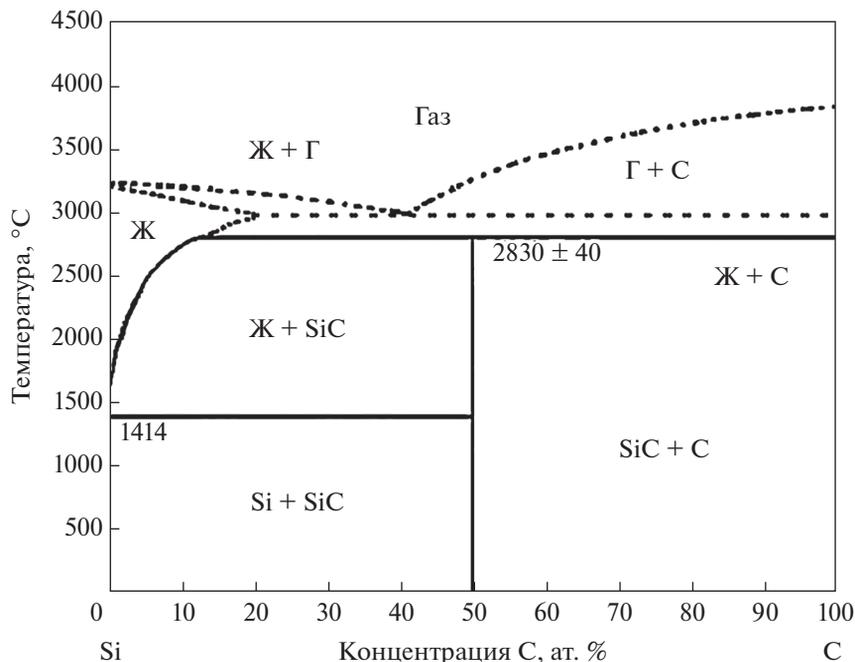


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы Si–C.

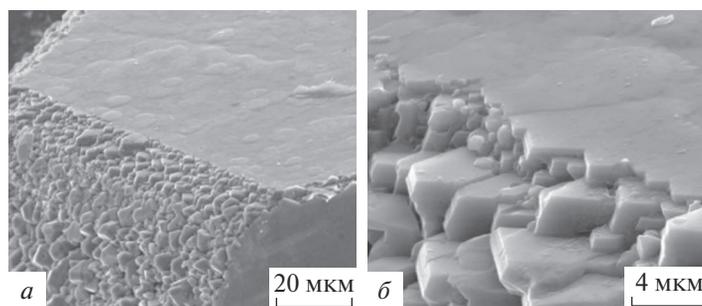


Рис. 4. Формирование микронных зерен SiC (“забор” Тьюринга), образующихся при взаимодействии графитового слоя на поверхности алмазной частицы с жидким Si (а, б).

маза в жидком Si. Вязкость Si и угол смачивания им углерода снижаются, что приводит к более быстрой и легкой пропитке жидким Si пористой заготовки. Скорость диффузии Si увеличивается в несколько раз, а поры заготовки алмазного материала заполняются SiC, в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ АЛМАЗ–КРЕМНИЙ

Для экспериментального изучения процессов взаимодействия алмаза с кремнием проведен комплексный термический анализ. Исследование ТГ и ДСК выполнено на

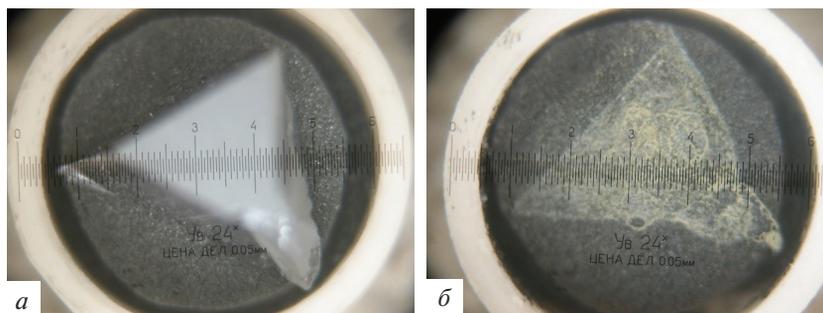


Рис. 5. Микрофотографии образца 1 до (а) и после (б) термообработки. Увеличение 24×.

установке комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH (Германия).

Образец 1, состоящий из алмазного порошка фракции 20/28 мм, в виде диска размером $\varnothing 5$ мм, $h = 1$ мм и пористостью 45 об. %, помещали в открытый алундовый тигель. На верхней поверхности диска укладывали частицу монокристаллического кремния (рис. 5а).

Образец подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в динамической атмосфере Ag (поток Ag — $50 \text{ см}^3/\text{мин}$) в интервале температур $40\text{--}1500^\circ\text{C}$ и охлаждении до 1200°C . Напуск Ag производили после откочки воздуха печи до 1×10^{-4} мБар. Продукты разложения анализировали с помощью соединенного с печью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 С фирмы NETZSCH (Германия).

Целью исследований являлось изучение особенностей процессов, происходящих при термообработке композитов алмаз—кремний и экспериментальное подтверждение взаимодействия компонентов с образованием карбида кремния.

На рис. 6 представлены кривые ТГ, ДСК образца 1, термообработанного в интервале температур $40\text{--}1500^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке Ag.

Ход кривой ТГ показывает, что масса образца уменьшается на всем протяжении нагрева от 100 до 1500°C . Потеря массы образца при температуре 1500°C составляет 0.79% (рис. 6), что говорит об отсутствии взаимодействия с образованием газообразных продуктов. При охлаждении образца в интервале температур $1500\text{--}1200^\circ\text{C}$ изменений массы практически не происходит.

Кривая ДСК при нагревании (рис. 6) до температуры 1390.8°C (теплота плавления -0.3469 мВт/мг) является гладкой. При температуре 1390.8°C начинается процесс плавления кремния, сопровождаемый большим эндотермическим эффектом (удельная теплота химической реакции 42.63 Дж/г). Максимум пика наблюдается при температуре 1414.8°C (теплота плавления 0.6937 мВт/мг), чему соответствует полное расплавление кремния и проникание его в пористый алмазный образец. При этой температуре начинается растворение графита (углерода) на поверхности алмазных частиц и образование карбида кремния, сопровождаемое большим экзотермическим эффектом (удельная теплота химической реакции -106.9 Дж/г). Кривая DSC резко устремляется вниз и достигает минимума при температуре 1424.1°C (теплота кристаллизации -2.196 мВт/мг). Экзотермический эффект завершается при температуре 1444.7°C (теплота кристаллизации -0.4988 мВт/мг).

Следует отметить, что время между максимальной температурой плавления кремния (1414.8°C) и максимальной температурой кристаллизации карбида кремния

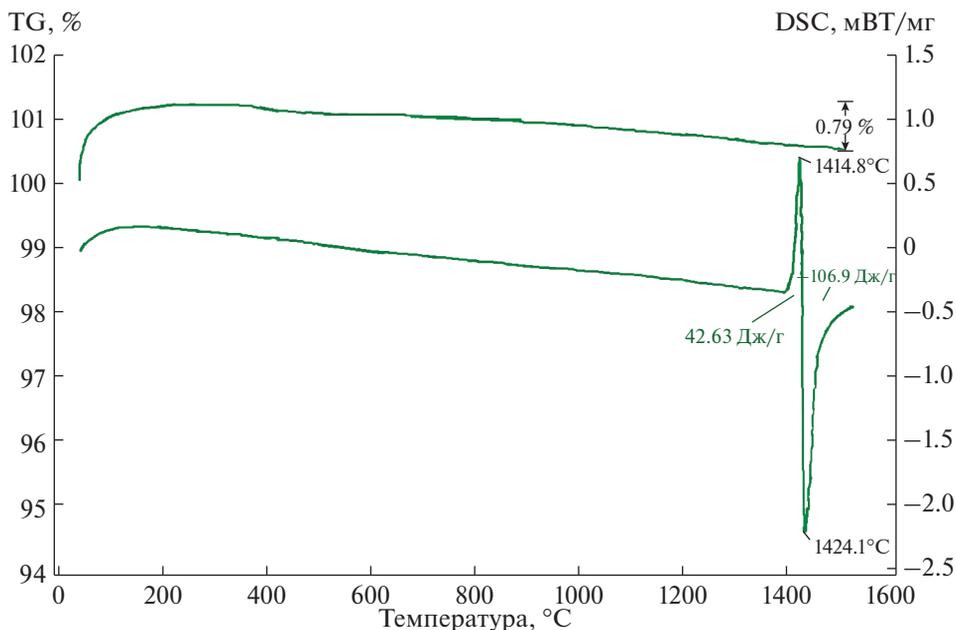


Рис. 6. Кривые TG и DSC, полученные при термообработке образца 1 в интервале температур 20–1500 °С.

(1424.1 °С) составляет около 28 с. Это подтверждает корректность расчета времени пропитки пористой алмазной заготовки (рис. 1).

На рис. 7 представлены кривые DSC образца 1 (сплошная линия) и образца 2 (пунктирная линия), отожженных в интервале температур 1300–1500 °С со скоростью 20 °С/мин в потоке Ag – 50 мл/мин. Образец 2 состоял из алмазного порошка фракции 20/28 мм, в виде дисков размером Ø5 мм, $h = 1$ мм, который предварительно обрабатывали при температуре 1300 °С в среде Ag. После чего на верхнюю поверхность диска укладывали частицу монокристаллического кремния, аналогично образцу 1 (рис. 5а).

Поскольку образцы 1 и 2 практически не отличались по массе, природе и фракционному составу алмаза, кроме предварительной термообработки образца 2 при 1300 °С, интересно сравнить их реакционную способность и поведение при термообработке.

Кривая ДСК образца 1 (рис. 7) повторяет результаты, приведенные на рис. 6. Процесс образования жидкого кремния и карбида кремния для образца 1 начинается немного раньше (1414.8 и 1424.1 °С), чем для образца 2 (1418.0 и 1433.7 °С), различие в температурах начала процесса образования карбида кремния составило 9.6 °С. Выделение тепла для образца 1 прекратилось при 1444.7 °С а для образца 2 при температуре 1472.2 °С. Таким образом, предварительная термообработка алмазного порошка (образец 2) приводит к небольшому затормаживанию процесса образования SiC.

Если сравнить удельные теплоты химических реакций плавления кремния и кристаллизации карбида кремния: 42.63 и –106.9 Дж/г для образца 1 и 79.07 и –134.6 Дж/г для образца 2, у последнего, при кристаллизации SiC, выделяется большая энергия, что связано с образованием большего по объему количества карбида кремния.

При охлаждении образца 1 наблюдался экзотермический эффект (удельная теплота химической реакции –4.76 Дж/г) кристаллизации жидкого кремния, который не прореагировал с графитом, начинающийся при температуре 1394.9 °С (теплота кристалли-

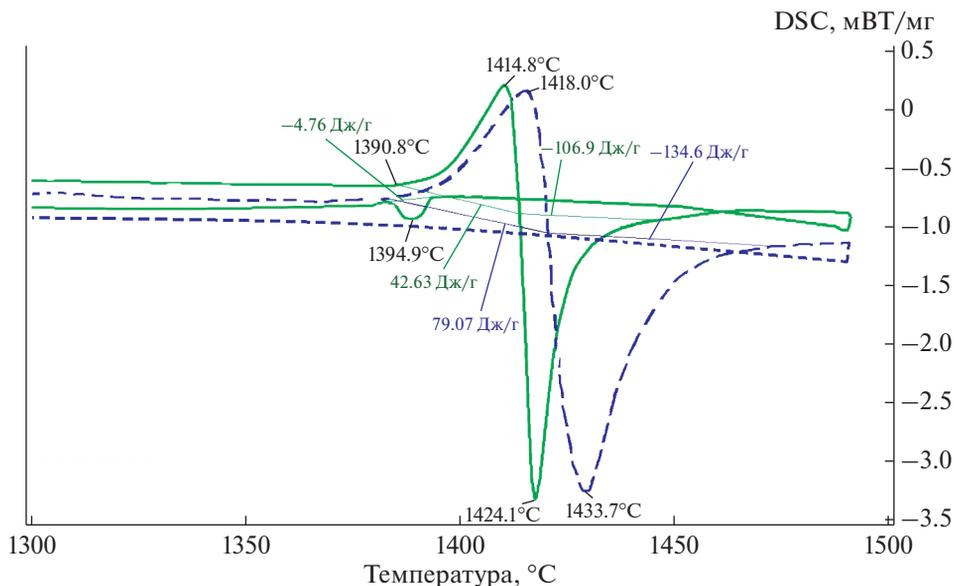


Рис. 7. Кривые DSC, полученные при термообработке образца 1 (сплошная линия) и образца 2 (пунктирная линия) в интервале температур 1300–1500°C.

зации -0.4792 мВт/мг). Температура начала кристаллизации кремния (1394.9°C) практически совпадает с началом его плавления (1390.8°C).

При охлаждении образца 2 экзотермического пика не наблюдался, что также свидетельствует об образовании большего слоя графита на алмазных частицах образца 2 (заранее термообработанного при 1300°C), которого, вероятнее всего, достаточно для полного прохождения реакции между графитом и кремнием с образованием карбида кремния. Поэтому на кривой DSC образца 2 при охлаждении экзотермического эффекта не наблюдается (рис. 7).

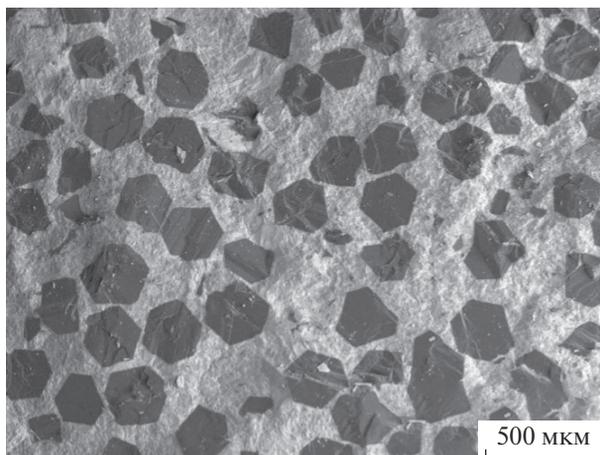


Рис. 8. Микроструктура реакционно-спеченного материала алмаз–карбид кремния.

На рис. 5 представлены микрофотографии образца (таблетки с кремнием) до термообработки при 1490°C (рис. 5а) и после термообработки (рис. 5б). После термообработки на верхней поверхности образца остается контур кремниевого кристалла. Возможно, в месте впитывания кристалла в пористую заготовку, остается тонкая пленка кремния.

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ

На рис. 8 изображена микроструктура композита алмаз–карбид кремния. Темные фазы соответствуют частицам алмаза, светло-серые – β -SiC. Кристаллы алмаза правильной формы, однородно распределены в композите. Пор в материале практически нет, что говорит о прочной межфазной связи между алмазом и карбидом кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний. Изучена природа процесса реакционного спекания углерода (алмаза) с кремнием, рассмотрены модели спекания частиц алмаза, углерода и алмаза с углеродом в присутствии расплавленного кремния, проведен термический анализ взаимодействия алмаза с кремнием, что помогло объяснить процесс взаимодействия алмазных частиц с кремнием на основе модели реакционно-диффузионного механизма Тьюринга и получения материала с микроструктурой, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я. Стекло и керамика // XXI. Перспективы развития. СПб.: Янус. 2001. 303 с.
2. Knippenberg W.F. Growth phenomena in silicon carbide // Philips Res. Report. 1963. V. 18. P. 161–274.
3. Ekstrom T.C., Gordeev S.K. New carbide composites with extraordinary properties // Key Engineering Materials. 1999. P. 75–80.
4. Park J.S., Sinclair R., Rowcliffe D., Stern M., Davidson H. Orientation relationship in diamond and silicon carbide composites // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. № 3. P. 562–565
5. Liu Y., Hu C., Feng W., Men J., Cheng L., Zhang L. Microstructure and properties of diamond/SiC composites prepared by tape-casting and chemical vapor infiltration process // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 15. P. 3489–3498.
6. Matthey B., Kunze S., Hörner M., Blug B., van Geldern M., Michaelis A., Herrmann M. SiC-bonded diamond materials produced by pressureless silicon infiltration // J. Mater. Res. 2017. V. 32. № 17. P. 3362–3371.
7. Taylor A., Klimša L., Kopeček J., Remeš Z., Vronka M., Čtvrtlík R., Tomáščík J., Mortet B. Synthesis and properties of diamond-silicon carbide composite layers // J. Alloys Compd. 2019. V. 800. P. 327–333.
8. Salamone S., Aghajanian M., Horner S.E., Zheng J.Q. Reaction bonded SiC/Diamond composites: Properties and impact behavior in high strain rate applications // Advances in Ceramic Armor XI. 2015. V. 600. P. 111–118.
9. Shoji H., Ohta T. Computer simulations of three-dimensional Turing patterns in the Lengyel-Epstein model // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. № 3. P. 032913.
10. Мюллер У., Ховив А.М. Структурная неорганическая химия. М., Интеллект, 2010. 351 с.
11. Belenkov E.A., Agalyamova E.N., Greshnyakov V.A. Classification and structure of silicon carbide phases // Phys. Solid State. 2012. V. 54. № 2. P. 433–440.
12. Falk A.L., Buckley B.B., Calusine G., Koehl W.F., Dobrovitski V.V. et al. Polytype control of spin qubits in silicon carbide // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 1–7.
13. Howes V.R. The graphitization of diamond // Proceedings of the Physical Society. 1962. V. 80. № 3. P. 648.
14. Harris J.W., Vance E.R. Induced graphitisation around crystalline inclusions in diamond // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1972. V. 35. № 3. P. 227–234.

15. *Evans T., Sauter D.H.* Etching of diamond surfaces with gases // *Philosophical Magazine*. 1961. V. 6. № 63. P. 429–440.
16. *Dallek S., Kabacoff L., Norr M.* Oxidation kinetics of type 2A natural diamond [100] and [111] surfaces by TG // *Thermochimica Acta*. 1991. V. 192. P. 321–326.
17. *Sun Q., Alam M.* Relative oxidation behavior of chemical vapor deposited and type II a natural diamonds // *Journal of the Electrochemical Society*. 1992. V. 139. № 3. P. 933–936.
18. *van Enkevort W.J.P., de Theije F.K.* Etching of diamond // In: Nazare M.H., Neves A.J. editors // *Properties, growth and application of diamond (INSPEC)*. London: Institution of Electrical Engineers. 2001. P. 115–124.
19. *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbon*. 1996. V. 34. № 2. P. 141–153.
20. *Davies G., Evans T.* Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1972. V. 328. № 1574. P. 413–427.
21. *Xie H., Yin F., Yu T.* Strain rate induced graphitization of cubic diamond film // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 104. № 3. P. 031911.
22. *Бутенко Ю.В., Кузнецов В.Л., Чувилин А.Л., Коломийчук В.Н., Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Сегалл Б.* Кинетика графитизации дисперсных алмазов при “низких” температурах // *Журнал прикладной физики*. 2000. Т. 88. № 7. С. 4380–4388.
23. *Khmelniitsky R.A., Gippius A.A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // *Phase Transitions*. 2014. V. 87. № 2. P. 175–192.
24. *De Vita A., Galli G., Canning A., Car R.* A microscopic model for surface-induced diamond-to-graphite transitions // *Nature*. 1996. V. 379. № 6565. P. 523–526.
25. *Canham L.T., Houlton M.R., Leong W.Y., Pickering C., Keen J.M.* Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. № 1. P. 422–431.
26. *Lee J., Kim J., Hyeon T.* Recent progress in the synthesis of porous carbon materials // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 16. P. 2073–2094.
27. *Sibieude F., Benezech G.* Chemical vapour deposition of silicon carbide: an X-ray diffraction study // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. № 5. P. 1632–1636.
28. *Fleisher A., Zolotaryov D., Kovalevsky A., Muller-Kamskii G., Eshed E., Kazakin M., Popov Jr V.V.* Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 14. P. 18023–18029.
29. *Ohtaka O., Shimono M., Ohnishi N., Fukui H., Takebe H., Arima H., Yamanaka T., Kikegawa T., Kume Sh.* HIP production of a diamond/SiC composite and application to high-pressure anvils // *Phys. Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 143. P. 587–591.
30. *Zollfrank C., Sieber H.* Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 1. P. 51–58.
31. *Turing A.* The chemical basis of morphogenesis // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*. 1952. V. 237. № 641. P. 37–72.
32. *Mlungwane K., Sigalas I., Herrmann M., Rodriguez M.* The wetting behaviour and reaction kinetics in diamond–silicon carbide systems // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. № 6. P. 2435–2441.
33. *Haynes W.M.* CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2014. 2666 p.
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.

СИНТЕЗ НЕПРОЗРАЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

© 2021 г. А. Ю. Колобов^{1, 2}, Г. А. Сычева², *

¹ОАО “ДИНУР”, ул. Ильича, 1, г. Первоуральск, Свердловская область, 623103 Россия

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

*e-mail: sycheva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Рассмотрены особенности синтеза непрозрачного кварцевого стекла, сырьем для плавки которого является кварцевый песок производства Раменского горно-обогатительного комбината. Впервые в мире на высокотемпературном dilatометре DIL-402 компании “Netzsch” (Германия) получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагревания–охлаждения. Смоделирован процесс службы огнеупорной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла, выплавленного на плазматронах ОАО “ДИНУР”.

Ключевые слова: кварцевое стекло, схема плазматрона, огнеупорная керамика, свойства кварцевого стекла

DOI: 10.31857/S0132665121030057

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, в условиях импортозамещения, особое внимание исследователей обращается на получение продукта из отечественного сырья. К перспективным способам получения непрозрачного кварцевого стекла для производства огнеупорной кварцевой керамики следует отнести плазменные агрегаты, которые находят все большее применение для получения силикатных расплавов [1]. Основными преимуществами плазменных технологий по сравнению с традиционными способами синтеза являются, в первую очередь, высокая производительность технологических процессов, энергосбережение и экологическая безопасность. В данной работе исследовались особенности синтеза и свойств кварцевого стекла, полученного на плазматронах ОАО “Динур” из кварцевого песка Раменского месторождения, а также смоделирован процесс эксплуатации огнеупорной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-7. Режим работы CuK_α -излучение, никелевый фильтр, 40 кВ, 30 мА.

Кривые термического расширения кварцевых стекол получали на высокотемпературном dilatометре DIL-402 фирмы Netzsch. Оптическая микроскопия в отраженном

свете выполнялась на микроскопе Neophot 32, в проходящем – на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия).

В ОАО “ДИНУР” в качестве сырья для производства кварцевого стекла, которое идет на получение огнеупорной кварцевой керамики, используют кварцевый песок месторождения “Раменское”, обогащенный и очищенный на Раменском горно-обогатительном комбинате (ГОК). В центральной заводской лаборатории ОАО “ДИНУР” проводят химический анализ получаемого из ГОК сырья. По данным химического анализа кварцевого песка месторождения Раменское, полученного из различных его участков, в основном на $99.2 \pm 0.2\%$ он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция, алюминия и вода.

Плавку кварцевого стекла на ОАО “ДИНУР” ведут в плазменных реакторах типа ПР-450. Принципиальная схема плазменного реактора ПР-450 представлена на рис. 1.

Обогащенный кварцевый песок Раменского месторождения подается в специальных загрузочных емкостях на верхнюю площадку плазмотронов. Затем он засыпается в бункер 9 через барабанный питатель 10. Кварцевый песок поступает в плавильную камеру 1, состоящую из нескольких секций. Камера имеет необходимую конусность, чтобы наплавленный слиток мог свободно выходить. Перед входом в камеру располагаются два графитовых электрода 8, находящиеся под углом $\alpha 36^\circ$ друг к другу. Нижние концы электродов 8 располагаются на расстоянии $l = 40\text{--}50$ мм друг от друга. Здесь генерируется электрическая дуга, на которую подается кварцевый песок и происходит его расплавление. Так как при плавке происходит постепенное сгорание электродов, для подачи новых электродов служит механизм подачи электродов 11. В поверхностном слое слитка (блока) в плавильной камере 1 происходит полное проплавление материала. Производительность реактора зависит от качества песка (содержания примесей) и фракционного состава сырья (крупности зерна). Рабочий ток дуги составляет не менее 1100 А при напряжении около 380 В. По мере наплавления блока из непрозрачного кварцевого стекла, он вытягивается из камеры с помощью специального механизма для вытягивания, а затем транспортируется на специальную площадку. Там его тщательно очищают от поверхностной кварцевой корки, состоящей из не расплавившегося кварцевого песка, а также попавших из электродов частичек графита. Средняя скорость наплавления составляет 2 см в минуту и может варьироваться в пределах 1 см стекла за 20–40 с в зависимости от качества песка и скорости загрузки сырья.

На рис. 2 приведена фотография этапа выработки стекла и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка.

Как видно из рис. 2, наплавленный блок представляет собой стержень длиной около трех метров и 450 мм в диаметре, средняя масса составляет 680 кг. В отличие от обычного чистого кварцевого стекла, полученные слитки не являются прозрачным материалом. Непрозрачность обусловлена многократным преломлением попадающего внутрь материала луча на границах зерен и многочисленных мельчайших пор, а также попавших из электродов частичках графита [2].

На подложке (вертикальный поршень с площадкой) из плазмотрона вытягивается блок кварцевого стекла, который затем складывается на накопительной площадке в зоне охлаждения. После охлаждения он очищается от внешней оболочки слитка, загрязнений, включений графитовых электродов. Очищенные слитки измельчаются в дробилках и сортируются по фракциям на (0–5) мм и свыше 5 мм. Фракция более 5 мм возвращается на дополнительное дробление, а фракция (0–5) мм на виброситах рассеивается на более мелкие фракции. Следующий этап – это подготовка литейного шликера кварцевого стекла, который идет на производство кварцевых огнеупорных изделий. Готовые изделия подвергают обжигу и сушке. На последней стадии происходит сборка готовых изделий.

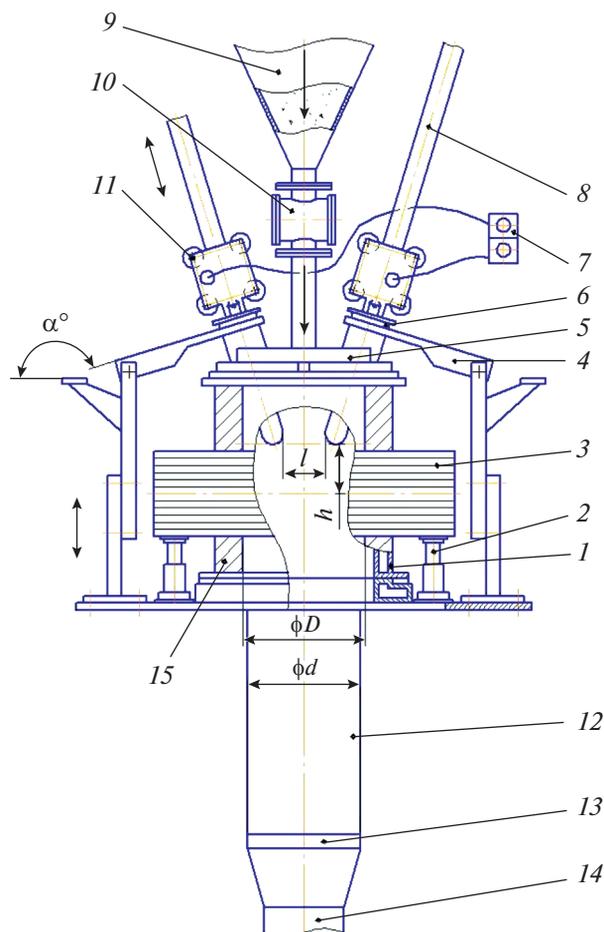


Рис. 1. Принципиальная схема плазменного реактора ПР-450: продольные электроизоляционные секции (1); регулировочный винт (2); магнитная система (3); кронштейн (4); крышка (5); втулка для охлаждения электродов (6); блок управления (7); стержневые электроды (8); бункер (9); барабанный питатель (10); механизм подачи электродов (11); слиток непрозрачного кварцевого стекла (12); площадка для наплавления кварцевого стекла с подложкой из кварцевого стекла, или “затравкой” (13); механизм вытягивания слитка (14); кожух (стенка) плавильной камеры (15); l – расстояние между электродами; h – расстояние от электродов до зоны расплава (наплавления); D – диаметр плавильной камеры; d – диаметр слитка; α – угол наклона электрода.

Результаты рентгенофазового анализа кварцевого стекла

По данным рентгенофазового анализа (РФА) [3, 4], наибольшее количество кварца (10–12%) было обнаружено в плотной корке на поверхности слитка, содержание кристобалита в корке не превышало 2.0%. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым силикатным стеклом. В некоторых образцах присутствие кристобалита было установлено методом РФА (в некоторых случаях до 1.0%). Петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на пузырьках газа, трещинах, вдоль свай или на границе инородных включений. В качестве таких включений могут выступать, например, частицы электродного графита или металла обору-



Рис. 2. Фотография этапа выработки стекла (а) и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка (б).

дования. На рис. 3 представлены: внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (а) и сердцевины блока (б), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (в), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (г).

На рис. 4 представлены микрофотографии фрагментов внутренней структуры в объеме кварцевого стекла.

По данным РФА установлено, что наиболее интенсивно образование кристобалита происходит при температуре 1400°C [3, 4].

Зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры

Одним из важнейших теплофизических свойств для характеристики огнеупорных изделий является термостойкость (или термическая стойкость, или термостабильность) – свойство материалов противостоять напряжениям, вызванным изменениями температуры. Нужно, чтобы при этом материал сохранял свои свойства и не разрушался. При расчете термостойкости следует учитывать многие влияющие на нее факторы. Прежде всего, это коэффициент теплового расширения, теплопроводность, упругие свойства материала, а также форма и размер конкретного изделия. Основным методом исследования в нашей работе была высокотемпературная дилатометрия, которая позволяет не только оценить численные значения коэффициентов термического расширения, но и смоделировать процесс нагрева и охлаждения огнеупорного изделия в тепловом агрегате. Многочисленные циклы нагревание–охлаждение позволяют, во-первых, оценить термостойкость конкретного материала, во-вторых, получить важные численные характеристики расширения–усадки изделий в широком температурном интервале с необходимыми изотермическими выдержками. Основной областью применения кварцевого стекла является производство изделий из кварцевой керамики. Таким образом, кварцевая керамика – это материал на основе диоксида кремния, основу которого составляет не кристаллическая, а аморфная (стекловидная) фаза. Кварцевая керамика обладает целым рядом исключительно ценных свойств.

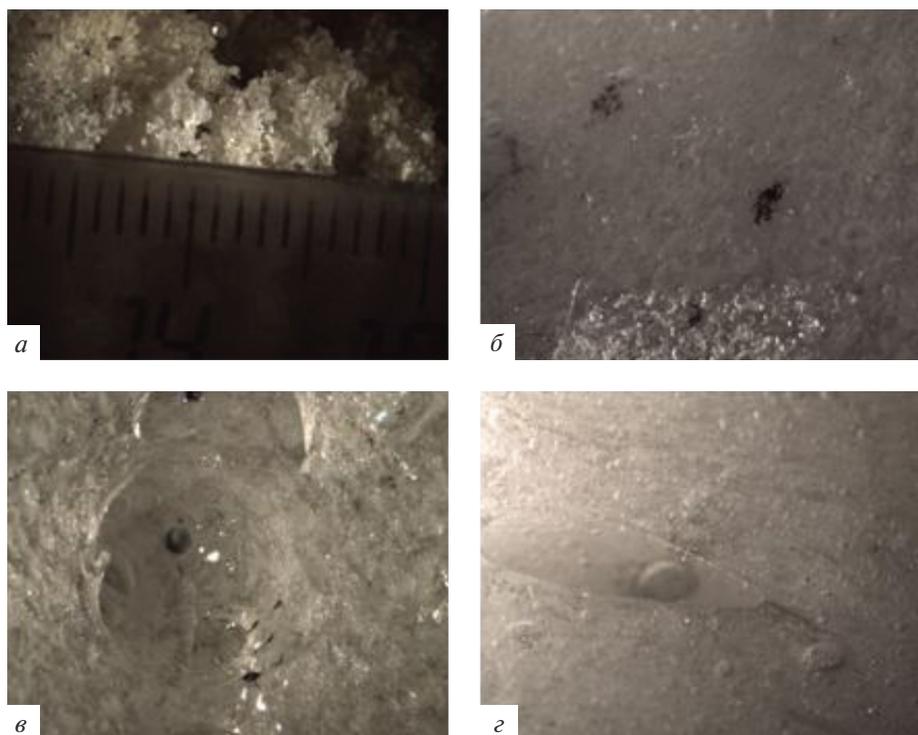


Рис. 3. Внешний вид кристаллической корки (шубы) кварцевого блока (*a*), внешний вид кварцевого стекла (сердцевины блока) с включениями (*б*), нитевидная кристаллизация вокруг пузырька газа (*в*), газовый пузырь в массе кварцевого стекла (*з*). Масштаб указан на рис. 3*a*. Ширина рисунка 19 мм.

Благодаря низкому температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) она имеет высокую термостойкость. Химически устойчива к действию кислотных сред. Механическая прочность с ростом температуры повышается за счет возрастающей роли вязкого течения материала. Незначительное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом температуры позволяет использовать изделия из кварцевой керамики для изготовления различных составных элементов космической и ракетной техники.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги образцов кварцевого стекла при температурах 1200, 1300, 1400°С в течение 1, 2 и 5 ч. На рис. 5 приведен внешний вид образцов, выпиленных из блока кварцевого стекла. Образец представляет собой параллелепипед длиной 20 ± 2 мм. Основание параллелепипеда квадрат со стороной около 5 мм. Образцы выпиливали из очищенного блока кварцевого стекла сразу после плавки. Блок стекла был один и тот же для всех испытаний. Перед каждым измерением размер точно фиксируется с помощью штангенциркуля. Измеренная цифра вносится в программу измерений.

В табл. 1 приведено описание режимов десяти циклов неизотермических обжигов образцов кварцевых стекол, используемых для получения огнеупорной кварцевой керамики.

Под циклом понимается процесс разогрева образца кварцевого стекла со скоростью $V = 2,5, 5$ или $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до определенной температуры (максимальная составляет 1400°С и ограничена возможностями прибора) и последующим охлаждением с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 400°С. То есть первый и все последующие циклы по-

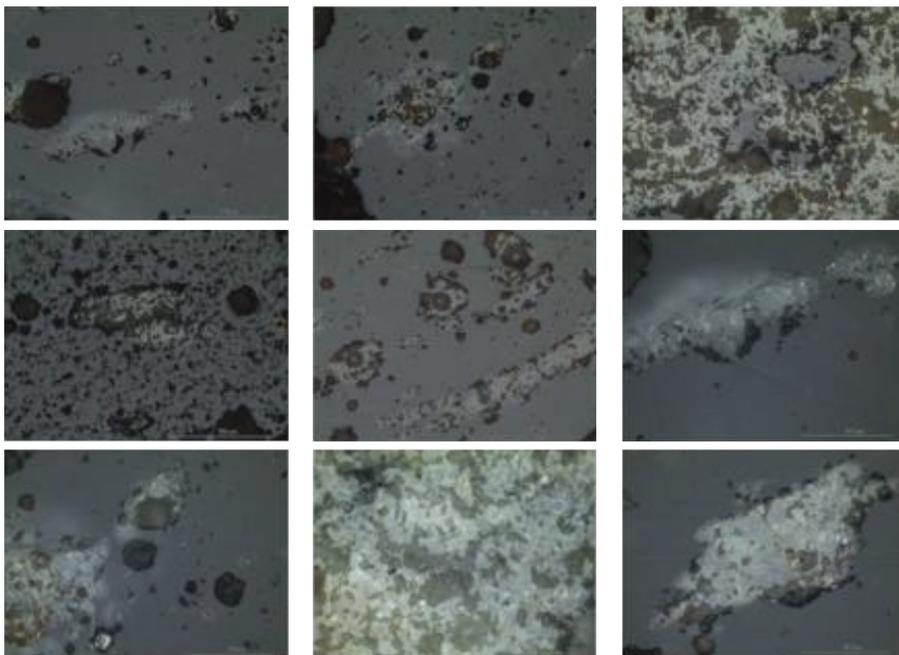


Рис. 4. Фрагменты внутренней структуры кварцевого стекла (увеличение $\times 500$).

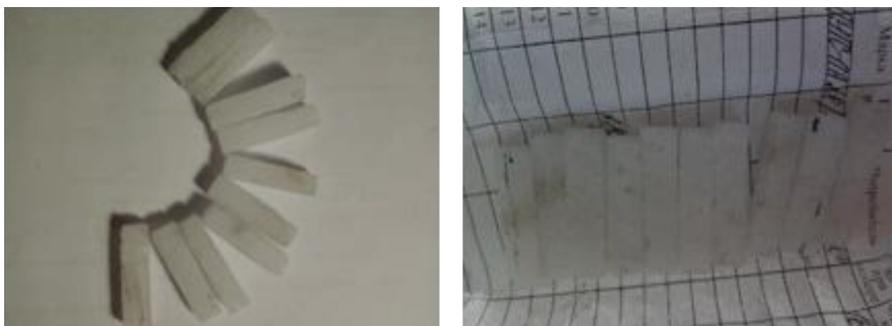


Рис. 5. Внешний вид образцов, выпиленных из блока кварцевого стекла (20×5 мм).

вторяющиеся и без изотермической стадии. Охлаждение прибора и измерительной ячейки до комнатной температуры происходит естественным образом в результате теплообмена с окружающей средой.

Изменения длины образца от температуры представлены на рис. 6. Они позволяют оценить значения усадки в абсолютных значениях.

На рис. 7 и 8 представлены зависимости изменения линейных размеров образцов от температуры и времени обжига для кварцевых стекол в различных режимах нагрева и охлаждения (рис. 7) и зависимости изменения линейных размеров образцов от температуры для серии повторных обжигов (рис. 8). В качестве единиц измерения для оценки роста и усадки кварцевых стекол использовали изменения линейных размеров об-

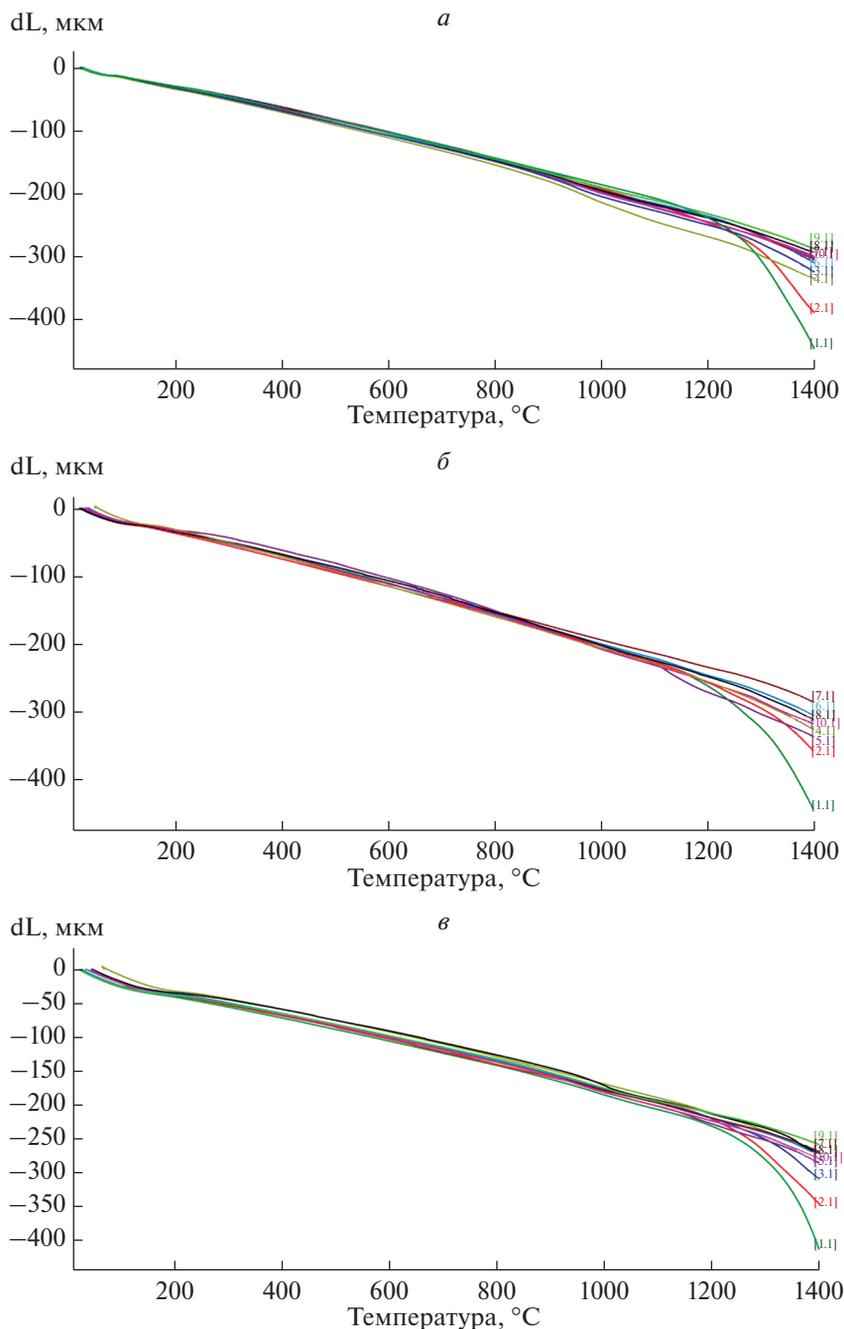


Рис. 6. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла ($\mu\text{м}$) после различных циклов термообработок, описанных в табл. 1, от температуры: режим нагревания 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*a*); режим нагревания 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*б*); режим нагревания 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (*в*). Нумерация кривых разогрева для всех рисунков: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

Таблица 1. Режимы неизотермических обжигов кварцевых стекол

	V нагрева 2.5°C/мин V охлаждения 10°C/мин	V нагрева 5°C/мин V охлаждения 10°C/мин	V нагрева 10°C/мин V охлаждения 10°C/мин
1 цикл	Нагревание от 30 до 1400°C 9 ч 8 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 648 мин	Нагревание от 30 до 1400°C 4 ч 34 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 374 мин	Нагревание от 30 до 1400°C 2 ч 17 мин Охлаждение от 1400 до 400°C 1 ч 40 мин Итого: 237 мин
2 цикл	1296 мин	748 мин	474 мин
3 цикл	1944 мин	1122 мин	711 мин
4 цикл	2592 мин	1496 мин	948 мин
5 цикл	3240 мин	1870 мин	1185 мин
6 цикл	3888 мин	2244 мин	1422 мин
7 цикл	4536 мин	2618 мин	1659 мин
8 цикл	5184 мин	2992 мин	1896 мин
9 цикл	5832 мин	3366 мин	2133 мин
10 цикл	6480 мин	3740 мин	2370 мин

расца в % от начального размера. Зависимости температурного коэффициента линейного расширения от температуры и скорости нагрева представлены на рис. 9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Как нами было установлено ранее [2, 3], стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла при температурах выше 1000°C еще стабильны. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла и кристобалита при этих температурах близки и возникающие при этом напряжения быстро релаксируют. Частично закристаллизовавшийся образец стекла почти неотличим от основного стекла. При этом кристаллизация повышает жесткость изделия из кварцевого стекла – закристаллизованные изделия могут использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги при температурах 1200, 1300, 1400°C в течение 1, 2 и 5 ч (рис. 7). Получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (рис. 8) и данные по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) в широком температурном диапазоне (рис. 9). Большие перепады значений коэффициентов в низкотемпературной области (до 200°C) связаны с термостабилизацией измерительной системы и, как следствие, нелинейным нагреванием в указанной области температур и не представляют практического интереса. Материал измерительной ячейки (корунд) предназначен для работы в высокотемпературной области.

Оценены скорости усадки образцов из кварцевого стекла. Известно, что усадка в обжиге кварцевой керамики составляет 3.5–5.0% в зависимости от плотности сырца [5, 6]. При температуре около 1200°C начинается медленный процесс кристаллизации кварцевого стекла с образованием высокотемпературного α -кристобалита, который при охлаждении переходит в низкотемпературный β -кристобалит. В свою очередь β -кристобалит за счет сокращения своего объема ухудшает термическую стойкость изделий. Сложность данного процесса состоит в том, что кристобалитизация и спекание совпадают по температуре.

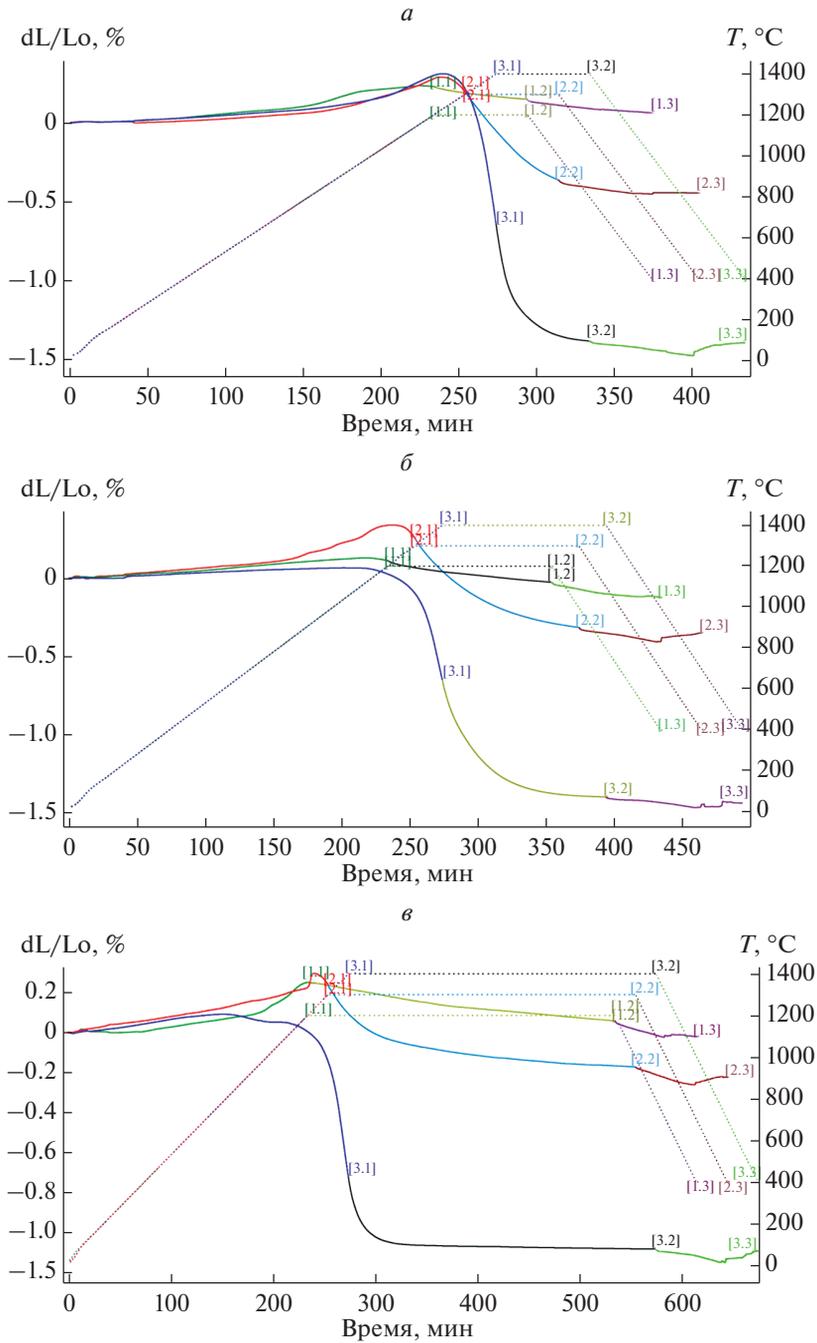


Рис. 7. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (%), предварительно нагретого до $T=1200^{\circ}\text{C}$: [1.1] – разогрев, [1.2] – изотермическая выдержка, [1.3] – охлаждение; $T=1300^{\circ}\text{C}$: [2.1] – разогрев, [2.2] – изотермическая выдержка, [2.3] – охлаждение; $T=1400^{\circ}\text{C}$: [3.1] – разогрев, [3.2] – изотермическая выдержка, [3.3] – охлаждение; от времени (сплошная кривая) и температуры (пунктирная кривая) для времени выдержки 1 ч (*a*), 2 ч (*б*), 5 ч (*в*).

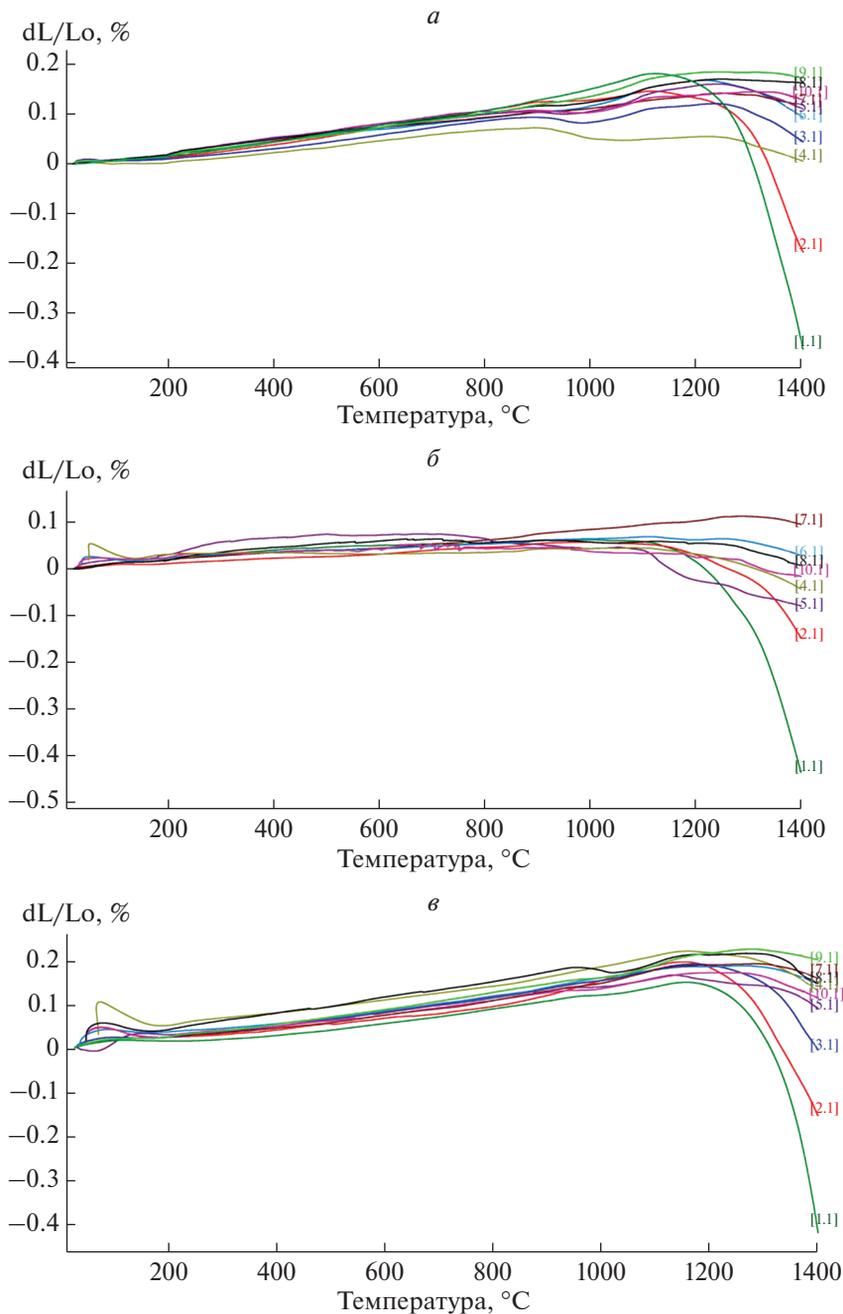


Рис. 8. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (% к начальной длине) после различных циклов термообработок, описанных в таблице 1, от температуры: режим нагрева 2.5°C в мин (*a*); режим нагрева 5°C в мин (*б*); режим нагрева 10°C в мин (*в*). Нумерация кривых разогрева для всех рисунков: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

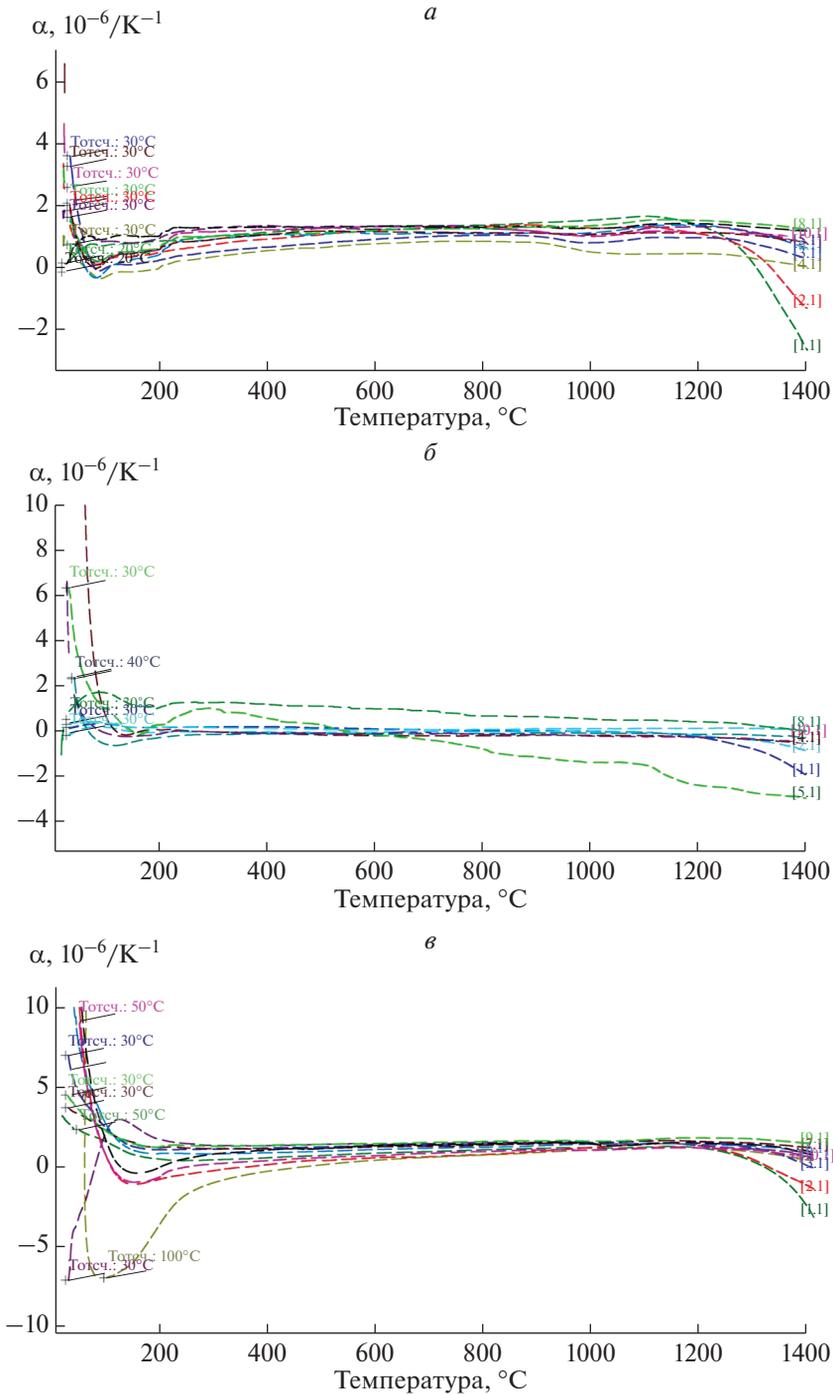


Рис. 9. Зависимости изменения температурного коэффициента линейного расширения образцов кварцевого стекла после различных циклов термообработок, описанных в таблице, от температуры: режим нагревания 2.5°C в мин (*a*); режим нагревания 5°C в мин (*b*); режим нагревания 10°C в мин (*e*).

Смоделирован процесс службы кварцевого стекла. Результаты представлены на рис. 7, 8. Из рис. 7 видно, что величина максимальной усадки растет с ростом температуры. Как видно из рис. 8, всю область исследуемых температур для первичного и повторного обжига кварцевого стекла можно разбить на два достаточно четко различающихся интервала. Первый интервал – среднетемпературный до 1200°C. В этих условиях структура стекла сохраняется в основном “замороженной”. При этом в стекле коэффициент расширения положителен и относительно мало меняется с изменением температуры при повторных обжигах (рис. 9). Колебания значений ТКЛР и линейных размеров в данной области связаны со структурой конкретного образца и его внутренними дефектами. Именно этот интервал температур представляет максимальный интерес для большинства современных практических применений кварцевого стекла. Второй интервал – высокотемпературный свыше 1200°C. В этих условиях вещество находится в метастабильном состоянии. В нем наблюдается резкая зависимость коэффициента расширения от температуры с переменной знака примерно в середине интервала. Для последующих обжигов (после третьего цикла) два характерных интервала не определяются, изменение длины образца происходит незначительно, коэффициент теплового расширения меняется мало. Методом РФА в исследуемых образцах фиксируется образование кристобалита, количество которого возрастает с увеличением температуры и длительности выдержки. Максимальное значение – 23% при изотермической выдержке в течение 5 ч при 1400°C и 35.5% после 10 циклов “разогрев–охлаждение” до 1400°C со скоростью нагревания 2.5°C/мин. Скорость изменения линейного размера и абсолютная величина усадки растут с увеличением скорости нагрева. Величина усадки уменьшается с ростом числа нагревов и с ростом количества кристобалита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в мире на высокотемпературном dilatометре DIL-402 компании “Netzsch” (Германия) получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагрева–охлаждения (скорости нагревания 2.5, 5 и 10°C/мин). Специфика свойств кварцевой керамики в режиме нагревания–охлаждения определяет области ее применения для производства огнеупорных изделий. Там, где необходимо многократная эксплуатация изделий, нужно использовать температуру не более 1100–1200°C. В случае необходимости увеличения температуры до 1600°C возможно лишь однократное применение.

Впервые смоделированы процессы “разогревания–охлаждения” для полученного продукта плавки кварцевого песка с выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1200, 1300 и 1400°C для десяти циклов с различной скоростью разогрева 2.5, 5 и 10°C в мин. Указаны возможности кратности использования изделий огнеупорной кварцевой керамики при различных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Минько Н.И., Кочурин Д.В., Макаров А.В. Плазменные технологии в производстве стекла // Стекло и керамика. 2019. № 7. С. 3–7.
2. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. Москва. “Металлургия”. 1974. 264 с.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Quartz Glass Obtained from Ramenskii Sand on Dinur Plasma Torches: Features of Crystallization on Polished Surface // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. № 12. P. 2359–2362.

4. Колобов А.Ю., Сычева Г.А. Особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО “ДИНУР” из кварцевого песка Раменского месторождения // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 3. С. 281–290.
5. Будников П.П., Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. 1967. Вып. 3. С. 511–542.
6. Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Сапожников А.Н., Паклин А.С. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал–Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60–64.
7. Насыров Р.Ш., Бодунов Б.П., Артемьев Д.А. Мелкозернистая неоднородность кварцевого стекла // Стекло и керамика. 2018. № 12. С. 17–21.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ LA-Q-ICP-MS

© 2021 г. О. Н. Королева^{1, *}, Д. А. Артемьев¹, В. А. Булатов²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
т. Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317 Россия

²Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

В работе представлены методика и особенности определения химического состава борсодержащих стекол методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-Q-ICP-MS). В качестве исследуемых материалов применялся ряд стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ с содержанием бора от 2.2 до 16.1 мас. %. При анализе использовались международные стандартные образцы NIST SRM-610 и SRM-612, а также природные кристаллы данбурита и датолита в качестве контрольных образцов сравнения. Установлена корреляция при сопоставлении результатов содержания натрия, бора, германия и кремния в стеклообразных образцах с данными рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что оптимальными условиями определения химического состава методом LA-Q-ICP-MS являются максимальный размер пучка лазера, не превышающий 40 мкм, энергия абляции выше 20–22 Дж/см² и использование в качестве внешнего стандарта для бора кристаллов природных боросиликатов. Определены закономерности потерь бора при синтезе стекол стандартным методом закали расплава, которые для изученных систем варьируют в пределах от 13.5 до 32 отн. %.

Ключевые слова: стекла, бор, LA-Q-ICP-MS

DOI: 10.31857/S0132665121030069

ВВЕДЕНИЕ

Борсодержащие стекла являются важными функциональными материалами, представляющими интерес для атомной промышленности, энергетики, медицины, электроники и других отраслей [1–6]. Но их синтез в лабораторных условиях сопряжен с трудностями, связанными с тем, что фактический состав стекло часто не соответствует заложенному в шихте вследствие высокой летучести бора и его соединений [7]. По этим причинам возникает необходимость строгого контроля составов полученных борсодержащих материалов. Однако, аналитические методы часто имеют проблемы с возможностью или низкой точностью определения легких элементов, имеющих важное значение в изготовлении промышленных стекол.

Из литературы известны ряд методик определения малых концентраций бора на уровне ppm. Так, природные объекты характеризуются содержаниями от 1 до 130 ppm – в раковинах и кораллах [8–12], до 10 ppm в воде [13, 14] и 25 ppm в почве [15]. Диапазон концентраций бора в вулканических и осадочных породах варьирует по разным дан-

ным от 1 до 2000 ppm [16–18]. Методы, используемые для определения микросодержаний бора, разнообразны и позволяют подобрать оптимально подходящий для поставленных целей и применимый к выбранным объектам. Выбор в пользу того или иного метода определяется погрешностями и пределами обнаружения бора.

Использование бора в промышленных и сельскохозяйственных целях (стеклянные и керамические материалы, удобрения, текстиль и т.д.) характеризуется гораздо большими концентрациями. Однако при определении содержания бора в образцах, таких как стекла, керамика, сплавы, вопрос выбора метода является неоднозначным. Существует ряд аналитических сложностей, связанных с особенностями физико-химических свойств бора. Во-первых, высокая летучесть борсодержащих соединений может стать причиной частичной потери бора из водных растворов, особенно в кислой среде. Во-вторых, летучие компоненты могут приводить к “эффекту памяти”, возникающему при распылении материала образца и оседанию капель на поверхностях прибора. В-третьих, “матричный эффект”, вызванный эффектом пространственного заряда, наиболее значим для легких ионов и может существенно влиять на результат измерения концентрации изотопов бора [8, 19, 20].

Существует ограниченное число работ, в которых приводятся данные анализа химического состава стекол или других материалов, содержащих бор в макроколичествах. Из них можно выделить результаты, полученные методами LA-МС-ICP-MS [21–24], МС-ICP-MS [25–27], ICP-OES [26–28], LIBS [29–31], SIMS [32], SEM-EDX и EPMA [33–35], XRF [36] и мокрой химии [37–39]. Определение макроконцентраций бора в борсодержащих минералах ограничивается несколькими методами: PTIMS [40], LA-МС-ICP-MS [23], PIGE, EPMA [41, 42].

Нашими приоритетами при выборе метода анализа стекол являлись отсутствие необходимости сложной пробоподготовки, точность и неразрушаемость образца при аналитических исследованиях. Кроме того, был принят во внимание сравнительный анализ результатов определения концентрации бора в различных материалах методом LA-ICP-MS [23, 43]. Целью нашей работы стало установление особенностей и возможностей определения макрохимического состава борсодержащих стекол с помощью метода лазерной абляции, совмещенного с анализом, выполняемым с применением квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (LA-Q-ICP-MS). В настоящей работе приводятся данные по ряду составов борогерманатных и борогерманосиликатных стекол, оптимизации условий измерений их химического состава, отработке методики определения макроконцентраций бора. Для подтверждения результатов использовались данные, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа в реализации на электронно-зондовом микроанализаторе (EPMA).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез стекол

Для исследования были синтезированы стекла в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$, составы которых приведены в табл. 1. Также использованы природные борсодержащие минералы (датолит и данбурит), отличающиеся выдержанностью химического состава и минимальными изоморфными замещениями позиций Ca–Si–B другими элементами.

Для приготовления шихты использовали карбонат калия (Na_2CO_3) квалификации “х. ч.”, оксид бора обезвоженный (B_2O_3) квалификации “х. ч.”, оксиды германия (GeO_2) и кремния (SiO_2) квалификации “х. ч.”. Реактивы прокаливали в сушильном шкафу при температуре 130°C в течение 4 ч, после чего взвешивали в необходимых пропорциях на электронных лабораторных весах специального класса точности Сартотосм SE224-С ($d = 0.1$ мг). Плавление шихты проводили в платиновом тигле в муфельной печи ПКЛ-1.2-12 при температуре 1200°C до полной гомогенизации распла-

Таблица 1. Состав шихты синтезированных стекол и состав использованных минералов

№ п.п.	Наименование	Мольная доля оксида				Состав стекла и минералов	Массовая доля элемента, ω				
		Na ₂ O	B ₂ O ₃	GeO ₂	SiO ₂		B	Na	Si	Ca	Ge
1	Стекло 1	12	52	10	26	12Na52B10Ge26Si	16.13	7.91	10.47		10.41
2	Стекло 2	12	39	10	39	12Na39B10Ge39Si	12.31	8.06	15.99		10.60
3	Стекло 3	12	26	10	52	12Na26B10Ge52Si	8.36	8.21	21.72		10.79
4	Стекло 4	22.5	25	7.5	45	22.5Na25B7.5Ge45Si	8.16	15.62	19.08		8.22
5	Стекло 5	22.5	22	7.5	48	22.5Na22B7.5Ge48Si	7.21	15.69	20.44		8.26
6	Стекло 6	10	10	80	—	10Na10B80Ge	2.23	4.75			59.97
7	Стекло 7	20	20	40	—	20Na20B40Ge	4.85	10.32			48.90
8	Стекло 8	35	35	30	—	35Na35B30Ge	9.77	20.78			28.12
9	Датолит 1					CaBSiO ₄ (OH)*	6.76		17.56	25.05	
10	Датолит 2					CaBSiO ₄ (OH)*	6.76		17.56	25.05	
11	Данбурит					Ca[B ₂ Si ₂ O ₈]*	8.79		22.85	16.30	

Примечание. * Приведен стехиометрический состав минералов

ва. Затем расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. Для предотвращения поглощения влаги, образцы помещали в герметичный эксикатор с силикагелем.

Рентгеноспектральный микроанализ (EPMA)

Определение химического состава выполнено в ЦКП “Геоаналитик” (г. Екатеринбург) на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX100 (Франция) с использованием волновых спектрометров с кристалл-анализаторами PC2, TAP, LPET, LLIF. Регистрация бора проводилась в спектрометре с полипропиленовыми окнами, обладающими слабым коэффициентом поглощения мягкого рентгеновского излучения. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов на образце 40 нА с расфокусированным пучком 10 мкм. Использовались стандартные образцы CaSiO₃ (для определения Si и Ca), хлорапатит (Cl), жадеит (Na), Rb-стекло (Ge), датолит (B). Время измерения интенсивности в пике каждой аналитической линии составляло 10 с (Na, Si, Ca и Cl) и 20 с (B и Ge), значение фона определено в линейном приближении измерением с двух сторон от пика за половинное время.

LA-Q-ICP-MS

Состав минералов и синтезированных стекол исследовался с помощью лазерной абляционной системы New Wave Research UP-213, сочлененной с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7700х. Измерения проводились на Nd : YAG UV лазере с длиной волны 213 нм с настройками плотности потока, варьировавшими в пределах 18–25 Дж/см², и скоростью потока газа-носителя (He) в ячейке 0.5–0.6 л/мин. При этом использовались настройки масс-спектрометра с мощностью источника плазмы 1450–1500 Вт. Скорость потока рабочего газа-носителя (Ar) варьировала в разных сессиях в пределах 0.85–0.95 л/мин, расход плазмообразующего газа в масс-спектрометре составлял 15 л/мин, расход вспомогательного газа – 0.9 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по эталонному материалу NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался на уровне ниже 0.3%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th при настройке по NIST SRM-612 составляло приблизительно 1:1. Опти-

Таблица 2. Таблица значений концентраций элементов в используемых стандартах, ppm

Стандарт	Источник данных	B	Na	Si	Ca	Ge
1 NIST SRM-612	[44]*	24.4–54.0	91440–103991	314026–343000	75700–89726	32.77–42.0
	[45]**	34.3 ± 1.7	101635	337040	85050	36.1 ± 3.8
2 NIST SRM-610	[44]	274.5–384	88400–102300	297773–352000	77700–84530	391.3–505
	[45]	350 ± 56	99409 ± 2230	325800 ± 2340	81476 ± 1430	447 ± 78
3 Датолит	CaBSiO ₄ (OH)***	67600	–	175600	250500	–
4 Данбурит	CaB ₂ Si ₂ O ₈	87900	–	228500	163000	–

Примечание. * Приведен разброс значений из разных литературных источников по базе данных GEOREM. ** Принятые для расчета данные из [45]. *** Рассчитанный стехиометрический состав минерала.

мизация настроек масс-спектрометра при калибровке была проведена на спектр масс легких элементов. Внешние калибровочные стандарты анализировали каждые 9–10 точек для учета дрейфа лазера и масс-спектрометра. В качестве внешнего стандарта использовались международные стандартные материалы NIST SRM-610 и NIST SRM-612, а также внутрилабораторные стандарты, представленные тремя природными кристаллами датолита и данбурита. Массовые значения элементов для NIST SRM-610 и SRM-612 были взяты из базы референсных значений GeoReM (табл. 2).

Абляция стекол проводилась в режимах точки и линии. Размер лазерного пятна варьировал в диаметре от 30 до 80 мкм при частотах 10–20 Гц. Время подсчета для каждой массы составляло 50 мс. Наиболее оптимальными параметрами лазера оказались размеры пятна абляции 40 мкм, при плотности потока 20–22 Дж/см² и частоте 20 Гц. При этих параметрах происходит более равномерное испарение исследуемых стекол с минимальным растрескиванием и разбрызгиванием аблируемого материала вокруг кратера. Размер кратера определялся исходя из наименьшей интенсивности сигнала, достаточной для подсчета количества вещества, достигаемого детектора масс-спектрометра. Время анализа для каждого образца составляло 90–100 с, включая измерение фона в течение 30–40 с и анализ в течение 60 с. Предварительная абляция в течение 2–3 с проводилась перед каждым анализом. Между анализами, а также между анализом и предабляцией использовалась продувка газом в течение 120 с.

Расчет проводился согласно стандартным методикам, описанным в работе [46] в программном комплексе Iolite [47], с использованием в качестве внутреннего стандарта ²⁹Si (для борогерманосиликатных стекол) и ²³Na (для борогерманатных стекол) и нормализации содержаний до 100% оксидных форм используемых элементов. Для расчета использовались интенсивности сигналов элементов ¹⁰B, ²³Na, ²⁹Si, ⁴³Ca, ⁷²Ge, как имеющие наименьшие интерференционные наложения в области используемых составов.

Новизна предлагаемой методики определения химического состава борсодержащих стекол методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб заключается в возможности экспрессного измерения макросодержаний бора в стеклах без трудоемкой подготовки исследуемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом LA-Q-ICP-MS проведено исследование стеклообразных образцов 1–8. Для расчета первоначально были использованы международные стандарты NIST SRM-610 и SRM-612. На начальном этапе расчета определялись содержание основных компонентов, которые нормировались на 100%. Затем содержания элементов пере-

считывались в оксидные формы и пропорционально уменьшались до получения 100% суммы всех оксидов и соответственно высчитывались содержания внутреннего стандарта: ^{29}Si – для стекол 1–5 и ^{23}Na – для стекол 6–8. При следующей расчетной итерации получались содержания элементов в ppm, при пересчете которых на оксидные формы получались суммы их оксидных форм близкие к 100%.

Результаты, полученные по бору со стандартом NIST SRM-612, оказались значительно сильнее занижены, чем по NIST SRM-610. Вероятно, это связано с более низкими концентрациями бора в NIST SRM-612, составляющими 34.3 ppm, тогда как для NIST SRM-610 эта величина составляет 350 ppm (см. табл. 2), что при экстраполяции данных на несколько порядков дает более существенную ошибку. Таких недостатков лишены Si и Ca, концентрации которых довольно высоки в используемых стандартах и составляют около 33 и 8 мас. % соответственно [48]. Вследствие этого расчет Si и Ca в боросиликатах и стеклах не вызывает значительного систематического отклонения. Другим возможным фактором занижения при больших содержаниях являются матричные эффекты, связанные с различием структуры, состава, физико-химических свойств и различной степени абляции в стандартных образцах, природных боросиликатных минералах и изученных синтетических стеклах. Исходя из вышесказанного, рассчитанные по NIST SRM-612 данные не приводятся и не обсуждаются в работе, тогда как результаты анализов, полученные при расчете по NIST SRM-610 приведены в табл. 3 и названы в данной статье как результаты, полученные по методике № 1.

Для установления корректности значений определения бора были также исследованы образцы природных минералов – два кристалла датолита и данбурит (результаты приведены в табл. 3). Исходя из того, что в измеренных с помощью NIST SRM-610 и SRM-612 природных образцах датолита и данбурита содержания бора занижаются на 6–20 отн. % при сравнении со стехиометрическим составом, при этом точность в среднем около 14.6 отн. %, можно говорить о систематическом занижении результатов по бору, рассчитанных с помощью стандартных образцов NIST. При этом относительное стандартное отклонение (RSD), показывающее точность, в среднем составляло 5.1%. Остальные элементы (Ca и Si), рассчитанные по стандартным образцам NIST, имеют хорошую сходимость со стехиометрической формулой соответствующего минерала и их воспроизводимость не превышает 3.8 отн. % (в среднем составляет 1.0 отн. % по 21 анализу) при среднем RSD, равном 1.3%.

Для минимизации проблем определения бора из-за различного содержания его в стандартных образцах и борогерманосиликатных стеклах, в качестве внешнего стандарта при LA-Q-ICP-MS был использован природный данбурит. Сопоставимые содержания бора в данбурите и исследуемых стеклах позволили снизить ошибку при экстраполяции данных. Для борогерманатных стекол подобная процедура не проводилась в связи с отсутствием кремния в их составе. При расчете химического состава природного датолита по данбуриту содержания бора были определены со средним отклонением 3.2 отн. % от их содержания исходя из стехиометрии минерала $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ (табл. 3). В то же время, отличия в содержания Ca оказались меньше и оставались на уровне 1.1 отн. % относительно идеального состава минерала. Прецизионность при этом для образцов датолита улучшилась по бору в среднем до $\text{RSD} = 1.5\%$, а по Ca осталась на уровне 1.3%. Полученные данные исследования природных боросиликатов позволяют говорить о возможности использования данбурита в качестве внешнего стандарта и датолита в качестве контрольного образца при определении бора методом LA-Q-ICP-MS в стеклах с близкими значениями содержания бора (выше 1 мас. %).

Результаты, полученные согласно методике № 2, а именно с учетом измерения и расчета стекол по данбуриту в качестве внешнего стандарта для бора и NIST SRM-610 – для остальных элементов, нормированные на 100% оксидных форм этих элементов приведены в табл. 3. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что скорректированные

Таблица 3. Результаты исследования химического состава борсодержащих стекол и минералов методами LA-Q-ICP-MS и EPMA, мас. %

	Элемент		Образец								стекло 8	датолит 1	датолит 2	данбурит
			стекло 1	стекло 2	стекло 3	стекло 4	стекло 5	стекло 6	стекло 7					
EPMA *	B	av	12.21	8.24	5.18	5.20	4.64					7.04	6.85	8.41
		RSD***	1.3	1.4	4.6	3.9	3.6					3.2/4.2	2.5/2.0	1.7/4.3
	Na	av	10.30	8.75	10.46	17.37	20.99							
		RSD	1.1	2.0	3.3	1.2	0.8							
	Si	av	12.24	20.35	23.69	21.61	20.36					17.43	17.48	23.22
		RSD***	1.7	1.4	1.6	0.8	0.9					0.3/0.7	0.5/0.5	0.3/1.6
	Ca	av										25.12	25.01	16.70
		RSD***										0.4/0.4	0.2/0.2	0.5/2.4
	Ge	av	14.44	12.56	12.81	9.41	9.31							
		RSD	2.0	1.2	1.3	1.7	2.1							
	B	av	11.18	8.40	5.37	5.50	4.77	1.81	3.29	7.50	5.85	5.83	7.34	
		RSD***	1.3	4.1	3.6	4.9	0.4	3.7	1.8	0.9	5.0/13.5	5.3/13.8	4.1/16.5	
Na	av	12.81	11.44	10.22	20.28	20.60	4.90	9.90	22.23					
	RSD	1.5	1.6	4.7	5.7	0.6	0.7	0.5	0.4					
Si	av***	11.84	17.90	23.62	19.82	20.14	0.13	0.14	0.13	17.60	17.60	22.90		
	RSD	4.2	4.8	3.7	7.4	0.4	10.2	12.2	9.6	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2		
Ca	av***									25.10	25.27	16.16		
	RSD									1.1/1.0	1.5/1.0	1.3/1.2		
Ge	av	14.88	13.42	12.78	8.66	9.59	61.61	52.74	31.90					
	RSD	2.3	3.3	2.9	6.2	1.9	0.6	0.4	0.8					
B	av	13.95	10.29	6.46	6.34	5.30				6.99	6.96	8.78		
	RSD***	1.1	4.0	3.8	4.8	0.3				1.6/3.4	1.4/3.0	0.5/0.4		
Na	av	11.80	10.81	9.90	19.60	20.19								
	RSD	1.3	1.4	4.6	5.5	0.6								
Si	av	10.91	16.92	22.89	19.17	19.74				17.60	17.60	22.90		
	RSD***	4.4	5.0	3.8	7.7	0.4				0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2		
Ca	av									24.95	25.10	16.18		
	RSD***									1.3/1.2	1.4/1.1	1.8/1.0		
Ge	av	13.71	12.69	12.39	8.37	9.40								
	RSD	2.1	3.2	2.9	6.0	1.9								

Примечание: av – среднее арифметическое, мас. %, RSD – относительное стандартное отклонение, отн. %.
 * Среднее арифметическое по 10 точкам. ** Среднее арифметическое по 9 точкам для стекол и 7 точкам для минералов. *** Для датолита и данбурита через косую черту также приведено среднее отклонение от стехиометрического состава минерала, отн. %.

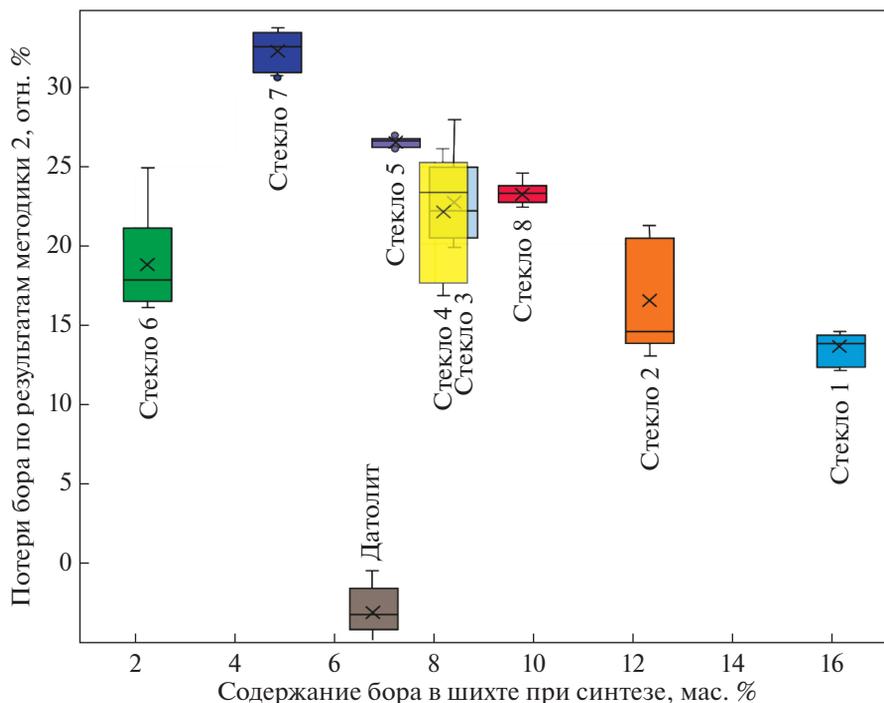


Рис. 1. Диаграмма размаха потерь бора при синтезе по результатам измерения по методике № 2 в зависимости от состава исходной шихты при нормировке на 100% оксидов.

значения концентраций бора для исследуемых стекол и датолита выросли на 9–21 отн. % или 0.5–2.8 мас. %. Очевидно, что реальные концентрации бора после синтеза значительно отличаются от составов, заложенных в исходной шихте.

При сравнении полученных LA-Q-ICP-MS значений содержания бора в образцах стекол с составом исходной шихты, обнаружено, что потери бора при синтезе в единичных точечных анализах варьируют в пределах от 13.5 до 32.2 отн. % (рис. 1). Для природного датолита, наоборот, наблюдается завышение содержания бора в пределах 0.5–5 отн. % по сравнению с его стехиометрическим составом.

По результатам сравнения данных LA-Q-ICP-MS и EPMA анализов, приведенных в табл. 3, следует, что содержание бора в датолите завышено на 2–4 отн. % по данным микронзондового анализа и на 3 отн. % – по LA-Q-ICP-MS (методика № 2). При этом методика № 1 показала занижение бора в среднем на 13–17 отн. %, что говорит о невозможности ее использования при химическом анализе материалов, содержащих бор в значительных количествах (от 1%). Однако, интересно, что для синтетических стекол близкие, но несколько завышенные, значения бора между LA-Q-ICP-MS и EPMA анализами характерны именно при расчете по NIST SRM-610 (методика № 1), за исключением стекла 1. Подобная закономерность свидетельствует о том, что результаты EPMA могут быть несколько занижены для исследуемых в данной работе стекол. Таким образом, совпадение результатов определения химического состава кристаллических образцов датолита с их стехиометрическим составом по результатам EPMA и LA-Q-ICP-MS (методика № 2) является основанием для применения последнего метода в качестве основного метода определения химического состава борсодержащих стекол.

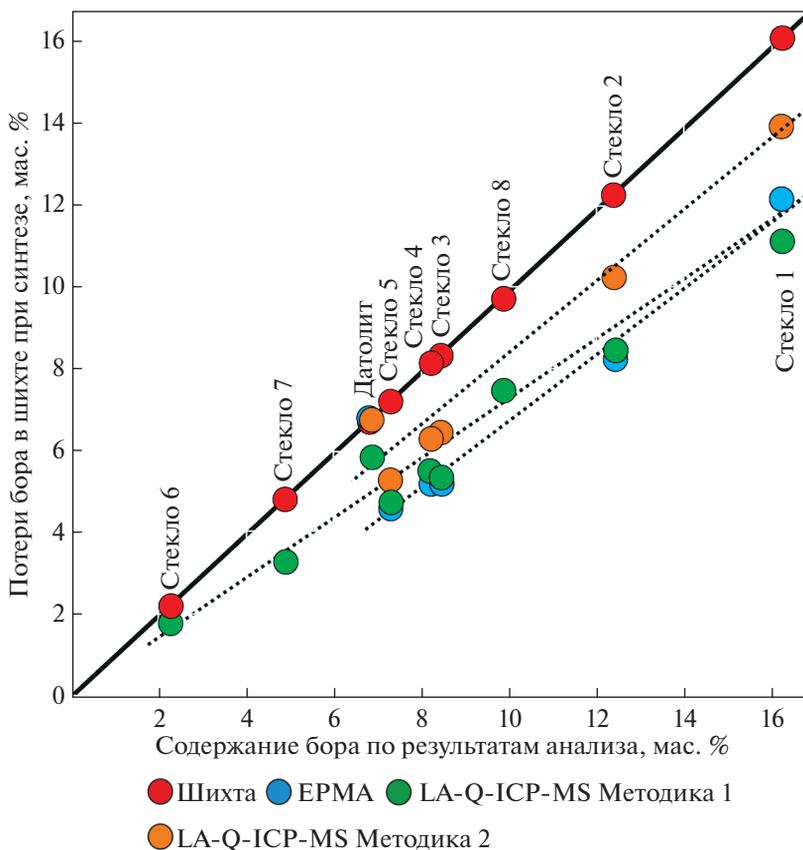


Рис. 2. Сопоставление результатов измерений содержания бора в исходных шихтах, стеклах после синтеза и образцах природного датолига, полученных с использованием LA-Q-ICP-MS и EPMA.

При сопоставлении результатов анализа бора различными методами с составом исходной шихты потери бора наблюдаются во всех случаях и растут в ряду при использовании следующих методик LA-Q-ICP-MS (методика № 2) → EPMA → LA-Q-ICP-MS (методика № 1) (рис. 2).

Из рис. 2 очевидна прямая зависимость между содержанием бора в исходной шихте и его потерями при синтезе, однако в отн. % эта зависимость обратная и выражена графиком, представленным на рис. 3.

Кроме того, была определена зависимость между содержаниями германия, кремния и натрия в исходной шихте и их реальными содержаниями в стеклах 1–8, определенных методами LA-Q-ICP-MS и EPMA. При сравнении средних содержаний германия, полученных методом LA-Q-ICP-MS, наблюдается завышенные значения относительно исходной шихты, лежащие в пределах 1.9–31.7 отн. % для борогерманосиликатных стекол и 2.7–13.4 отн. % для борогерманатных (табл. 4). Данные микронзондового анализа иллюстрируют наличие более высокого содержания германия, по сравнению с содержанием в исходной шихте до синтеза, которые составили 12.7–38.7 отн. % для борогерманосиликатных стекол. Подобные отклонения являются следствием уменьшения содержания бора при синтезе стекол, что приводит к

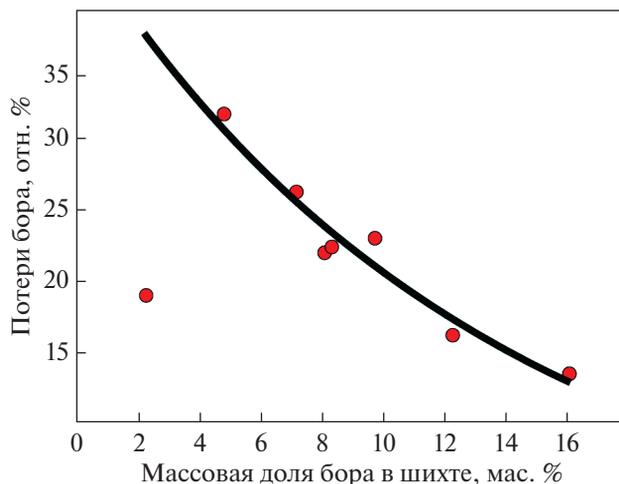


Рис. 3. Зависимость величины потери бора при стандартной методике синтеза борсодержащих стекол от заданного содержания бора “по синтезу”.

росту концентрации остальных компонентов стекла пропорционально количеству бора, предполагаемому по синтезу (табл. 4).

Содержания натрия в борогерманосиликатных стеклах по результатам определения методом LA-Q-ICP-MS превышали его предполагаемую концентрацию по синтезу на 20.6–49.1 отн. %. Однако при сравнении с данными микрозондового анализа этот показатель варьировал в меньших пределах (8.6–33.8 отн. %). Лучшие показатели по результатам LA-Q-ICP-MS оказались для борогерманатных стекол, где отклонения не превышали 3.2–7.0 отн. %.

Во всех стеклах, помимо стекла состава 5 в среднем наблюдаются завышенные концентрации кремния относительно исходной шихты на 0.4–5.8 отн. %, что опять же

Таблица 4. Рассчитанное количество потерь бора и изменение состава стекла при синтезе по данным анализов EPMA и LA-Q-ICP-MS

Но- мер образ- ца	ω (B), мас. %	Потери бора при синтезе, отн. %.		Изменение состава стекла относительно шихты, отн. %.								
		EPMA	мето- дика № 2*	Na, мас. %	Si, мас. %		Ge, мас. %	Ge, мас. %				
					EPMA	мето- дика № 2		EPMA	мето- дика № 2	EPMA	мето- дика № 2	
1	16.13	24.3	13.5	7.91	+30.1	+49.1	10.47	+16.8	+4.2	10.41	+38.7	+31.7
2	12.31	33.1	16.4	8.06	+8.6	+34.1	15.99	+27.2	+5.8	10.60	+18.4	+19.7
3	8.36	38.0	22.7	8.21	+27.5	+20.6	21.72	+9.1	+5.4	10.79	+18.7	+14.8
4	8.16	36.3	22.3	15.62	+11.2	+25.5	19.08	+13.3	+0.4	8.22	+14.4	+1.9
5	7.21	35.6	26.6	15.69	+33.8	+28.7	20.44	-0.4	-3.4	8.26	+12.7	+13.9
6	2.23	—	18.9	4.75	—	+3.2				59.97	—	+2.7
7	4.85	—	32.2	10.32	—	-4.1				48.90	—	+7.9
8	9.77	—	23.3	20.78	—	+7.0				28.12	—	+13.4

Примечание. * Составы стекол 6–9, в связи с отсутствием кремния, рассчитаны по методике № 1.

Таблица 5. Отношение основных компонентов в синтезированных стеклах по данным анализов EPMA и LA-Q-ICP-MS

Номер образца	Si/Na			Si/Ge			Ge/Na		
	шихта	EPMA	методика № 2	шихта	EPMA	методика № 2	шихта	EPMA	методика № 2
1	1.32	1.19	0.92	1.01	0.85	0.80	1.32	1.40	1.17
2	1.99	2.33	1.57	1.51	1.62	1.33	1.32	1.43	1.19
3	2.65	2.26	2.31	2.01	1.85	1.85	1.32	1.22	1.26
4	1.22	1.24	0.98	2.32	2.30	2.29	0.53	0.54	0.42
5	1.30	0.97	0.98	2.48	2.19	2.10	0.53	0.44	0.46
6							12.63	—	12.57
7							4.74	—	5.33
8							1.35	—	1.43

связано с улетучиванием бора при синтезе стекла и увеличением пропорции всех остальных компонентов, соответственно. По данным микронзондового анализа содержания кремния в стеклах 1–4 (табл. 4) в среднем превышают содержания его в исходной шихте на 9.1–27.2 отн. %. Содержания кремния в стекле состава 5, по данным микронзондового анализа, сопоставимы с шихтой, а по результатам LA-Q-ICP-MS, даже ниже на 3.4 отн. %.

Также были рассчитаны соотношения основных компонентов Si/Na, Si/Ge и Ge/Na (табл. 5). Близкие значений по результатам EPMA и LA-Q-ICP-MS анализов были получены для соотношения Si/Ge. Идентичные результаты для Si/Na были получены для составов стекол 3 и 5, тогда как по составам 1, 2 и 4 значения LA-Q-ICP-MS анализа были ниже результатов EPMA. Соотношение Ge/Na по результатам LA-Q-ICP-MS анализа определено с лучшей точностью для борogerманатных стекол, чем для борogerманосиликатных. Из табл. 5 можно заметить, что LA-Q-ICP-MS несколько занижает значения соотношения Ge/Na, тогда как результаты EPMA в среднем для составов 1–5 показали неплохую сходимость.

Результаты химического анализа изученных стекол, полученные EPMA и LA-ICP-MS методами, позволяют предположить, что количество потерь бора при синтезе стекол связано с его абсолютным содержанием в шихте. Зависимость количества потерь бора от его содержания по синтезу, определенная для исследуемых в данной работе образцов, может быть выражена экспоненциальной функцией, представленной на рис. 3. Образец стекла 6, содержащий наименьшее количество бора “по синтезу”, очевидно является исключением из наблюдаемой зависимости. Можно предположить, что большему содержанию бора в шихте хоть и соответствуют большие потери при спекании и выдерживании расплава при температурах около 1200°C, но влияние на конечный состав стекол при этом оказывается минимальным. Тогда как для материалов, содержащих меньшие количества бора “по синтезу”, его потери могут быть значительны и оказывать значительное влияние на структуру и свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом LA-Q-ICP-MS был определен химический состав синтетических борсодержащих стекол. Для расчета содержаний бора в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ использовались различные методики, в частности с применением стандартов NIST SRM-610 и SRM-612, а также природных кристаллических образцов данбурита и датолита, используемых в качестве контрольных образцов.

При сопоставлении результатов определения составов природных боросиликатов методами LA-Q-ICP-MS и EPMA было установлено, что наиболее точный результат их состава был получен с использованием NIST SRM-610 и данбурита в качестве внешних стандартов. В связи с этим, истинный химический состав борогерманатных и борогерманосиликатных стекол определялся именно с использованием этой методики расчета (методика № 2) (см. табл. 3).

Исходя из полученных результатов химического состава, можно оценить уменьшение концентрации бора в стекле во время его синтеза при стандартном методе закалки расплава. Для исследуемых в работе стекол 1–8 потери бора по сравнению с заданной исходной шихтой изменяются от 13.5 до 32.2 отн. % при снижении заданного содержания бора в шихте от 16.1 до 4.9 мас. %. Этим объясняется закономерное завышение содержаний остальных химических элементов, входящих в состав стекол. Полученные нами результаты могут использоваться при синтезе боросодержащих материалов заданных составов, что позволит избежать значительного отклонения от прогнозируемых параметров.

Авторы благодарны д. г.-м. н В.А. Попову за предоставленные образцы датолита и данбурита, Д.А. Замятину и И.А. Блинову за дискуссию, а также рецензентам за справедливые замечания, позволившие улучшить качество работы. Также авторы благодарят РФФИ за финансовую помощь (грант № 18-05-00079), аналитическая часть работы выполнена при поддержке программ № АААА-А19-119042590024-1 и № АААА-А19-119071090011-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun X.-Y., Wen Z.-X., Liu X.-J., Hu Q.-L., Yang Q.-M., Kang Z., Superdense Tb³⁺-activated borogermanate-tellurite scintillating glasses // J. American Ceramic Society. 2019. V. 102. P. 896–900.
2. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Zainullina R.T., Lebedeva S.M., Nevolina L.A. Vibrational spectroscopy and density of K₂O–B₂O₃–GeO₂ glasses with variable B/Ge ratio // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. V. 21. P. 12676–12684.
3. Yuliantini L., Kaewnuam E., Hidayat R., Djamal M., Boonin K., Yasaka P., Wongdeeying C., Kiv-sakunkran N., Kaewkhao J. Yellow and blue emission from BaO–(ZnO/ZnF₂)B₂O₃TeO₂ glasses doped with Dy³⁺ for laser medium and scintillation material applications // Optical Materials. 2018. V. 85. P. 382–390.
4. Taqiullah S.M., Ahmmad S.K., Samee M.A., Rahman S. Elastic properties and optical absorption studies of mixed alkali borogermanate glasses // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 1953. P. 090009.
5. Struebing C., Lee G., Wagner B., Kang Z. Synthesis and luminescence properties of Tb doped LaB-GeO₅ and GdBGeO₅ glass scintillators // J. Alloys and Compounds. V. 686. 2016. P. 9–14.
6. Starobor V., Zhelezov D.S., Palashov V., Savinkov V.I., Sigaev V.N. Borogermanate glasses for Faraday isolators at high average power // OPTICS Optics Communications. V. 358. 2016. P. 176–179.
7. Lee S.K., Kim H.N., Lee B.H., Kim H.-I., Kim E.J. Nature of Chemical and Topological Disorder in Borogermanate Glasses: Insights from B–11 and O–17 Solid-State NMR and Quantum Chemical Calculations // The J. Physical Chemistry B. V. 114. 2010. P. 412–420.
8. Hönisch B., Eggins S., Haynes L., Allen K., Holland K., Lorbacher K. Boron Concentration and Isotope Ratio Analysis. In Boron Proxies in Paleocyanography and Paleoclimatology (eds B. Hönisch, S.M. Eggins, L.L. Haynes, K.A. Allen, K.D. Holland and K. Lorbacher). 2019. P. 165–223.
9. Stewart J.A., Anagnostou E., Foster G.L. An improved boron isotope pH proxy calibration for the deep-sea coral *Desmophyllum dianthus* through sub-sampling of fibrous aragonite // Chemical Geology. 2016. V. 447. P. 148–160.
10. Farmer J.R., Hönisch B., Robinson L.F., Hill T.M. Effects of seawater-pH and biomineralization on the boron isotopic composition of deep-sea bamboo corals // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. V. 155. P. 86–106.
11. Rae J.W.B., Foster G.L., Schmidt D.N., Elliott T. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system // Earth and Planetary Science Letters. V. 302. 2011. P. 403–413.
12. Elderfield J.Yu., H., Hönisch B. B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface water pH // Paleocyanography. 2007. V. 22. PA2202.
13. Türker A., Türker A. A critical review on the determination of boron in various matrices // Boron. 2019. V. 4. P. 31–38.

14. *Kmieciak E., Tomaszewska B., Wątor K., Bodzek M.* Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23. P. 11658–11667.
15. *Sarkar D., Sheikh A.A., Batabyal K., Mandal B.* Boron Estimation in Soil, Plant, and Water Samples using Spectrophotometric Methods // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2014. V. 45. P. 1538–1550.
16. *Gmëling K., Kasztovszky Z., Szentmiklósi L., Révay Z., Harangi S.* Boron concentration measurements by prompt gamma activation analysis: Application on miocene-quaternary volcanics of the Carpathian-Pannonian Region // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007. V. 271. P. 397–403.
17. *Trompeter W.J., Reyes A.G., Vickridge I.C., Markwitz A.* Lithium and boron distributions in geological samples // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. V. 158. P. 568–574.
18. *Harder H.* Boron content of sediments as a tool in facies analysis // *Sedimentary Geology*. 1970. V. 4. P. 153–175.
19. *Standish C.D., Chalk T.B., Babila T.L., Milton J.A., Palmer M.R., Foster G.L.* The effect of matrix interferences on in situ boron isotope analysis by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. V. 33. P. 959–968.
20. *Farhat A., Ahmad F., Arafat H.* Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review // *Desalination*. 2013. V. 310. P. 9–17.
21. *Castro J., Sant'Ana Gallo L., Zanoito E., Pereira-Filho E.R.* Glass and glass-ceramic homogeneity evaluation using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. 2017. V. 4. P. 8–18.
22. *Devulder V., Gerdes A., Vanhaecke F., Degryse P.* Validation of the determination of the B isotopic composition in Roman glasses with laser ablation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015. V. 105. P. 116–120.
23. *Lin L., Hu Z., Yang L., Zhang W., Liu Y., Gao S., Hu S.* Determination of boron isotope compositions of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS using newly designed high sensitivity skimmer and sample cones // *Chemical Geology*. 2014. V. 386. P. 22–30.
24. *Le Roux P.J., Shirey S.B., Benton L., Hauri E.H., Mock T.D.* In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$) at the nanogram level // *Chemical Geology*. 2004. V. 203. P. 123–138.
25. *Kong N., Zhang H.-H., Wang J., Liu Z.-H.* Thermochemical properties of microporous materials for two borogermanates, $\beta\text{-K}_2[\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ and $\text{NH}_4[\text{BGe}_3\text{O}_8]$ // *The J. Chemical Thermodynamics*. 2016. V. 92. P. 29–34.
26. *Vuollo P., Honkamo J., Niemelä M., Perämäki P., Jantunen H.* Determination of boron and lithium in ferroelectric samples by ICP-OES and ICP-MS // *Microchimica Acta*. 2009. V. 164. P. 217–224.
27. *Fuuskó J., Tan S.H., La H., Balazs M.K.* Fluoride Interference in the Determination of Boron by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy // *Appl. Spectroscopy*. 1993. V. 47. P. 150–155.
28. *Kumar S., Khatel J., Kashiurjengan S., Rao K.S.R.K., Ramesh K.P.* Optical absorption and photoluminescence studies of Nd^{3+} doped alkali boro germanate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 842–846.
29. *Yisma C.R., Dyar M.D.* Accuracies of lithium, boron, carbon, and sulfur quantification in geological samples with laser-induced breakdown spectroscopy in Mars, Earth, and vacuum conditions // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2019. V. 162. P. 105715.
30. *Guo L.B., Zhu Z.H., Li J.M., Tang Y., Tang S.S., Hao Z.Q., Li X.Y., Lu Y.F., Zeng X.Y.* Determination of boron with molecular emission using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced radical fluorescence // *Opt. Express*. 2018. V. 26. P. 2634–2642.
31. *Li C., Hao Z., Zou Z., Zhou R., Li J., Guo L., Li X., Lu Y., Zeng X.* Determinations of trace boron in superalloys and steels using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence // *Opt. Express*. 2016. V. 24. P. 7850–7857.
32. *Steller L., Nakamura E., Ota T., Sakaguchi C., Sharma M., Van Kranendonk M.* Boron Isotopes in the Puga Geothermal System, India, and Their Implications for the Habitat of Early Life // *Astrobiology*. 2019. V. 19. P. 1459–1473.
33. *Chi Y., Zhuang Y., Guo S.-P.* Synthesis and crystal structure of the rare earth borogermanate EuGeBO_5 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2017. V. 72. P. 95.
34. *Petermüller B., Petsching L., Wurst K., Heymann G., Huppertz H.* Synthesis and Characterization of the New Strontium Borogermanate $\text{Sr}_{3-x/2}\text{B}_{2-x}\text{Ge}_{4+x}\text{O}_{14}$ ($x = 0.32$) // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. P. 9722–9728.
35. *Хиллер В.В., Маракулин А.В., Минашина Л.А.* Определение содержания бора в силикатной матрице заготовок для волоконных световодов методом рентгеноспектрального микроанализа // *Фотон-экспресс*. 2013. № 6. С. 319–320.

36. *Finkelshtein A.L., Dergin A.A., Nepomnyaschikh A.I., Konovalova A.G.* Lithium and boron oxides ratio determination in lithium borates using the X-ray tube scattered radiation measurements with X-ray fluorescence spectrometer // *Analytics and Control*. 2020. V. 24. P. 15–20.
37. *Пирютко М.М.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *Журнал аналитической химии*. 1970. № 25. С. 136–141.
38. *Svenson M.N., Guerette M., Huang L., Smedskjaer M.M.* Raman spectroscopy study of pressure-induced structural changes in sodium borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 443. P. 130–135.
39. *Acharya R., Raja S.W., Chhillar S., Gupta J., Sonber J.K. Murthy T.S.R.C., Bhushan K.S., Rao R.M., Majumdar S., Pujari P.K.* Non-destructive quantification of total boron and its isotopic composition in boron based refractory materials by PIGE and an inter-comparison study using TIMS and titrimetry // *J. Analytical Atomic Spectrometry*. 2018. V. 33. P. 784–791.
40. *Palmer M.R., Slack J.F.* Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1989. V. 103. P. 434–451.
41. *Dyar M.D., Wiedenbeck M., Robertson D., Cross L.R., Delaney J.S., Ferguson K., Francis C.A., Grew E.S., Guidotti C.V., Hervig R.L., Hughes J.M., Husler J., Leeman W., McGuire A.V., Rhede D., Rothe H., Paul R.L., Richards L., Yates M.* Reference Minerals for the Microanalysis of Light Elements // *Geostandards Newsletter*. 2001. V. 25. P. 441–463.
42. *Хиллер В.В.* Определение бора и кислорода в турмалинах методом рентгеноспектрального микрозондового анализа // *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*. 2015. № 12. С. 128–135.
43. *Tiepolo M., Zanetti A., Vannucci R.* Determination of Lithium, Beryllium and Boron at Trace Levels by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. V. 29. P. 211–224.
44. *Jochum K.P., Nohl U., Herwig K., Lammel E., Stoll B., Hofmann A.W.* // *GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards*. 2005.
45. *Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J.* Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011. V. 35. P. 397–429.
46. *Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D.* Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1996. Vol. 11. P. 899–904.
47. *Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J.* Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26. P. 2508–2518.
48. *Gagnon J., Fryer B., Samson I., Williams-Jones A.* Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA–ICP–MS with and without an internal standard // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008. V. 23. P. 1529–1537.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВВЕДЕНИЕМ ЙОДА В ПОРИСТЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

© 2021 г. А. И. Ванин¹, Ю. А. Кумзеров^{1, 2}, В. Г. Соловьев^{1, 3, *}, С. Д. Ханин³,
С. Е. Ганго¹, М. С. Иванова¹, М. М. Прохоренко¹, С. В. Трифионов¹,
А. В. Цветков¹, М. В. Яников¹

¹Псковский государственный университет, пл. Ленина, 2, Псков, 180000 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия,

³Военная академия связи им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного,
Тихорецкий пр., 3, Санкт-Петербург, 194064 Россия

*e-mail: solovyev_v55@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 17.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Исследованы электрические и оптические свойства нанокomпозиционных материалов, полученных диспергированием йода в пористых диэлектрических матрицах цеолитов, цеолитоподобных алюмофосфатов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия. Показано, что физические свойства полученных нанокomпозитов существенно зависят от структуры матрицы.

Ключевые слова: наночастицы йода, матричные нанокomпозиты

DOI: 10.31857/S0132665121030124

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических явлений в наноструктурах, включая фазовые переходы, находится в центре внимания многих исследователей. Это обусловлено фундаментальным характером проблем физики низкоразмерных систем и возможностями практического использования наноструктур в технике.

Богомоловым В.Н. [1, 2] предложен матричный метод получения наноструктур, при использовании которого в систему полостей и каналов пористой диэлектрической “матрицы-хозяина” (например, цеолита или опала) различными способами вводятся наночастицы “вещества-гостя” [3, 4]. Этот метод обладает большими возможностями, позволяя изучать ансамбли идентичных, упорядоченно расположенных наночастиц с высокой концентрацией (до $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ультрамалыми размерами (до 1 нм).

В данной работе в качестве “вещества-гостя” использовали обладающий дырочной проводимостью полупроводник йод, который часто рассматривается как модельный объект при создании и исследовании различных наноструктур в физике твердого тела [5–15] и имеет перспективы практического применения в электронике [16], фотонике

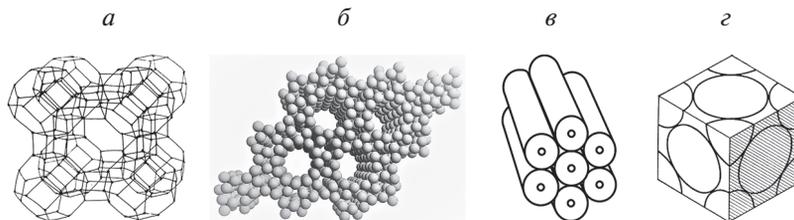


Рис. 1. Модели структур пористых диэлектрических матриц: цеолита А (*a*), цеолитоподобного алюмофосфата AFI (*б*), асбеста (*в*), опала (*г*).

[17] и медицине [18] (где для адресной доставки лекарственных препаратов могут использоваться цеолитные матрицы [19]).

Цель настоящей работы – сравнительный анализ проявления физических свойств наночастиц йода в различных пористых матрицах и исследование характера их влияния на электрические и оптические свойства соответствующих нанокompозитов.

В качестве пористых матриц выступали каркасные алюмосиликаты: цеолиты типа А (рис. 1*a* [4]), обладающие трехмерной системой пересекающихся каналов и полостей с максимальным размером 1.14 нм; цеолитоподобные алюмофосфаты типа AFI (рис. 1*б* [4]) с квазиоднородными параллельными каналами диаметром 0.73 нм; гидросиликаты магния – хризотил-асбесты (рис. 1*в*), содержащие трубки с внутренним диаметром около 5 нм; опалы – водосодержащие оксиды кремния глобулярного строения (рис. 1*г*), в гранцентрированной кубической структуре которых имеются тетраэдрические и октаэдрические полости (их размеры для исследованных образцов составляли около 66 и 120 нм соответственно); пористый оксид алюминия (ПОА) со средним диаметром пор 55 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе служили нанокompозиционные материалы I/AFI, I/A, I/опал, I/асбест и I/ПОА, полученные прогреванием образцов пористых диэлектрических матриц (цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI, цеолита типа А, опала, асбеста и пористого оксида алюминия соответственно) в эвакуированных ампулах в парах йода при температурах 580–775 К и парциальном давлении паров йода от 3.5 до 7.0 атм в течение 6–12 ч. Как показывают структурные исследования [7, 11, 15], при этих условиях в полостях и каналах пористых диэлектрических матриц образуются наночастицы йода.

Приготовление поликристаллических образцов для электрических измерений осуществляли следующим образом. Микрoкристаллы цеолита типа А прессовали с помощью гидравлического пресса под давлением 100 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм со связующим веществом (бромидом калия), масса которого составляла от 50 до 90% массы таблетки. Измерения электрофизических характеристик поликристаллических образцов с графитовыми электродами на переменном токе проводили с помощью RLC – измерителя Е7-13 на частоте 1 кГц с использованием параллельной схемы замещения, на постоянном токе – с помощью микроамперметра М-95, а также электрометров СП-1М “Кактус” и Keithley 6517В. Температурные зависимости

проводимости и емкости исследовали при непрерывном нагревании или охлаждении образца со скоростью 1–2 К/мин.

Для изучения электрических и термоэлектрических свойств микрообразцов использовали специальные экспериментальные методики, подробно описанные в [4, 10].

Оптические свойства образцов I/опал и I/ПОА исследовали методами брэгговской спектроскопии и спектральной эллипсометрии при помощи экспериментальных установок на базе спектрометра USB650 Red Tide и спектроэллипсометра “Эллипс-1891”. Спектры диффузного отражения порошков цеолитов $R_d(\lambda)$ измерялись стандартным методом с помощью спектрофотометра СФ-16 с приставкой диффузного отражения ПДО-1 в диапазоне длин волн от 220 до 1200 нм. В качестве эталона применяли оксид магния. Оптическое поглощение образцов в относительных единицах рассчитывалось по спектрам диффузного отражения порошков с помощью классической функции Гуревича–Кубелки–Мунка [20, 21]:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает эксперимент, введение наночастиц йода в квазиодномерные каналы диэлектрической матрицы AFI [22] приводит к увеличению проводимости образцов, а также к уменьшению удельной термо-ЭДС нанокompозита I/AFI и изменению ее знака по сравнению с коэффициентом Зеебека массивного йода, что может быть связано с переходом йода в ультрадисперсное состояние [10, 13].

В результате введения йода изначально прозрачные монокристаллы AFI приобретают коричневую окраску, демонстрируя оптическую анизотропию в поляризованном свете, что свидетельствует об образовании йодных цепочек в квазиодномерных каналах монокристаллов AFI [7, 10]. Анизотропия проявляет себя и в электрических свойствах образцов I/AFI: характер температурных зависимостей проводимости различен в двух направлениях – параллельном и перпендикулярном оптической оси монокристалла AFI. При этом в первом из этих случаев при нагревании образца I/AFI обнаруживается позисторный эффект, обусловленный фазовым переходом при температуре ~343 К в подсистеме наночастиц йода (рис. 2, кривая 1), связанным с распадом йодных цепочек на молекулярные фрагменты в каналах матрицы AFI [7, 11]. При охлаждении нанокompозита I/AFI (рис. 2, кривая 2), нагретого до температуры $T > 343$ К, наблюдается температурный гистерезис (на повторное образование йодных цепочек в узких квазиодномерных каналах матрицы AFI требуется определенное время). Аналогичные, хотя и менее ярко выраженные эффекты наблюдались в образцах I/ПОА [12] и I/A [13].

При введении йода в каналы матрицы асбеста, диаметр которых на порядок превосходит диаметр каналов матрицы AFI [22, 23], температурная зависимость проводимости полученных образцов оказывается существенно иной. С возрастанием температуры она сначала уменьшается, а при достижении температуры ~343–353 К начинает увеличиваться; при охлаждении характер процесса повторяется (рис. 2, кривые 3, 4). При повторном нагревании и охлаждении минимум силы тока смещается в низкотемпературную область, по-видимому, вследствие выхода йода из каналов асбеста. Различный характер температурных зависимостей проводимости образцов I/AFI и I/асбест может быть связан с тем, что в узком канале матрицы AFI йод образует лишь одну

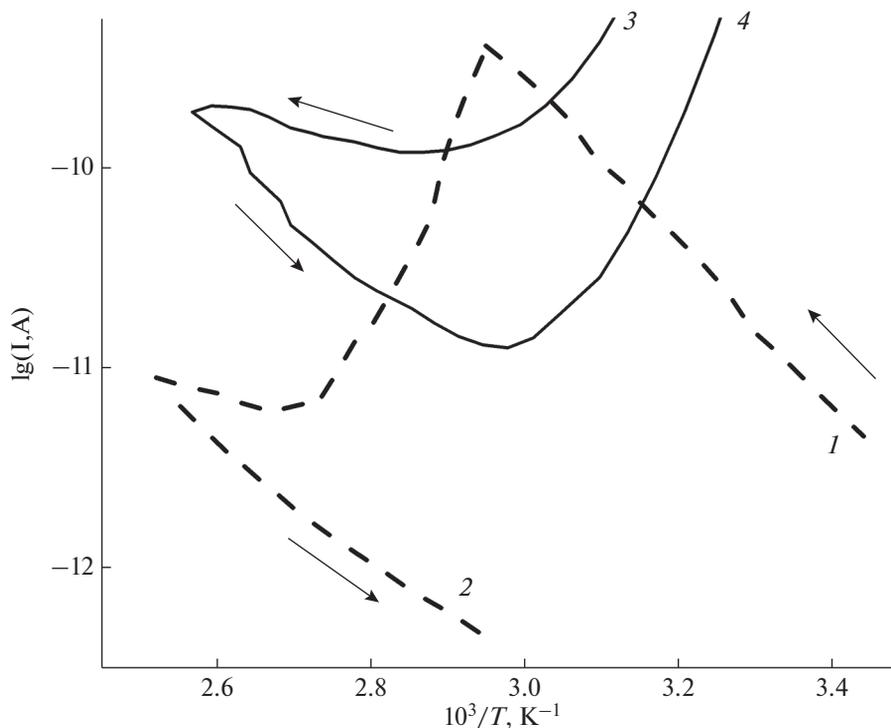


Рис. 2. Температурные зависимости тока, протекающего при постоянном напряжении вдоль каналов образцов I/AFI (1, 2) и I/асбест (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4).

квазиодномерную цепочку. В широком канале матрицы хризотил-асбеста образуется множество квазиодномерных цепочек йода. С ростом температуры образца I/асбест тепловые колебания йодных цепочек создают дополнительные препятствия движению электронов проводимости по цепочкам, что приводит к понижению проводимости. В нанокompозите I/асбест в каждом канале молекулы йода окружены множеством соседей, поэтому распад цепочек не приводит к разрыву электрической цепи (как в нанокompозите I/AFI), а лишь к изменению путей протекания тока. Как показывает эксперимент (рис. 2), вероятность восстановления цепочек при охлаждении образца I/асбест довольно велика.

Помимо отмеченного изменения окраски образцов и анизотропии оптического пропускания образцов I/AFI, в результате введения йода в цеолиты типа A, в спектрах диффузного отражения нанокompозитов I/A наблюдается размерный эффект при переходе йода в ультрадисперсное состояние. Как показывает рис. 3, кривая 1 [13], исходная матрица цеолита прозрачна в исследованном спектральном диапазоне. Край поглощения массивного “вещества-гостя” (рис. 3, кривая 2) хорошо согласуется со значением ширины запрещенной зоны кристаллического йода (~1.25 эВ). Спектр поглощения образца нанокompозита I/A (рис. 3, кривая 3) демонстрирует значительный “синий” сдвиг края поглощения по сравнению с соответствующим спектром “массивного” йода, обусловленный квантовым размерным эффектом, и три полосы поглоще-

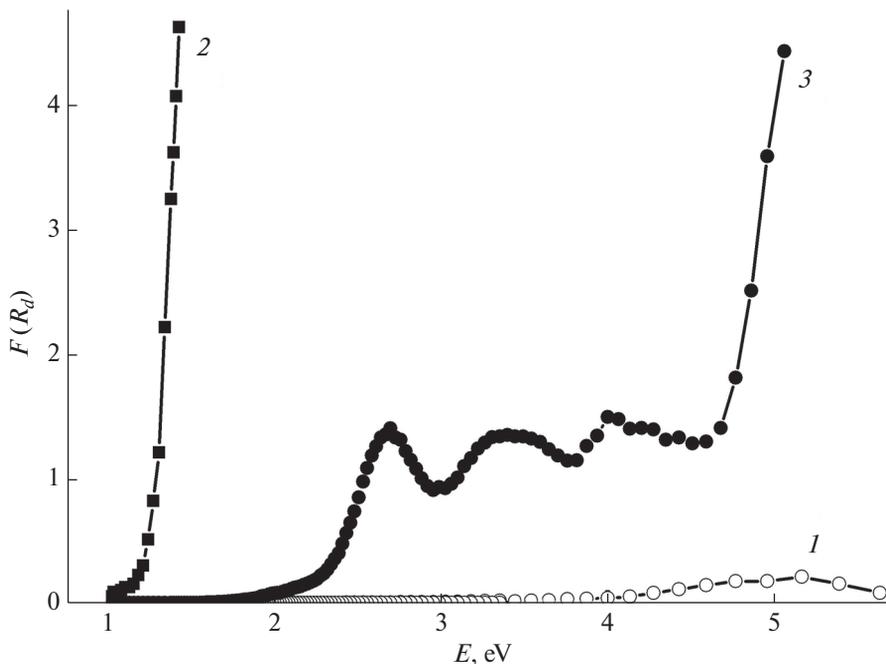


Рис. 3. Графики функции Гуревича–Кубелки–Мунка $F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}$ построенные на основе спектров диффузного отражения порошков цеолита типа А (1), “массивного” йода (2) и нанокompозита I/A (3).

ния с максимумами вблизи 2.70, 3.44 и 4.13 эВ, коррелирующие с линиями поглощения молекулярного йода.

Размеры полостей в матрицах опалов [24] на 2 порядка превосходят соответствующие значения для пор цеолитов, поэтому нанокompозит I/опал нестабилен (летучее вещество – йод быстро выходит из полостей опала). Как видно из спектров отражения исходного опала и свежеприготовленного образца I/опал (рис. 4 [17]), введение наночастиц йода в опал приводит к заметному сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного кристалла в “красную” область, причем из-за неравномерности распределения йода в опале в спектре присутствует и более слабая полоса, характерная для исходной матрицы опала. Эллипсометрические измерения подтверждают рост эффективного показателя преломления нанокompозита I/опал по сравнению с показателем преломления исходной опаловой матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении йода в силикатные и родственные им диэлектрические матрицы это “вещество-гость” способно по-разному влиять на физические свойства получаемых нанокompозитов, что в значительной степени определяется особенностями структуры “матрицы-хозяина”. Характер температурной зависимости проводимости нанокompозита, полученного введением наночастиц йода в каналную диэлектрическую матрицу, существенно зависит от диаметра каналов. Оптические свойства наночастиц йо-

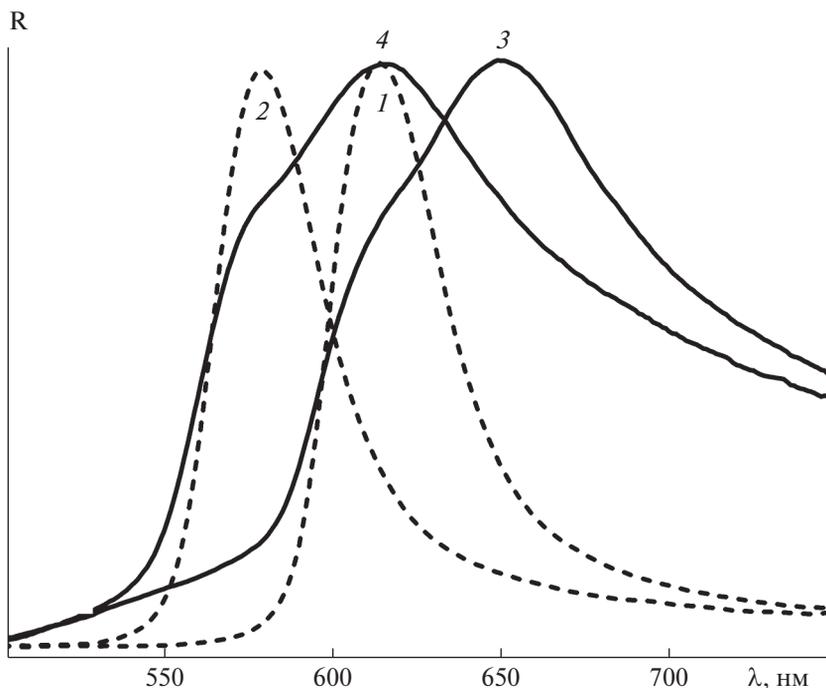


Рис. 4. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 2) и нанокompозита I/опал (3, 4) при углах падения света 15° (1, 3) и 30° (2, 4).

да, введенных в регулярные пористые матрицы, обнаруживают квантовый размерный эффект, а также влияние “вещества-гостя” на брэгговскую дифракцию света в фотонно-кристаллических структурах.

Авторы глубоко признательны Н.О. Алексеевой, В.Л. Вейсману, В.И. Гербредеру, А.С. Огурцову, А.Е. Лукину, М.И. Самойловичу за предоставление образцов для исследования, помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-32-90003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
2. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // II Nuovo Cimento. 1995. V. 17D. № 11–12. P. 1349–1354.
3. Kumzerov Y., Vakhrushev S. Nanostructures within Porous Materials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2004. V. VII. P. 811–849.
4. Solovyev V.G., Ivanova M.S., Pan'kova S.V., Trifonov S.V., Veisman V.L. Preparation and physical properties of zeolite, zeolite-like single crystals and zeolite-based nanocomposite materials // Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications / Ed. T.W. Wong. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 5. P. 77–99.
5. Zhou W., Xie S., Sun L., Tang D., Li Y., Liu Z., Ci L., Zou X., Wang G., Tan P., Dong X., Xu B., Zhao B. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2002. V. 80. Iss. 14. P. 2553–2555.

6. *Flachenecker G., Materny A.* The elementary steps of the photodissociation and recombination reactions of iodine molecules enclosed in cages and channels of zeolite crystals: A femtosecond time-resolved study of the geometry effect // *J. Chemical Physics*. 2004. *Vol.* 120. *Iss.* 12. P. 5674–5690.
7. *Ye J.T., Tang Z.K., Siu G.G.* Optical characterizations of iodine molecular wires formed inside the one-dimensional channels of an $\text{AlPO}_4\text{-5}$ single crystal // *Applied Physics Letters*. 2006. *Vol.* 88. P. 073114 (1–3).
8. *Jiang F.Y., Liu R.C.* Incorporation of iodine into the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2007. *Vol.* 68. *Iss.* 8. P. 1552–1555.
9. *Zhai J.P., Lee H.F., Li I.L., Ruan S.C., Tang Z.K.* Synthesis and characterization of iodine molecular wires in channels of zeolite AEL single crystals // *Nanotechnology*. 2008. *Vol.* 19. P. 175604 (1–5).
10. *Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьев В.Г.* Экспериментальное исследование электрофизических свойств микрообразцов нанокomпозитов I/AFI // *Нанотехника*. 2011. № 2. С. 78–82.
11. *Ye J.T., Iwasa Y., Tang Z.K.* Thermal variations of iodine nanostructures inside the channels of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite single crystals // *Physical Review B*. 2011. *Vol.* 83. *Iss.* 19. P. 193409 (1–4).
12. *Alexeeva N., Cema G., Podorozhkin D., Solovyev V., Trifonov S., Veisman V.* Physical properties of self-assembled porous alumina structures filled with iodine // *J. Self-Assembly and Molecular Electronics*. 2015. *Vol.* 2. P. 27–40.
13. *Cvetkov A.V., Gango S.E., Ivanova M.S., Khanin S.D., Lukin A.E., Solovyev V.G., Trifonov S.V., Veisman V.L.* Electrical and optical properties of iodide nanoparticles embedded into zeolite porous matrices // *J. Physics: Conference Series*. 2017. *Vol.* 929. P. 012042 (1–6).
14. *Qiu L., Zou H., Zhu N., Feng Y., Zhang Xiaoliang, Zhang Xinxin.* Iodine nanoparticle-enhancing electrical and thermal transport for carbon nanotube fibers // *Applied Thermal Engineering*. 2018. *Vol.* 141. P. 913–920.
15. *Chen S., Li X., Yao Z., Lv H., Dong E., Yang X., Liu R., Liu B.* High temperature driven transformation of iodine species in AFI and AEL channels: A comparative study // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. *Vol.* 290. P. 109682 (1–7).
16. *Khanin S., Solovyev V., Trifonov S., Veisman V.* Phase and structure transitions in nanoparticles of semiconductors within porous dielectric matrices // *Smart Nanocomposites*. 2013. *Vol.* 4. *Is.* 1. P. 29–36.
17. *Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьев В.Г., Цема Г.С.* Получение и экспериментальное исследование оптических свойств наноструктурированного йода в пористой матрице опала // *Вестник Псковского государственного университета. Серия “Естественные и физико-математические науки”*. 2013. *Вып.* 3. С. 165–169.
18. *Hainfeld J.F., Ridwan S.M., Stanishevskiy Y., Smilowitz N.R., Davis J., Smilowitz H.M.* Small, long blood half-life iodine nanoparticle for vascular and tumor imaging // *Scientific Reports*. 2018. *Vol.* 8. P. 13803 (1–10).
19. *Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Дьяченко С.В., Жерновой А.И.* Синтез и исследование нанокomпозитов на основе цеолита *Beta* и магнетита для адресной доставки лекарственных препаратов // *Физика и химия стекла*. 2019. *Т.* 45. № 1. С. 74–84.
20. *Gurevič M.* Über eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // *Physikalische Zeitschrift*. 1930. *Bd.* 31. S. 753–763.
21. *Kubelka P., Munk F.* Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // *Zeitschrift für technische Physik*. 1931. *Bd.* 12. *Nr.* 11a. S. 593–601.
22. *Трифонов С.В., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Вейсман В.Л., Соловьев В.Г.* Синтез и физические свойства монокристаллов цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI // *Физика и химия стекла*. 2007. *Т.* 33. № 3. С. 362–365.
23. *Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Калмыков А.Е., Кириленко Д.А., Peschel U., Романов С.Г., Сорокин Л.М., Сысоева А.А., Zhurotskyy O.* Оптические свойства наночастиц металлов в каналах хризотила // *Письма в ЖТФ*. 2016. *Т.* 42. № 12. С. 96–102.
24. *Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В., Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А.* Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // *Кристаллография*. 1993. *Т.* 38. № 3. С. 111–120.

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$, ГДЕ R – Na И K С ДОБАВКАМИ CaO, MgO, FeO ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. С. К. Вильданов^{1, 2, *}

¹*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия*

²*ООО “ОгнеупорТрейдГрупп”, ул. Сурикова, 24, Москва, 125028 Россия*

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

Поступила в редакцию 13.11.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Рассчитана вязкость и теплопроводность многокомпонентных стеклообразующих оксидных смесей $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ на основе диоксида кремния. Построены политермы вязкости в температурном интервале 1798–1973 К. Теплопроводность рассчитана при температуре 1823 К. Показано, что вязкость оксидных растворов удовлетворительно описывается соотношением, учитывающим вязкость соответствующих двухкомпонентных систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$. Расчетные формулы для вязкости и теплопроводности получены на основе предположения о наличии в жидкой оксидной фазе только простых катионов металлов и анионов кислорода.

Ключевые слова: вязкость, теплопроводность, стеклообразующая оксидная смесь, стеклообразующий оксидный раствор, стеклообразующий расплав, стекло, температура, состав

DOI: 10.31857/S0132665121030136

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее распространение, в частности, в металлургии, приобретают неорганические материалы на основе природных кремнеземсодержащих пород, например, перлитов с добавками зол от сжигания энергетических углей; такие смеси будем называть стеклообразующей оксидной смесью [1–3]. Подобные материалы являются основой так называемых теплоизолирующих смесей [4–8]. Результатом действия таких смесей является сохранение физического тепла жидкого металла, находящегося в различных футерованных емкостях, защита его от вторичного окисления кислородом воздуха и ассимиляция нежелательных неметаллических включений в жидком металле. Указанные смеси подают непосредственно на поверхность металлического расплава в порошкообразном состоянии. В процессе взаимодействия с металлическим расплавом неорганические ингредиенты смесей плавятся, образуя оксидные растворы. В твердой фазе такие оксидные растворы будем называть стеклообразующими оксидными растворами, а в жидкой фазе – стеклообразующими расплавами. При этом образуется в общем случае слоистая структура, состоящая из стеклообразующего расплава, двухфазной области и стеклообразующей оксидной смеси. Каждая из образованных фаз выполняет определенную функцию. Стеклообразующий расплав в большей степени выполняет функцию защиты жидкого металла от воздействия окислительной

Таблица 1. Химический состав стекол, мас. %, по синтезу

Номер состава	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	Na ₂ O
1	77.1	0.9	0.9	13.7	0.8	3.8	2.1
2	75.9	1.0	1.2	14.0	1.1	3.7	2.5
3	74.2	1.1	1.1	15.8	1.2	3.7	2.4

газовой фазы и поглощения неметаллических включений, в меньшей степени выполняет функцию теплоизолятора. Твердая фаза выполняет функцию эффективного теплоизолятора, уменьшающего скорость охлаждения жидкого металла. Важнейшими свойствами таких материалов в жидкой и твердой фазах являются вязкость и теплопроводность. Эти свойства системы SiO₂–Al₂O₃–R₂O с добавками CaO, MgO, FeO исследованы недостаточно [9–11].

ВЯЗКОСТЬ

Химический состав (массовая доля, %) стеклообразующих оксидных растворов приведен в табл. 1. Составы выбраны таким образом, что в них увеличивается суммарная концентрация ингредиентов, снижающих вязкость, или, что то же самое, – снижается концентрация SiO₂. Диапазон концентраций ингредиентов соответствует данным результатов химического анализа проб, отобранных из промежуточного ковша в зависимости от времени (от момента отбора в начале разливки (состав 1) до завершающего момента разливки (состав 3)).

Как видно из данных табл. 1, все оксидные растворы представляют собой стеклообразные материалы (стекла). Исследованию вязкости стекол посвящено значительное количество работ. В их числе работы, в которых исследована вязкость чистого диоксида кремния, например, [12–14] и работы, в которых исследована вязкость стекол на основе диоксида кремния [15–18]. Анализ работ показывает, что вязкость стеклообразующих оксидных растворов указанного химического состава в высокотемпературном диапазоне исследована недостаточно [11, 19, 20]. Нами предпринята попытка теоретического расчета вязкости, основанного на экспериментальных данных по вязкости соответствующих двухкомпонентных систем SiO₂–Me_xO_y.

Предположим, что вязкость оксидного раствора как функция его химического состава и температуры $\eta(X, T)$ представима в виде произведения двух функций: $\eta(X)$ – вязкости, зависящей только от химического состава и $\eta(T)$ – вязкости, зависящей только от температуры [21]. Функционально такую зависимость будем искать в виде:

$$\eta = (X, T) = \eta(X)\eta(T), \quad (1)$$

где: $\eta(X)$ компонента вязкости, зависящая от состава; $\eta(T)$ компонента вязкости, зависящая от температуры.

Охарактеризуем химический состав изучаемых оксидных растворов ионной долей соответствующих катионов, поскольку данная система является раствором с общим анионом. Под ионной долей x_i подразумеваем отношение числа ионов данного сорта n_i к общему числу ионов $\sum_{i=0}^k n_i$ того же знака. При таком выражении концентрации, ионная доля анионов кислорода тождественно равна 1.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (2)$$

Зависимость вязкости $\eta(X)$ будем искать в виде полинома:

$$\sum_{i=0}^n a_{n-i} x^i, \quad (3)$$

где: a_0, \dots, a_n действительные числа, $a_0 \neq 0$; n – целое число.

Для вязкости $\eta_2(X)$ 2-х компонентного оксидного раствора и вязкости $\eta_3(X)$ 3-х компонентного оксидного раствора предложенные расчетные формулы принимают вид:

$$\eta_2(X) = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист.}} + a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб.}} + a_2 x_1 x_2 \eta_{21 \text{ изб.}} + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист.}}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \eta_3(X) = & a_0 x_1^3 \eta_{11 \text{ чист.}} + a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб.}} + a_2 x_1 x_2 \eta_{13 \text{ изб.}} + a_3 x_2 x_2 \eta_{21 \text{ изб.}} + a_4 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист.}} + \\ & + a_5 x_2 x_3 \eta_{23 \text{ изб.}} + a_6 x_3 x_2 \eta_{31 \text{ изб.}} + a_7 x_3 x_2 \eta_{32 \text{ изб.}} + a_8 x_3^2 \eta_{33 \text{ чист.}} \end{aligned} \quad (5)$$

Учитывая, что $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, полагая $\eta_{ij \text{ изб.}} = ((\eta_{ij \text{ чист.}} - \eta_{ij \text{ эксп.}}), x_i x_j \eta_{ij \text{ изб.}} = x_i x_j \eta_{ji \text{ изб.}}$. полагая далее $\eta_{22} \ll 1, \eta_{33} \ll 1, x_2 x_3 \ll 1$, после некоторых преобразований приходим к соотношению:

$$\eta_3(X) = a_1 x_1 \eta_{11 \text{ чист.}} - \Theta [x_1 x_2 (\eta_{11 \text{ чист.}} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + x_1 x_3 (\eta_{11 \text{ чист.}} - \eta_{13 \text{ эксп.}})]. \quad (6)$$

Применяя данный результат к стеклообразующему расплаву, содержащему k катионов, получим выражение для вязкости как функции состава в виде многочлена первой степени вида:

$$\begin{aligned} \eta_k(X) = & a_{00} x_1 \eta_{11} + \dots + a_{kk} x_k \eta_{kk} - \Theta_1 [x_1 x_2 (\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + \dots + x_1 x_k (\eta_{11} - \eta_{1k \text{ эксп.}}) + \\ & + x_1 x_3 (\eta_{22} - \eta_{23 \text{ эксп.}}) + \dots + x_2 x_k (\eta_{22} - \eta_{2k \text{ эксп.}}) + x_{k-1} x_k (\eta_{(k-1)(k-1)} - \eta_{(k-1)k \text{ эксп.}})], \end{aligned} \quad (7)$$

где η_{11} вязкость чистой жидкой SiO_2 ; $\eta_{ii \text{ чист.}}$ вязкость чистого второго компонента жидкого двухкомпонентного раствора, $i \neq 1$; $\eta_{ij \text{ эксп.}}$ экспериментальная вязкость двухкомпонентных систем; $\eta_{ij \text{ изб.}}$ и $\eta_{ji \text{ изб.}}$ – избыточные вязкости, связанные с взаимным расположением катионов; $a_0, a_{00}, a_{kk}, \Theta, \Theta_1$ – числовые коэффициенты; a_0, a_{00}, a_{kk} близки к 1; x_k – ионные доли катионов оксидного раствора.

Так как все вязкости чистых оксидов $\eta_{(k-1)(k-1)} < 1, k > 2$, для изучаемого 7-ми компонентного оксидного раствора расчетная формула принимает вид:

$$\begin{aligned} \eta_7(X) = & x_1 \eta_{11} - \Theta_1 [x_1 x_2 (\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + x_1 x_3 (\eta_{11} - \eta_{13 \text{ эксп.}}) + x_1 x_4 (\eta_{11} - \eta_{14 \text{ эксп.}}) + \\ & + x_1 x_5 (\eta_{11} - \eta_{15 \text{ эксп.}}) + x_1 x_6 (\eta_{11} - \eta_{16 \text{ эксп.}}) + x_1 x_7 (\eta_{11} - \eta_{17 \text{ эксп.}})], \end{aligned} \quad (8)$$

где: $\eta_{12 \text{ эксп.}}, \dots, \eta_{17k \text{ эксп.}}$ – экспериментальные значения вязкостей двухкомпонентных систем $\text{Me}_x \text{O}_y$.

Вязкость как функция температуры для большинства простых жидкостей и ряда сложных жидких растворов удовлетворительно описывается соотношением вида:

$$\eta(T) = A_{ij} e^{\frac{W_{ij}}{kT}}, \quad (9)$$

где A_{ij} – коэффициент, имеющий размерность вязкости, в общем случае зависящий от состава ионного раствора; W_{ij} некоторая суммарная энергия активации для растворов, зависящая от состава ионного раствора; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Физический смысл энергии W_{ij} ($i = 1, \dots, k; j = 1, \dots, k-1$) для жидкого раствора, согласно [21], состоит в том, что эта суммарная энергия активации. Часть этой энер-

гии необходима для образования свободного объема в жидкости, например, дырки некоторых минимальных размеров. Другая часть энергии обеспечивает перемещение в нее структурных единиц раствора – катионов. Эта энергия также зависит от температуры раствора и концентрации участвующих в тепловом движении частиц раствора – ионов $W_{ij} = f(T, x_1, \dots, x_k)$. Ее зависимость от концентрации многокомпонентных оксидных растворов носит, по-видимому, сложный нелинейный характер. Ниже будет показано, что для двухкомпонентных растворов эта зависимость может быть описана линейной функцией $W_{ij} = mx_i + b$, где: x_i – ионная доля, например, второго катиона двухкомпонентной системы, m, b – постоянные. Что касается зависимости энергии W_{ij} от температуры, отметим следующее. Исследуемый температурный интервал составляет 125°C и относится к высокотемпературной области, где оксидный раствор находится в жидкой фазе. Учитывая эти условия, будем считать энергию не зависящей от температуры.

Комбинируя соотношения (8) и (9), будем иметь:

$$\eta_7(X, T) = x_1 A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - \Theta_1 [x_1 x_2 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - A_{12 \text{эксп.}} e^{\frac{W_{12 \text{эксп.}}}{kT}} \right) + \dots + x_1 x_7 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - A_{17 \text{эксп.}} e^{\frac{W_{17 \text{эксп.}}}{kT}} \right)]. \quad (10)$$

Здесь, как и прежде, энергии w_{11}, \dots, w_{kk} будем отождествлять с энергиями активации для чистых жидких оксидов. Их значения не зависят от состава и, предположительно, не зависят от температуры. Энергии $w_{12 \text{эксп.}}, \dots, w_{1k \text{эксп.}}, w_{23 \text{эксп.}}, \dots, w_{2k \text{эксп.}}, \dots, w_{(k-1)k \text{эксп.}}$ отождествляются с энергиями активации соответствующих двухкомпонентных систем, значения которых зависят только от состава. Значения предэкспоненциальных множителей $A_{12 \text{эксп.}}, \dots, A_{1k \text{эксп.}}$ также являются функциями, зависящими от химического состава двухкомпонентного оксидного раствора.

Регрессионный анализ экспериментальных данных вязкости двухкомпонентных оксидных систем как функции химического состава [22–26] позволил установить соответствующие зависимости энергий активации и предэкспоненциальных множителей от концентрации второго компонента. Полученные зависимости представлены в табл. 2.

В окончательном виде для одного моля расчетная формула принимает вид:

$$\eta_7(X, T) = x_1 A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - \Theta_1 [x_1 x_2 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - A(x_2)_{12 \text{эксп.}} e^{\frac{W(x_2)_{12 \text{эксп.}}}{RT}} \right) + \dots + x_1 x_7 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - A(x_7)_{17 \text{эксп.}} e^{\frac{W(x_7)_{17 \text{эксп.}}}{RT}} \right)]. \quad (11)$$

Необходимо заметить, что коэффициент Θ_1 не является строгой константой. Его значения в зависимости от температуры изменяются приблизительно линейно от значения, равного 3.85 при 1798 К, до 3.90 при 1973 К.

Расчетные политермы вязкости исследуемых стеклообразующих расплавов и сравнительные политермы вязкости близких по химическому составу стеклообразующих расплавов перлита, обсидиана и полевого шпата, рассчитанные экстраполяцией на изучаемый температурный диапазон, показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, исследуемые стеклообразующие расплавы являются сильновязкими жидкостями. При температуре 1798 К вязкость составляет более 50000 Пз.

Таблица 2. Результаты регрессионного анализа

Система $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$	Вид функции		Уравнение регрессии		Выборочный коэфф. Корр. R		Дисперсия S_x		Дисперсия S_y	
	A_{ij}	W'_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}	x_i	A_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}
$\text{SiO}_2\text{--MgO}$	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{12}) = 21.53x_2 - 15.81$	$W'_{12} = -20.5522x_2 + 12.6306$	0.98	-0.99	0.18	$\ln(A_{12})$	3.87	36121
$\text{SiO}_2\text{--CaO}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{13}) = -0.067x_3 - 0.067$	$1/W'_{13} = 0.0000035x_3 + 0.0000078$	-0.96	0.99	0.22	$\ln(A_{13})$	0.02	39128
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$A_{14} = -3.27 \times 10^{-7}x_4 + 1.35 \times 10^{-8}$	$W'_{14} = -143073x_4 + 12.6235$	-0.76	-0.99	0.07	3.1×10^{-8}		42797
$\text{SiO}_2\text{--FeO}$	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{15}) = 20.30x_5 - 15.47$	$W'_{15} = -185041x_5 + 12.4289$	0.97	-0.98	0.27	$\ln(A_{15})$	5.66	50982
$\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{16}) = -0.476x_6 - 0.097$	$1/W'_{16} = 0.000058x_6 + 0.000008$	-0.87	0.94	0.10	$1/\ln(A_{16})$	0.06	$1/W'_{16}$ 6.4×10^{-6}
$\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{17}) = -0.442x_7 - 0.06$	$1/W'_{17} = 0.000061x_7 + 0.000008$	-0.99	0.99	0.14	$1/\ln(A_{17})$	0.06	$1/W'_{17}$ 8×10^{-6}

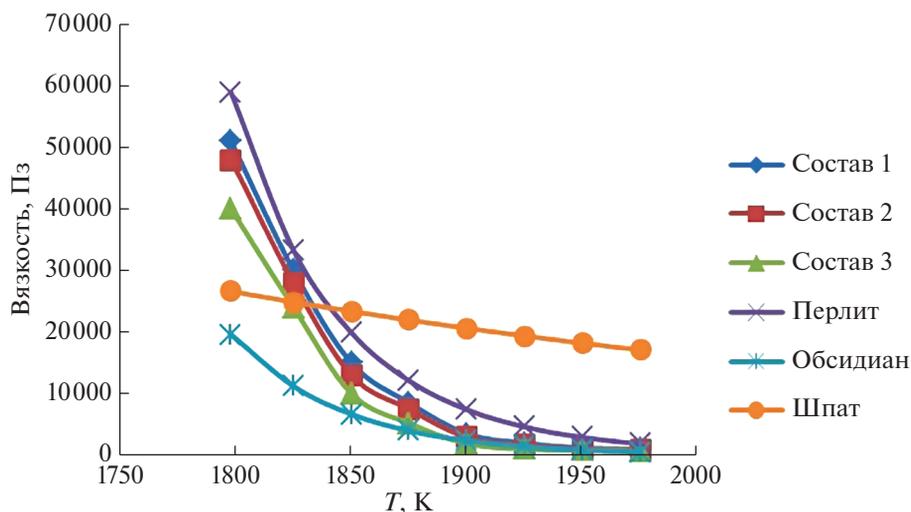


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов.

Увеличение температуры приводит к значительному снижению вязкости, и при температуре 1975 К значение вязкости становится равным приблизительно 1000 Па·с.

Из наиболее близких по ингредиентному содержанию и концентрации составов, вязкость которых была исследована экспериментально, можно отметить работы [20, 27, 28]. В указанных работах экспериментальные значения вязкости ограничены сравнительно невысокими температурами. В работе [20] исследование вязкости обсидиана ограничено значениями температуры — до 1100°C (1373 К). В работе [27] исследование вязкости закарпатского перлита ограничено значениями температуры — до 1327°C (1600 К). В работе [28] исследование вязкости расплава полевого шпата ограничено значениями температуры — до 1375°C (1648 К). Сравнение оказывается возможным только при выполнении экстраполяции экспериментальных данных на изучаемый нами температурный интервал. Вязкость обсидиана состава $\text{SiO}_2 - 76.12$, $\text{TiO}_2 - 0.11$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13.37$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.36$, $\text{FeO} - 0.38$, $\text{MnO} - 0.07$, $\text{MgO} - 0.06$, $\text{CaO} - 0.64$, $\text{K}_2\text{O} - 4.83$, $\text{Na}_2\text{O} - 4.06$, $\text{H}_2\text{O} - 0.1$ в исследуемом интервале температур описывается линейной функцией вида: $\lg \eta = -0.009T + 20.475$. Экстраполяция значений вязкости на изучаемый нами интервал дает для граничных температур величины 19 600 Па·с (1798 К) и 500 Па·с (1975 К). Для закарпатского перлита состава $\text{SiO}_2 - 74.48$, $\text{TiO}_2 - 0.17$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14.02$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.71$, $\text{FeO} - 0.36$, $\text{CaO} - 1.35$, $\text{MgO} - 0.36$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 5.64$ автор [27] приводит уравнение зависимости вязкости (Па·с) перлита от температуры: $\lg \eta = A + B/T$, где: $A = -11.99$, $B = 30125$. Значения вязкости, рассчитанные по указанной формуле для температур 1798 и 1975 К составляют 58000 Па·с и 1900 Па·с соответственно, что находится в удовлетворительном согласии с нашими расчетными данными. Вязкость полевого шпата состава $\text{Na}_2\text{O} - 5.6$, $\text{K}_2\text{O} - 4.4$, $\text{CaO} - 0.8$, $\text{MgO} - 0.2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.06$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14.0$, $\text{SiO}_2 - 73.7$ в диапазоне температур 1275°C (1548 К)–1375°C (1648 К) описывается функцией вида $\eta = AB^T$, где: $A = 2400000$, $B = 0.9975$, T — температура, К. Экстраполированные значения вязкости в граничных точках исследуемого нами диапазона температур равны 27000 Па·с (1798 К) и 17000 Па·с (1975 К). В этом случае, удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений вязкости имеет место только в интервале температур 1800–1850 К.



Рис. 2. Последовательность образования слоев над металлическим расплавом в процессе подачи стеклообразующей оксидной смеси.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Пакетированную по 10 кг в пакете порошкообразную теплоизолирующую оксидную смесь подают на открытую поверхность жидкого металла в промежуточном ковше. При этом смесь “растекается” по поверхности металлического расплава, образуя равномерный слой. Толщина слоя составляет приблизительно 10 см. По истечении времени на границе раздела фаз “металлический расплав—оксидная смесь” происходит плавление смеси. Рассмотрим следующую модель, включающую последовательность образования слоев над металлическим расплавом в процессе подачи оксидной смеси. Первый слой — стеклообразующий расплав — образуется при плавлении смеси и расположен над металлическим расплавом. Над ним располагается двухфазный слой, состоящий из стеклообразующего расплава и не растворившихся компонентов смеси. Третий слой представляет собой исходную стеклообразующую смесь (рис. 2).

Рассчитаем теплопроводность каждого слоя λ_i суммарную эффективную теплопроводность $\lambda_{эф.}$ Вт/м К. Расчет выполнен для состава № 1.

Можем записать:

$$\lambda_{эф.} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \quad (12)$$

где λ_1 — теплопроводность жидкого оксидного раствора; λ_2 — теплопроводность двухфазной области; λ_3 — теплопроводность твердой пористой смеси.

Согласно [29], рассматривая оксидный раствор как катионно-анионную смесь катионов кремния, алюминия, магния, кальция и натрия и т.д. и анионов кислорода, теплопроводность жидкого оксидного раствора можно вычислить по приближенному соотношению:

$$\lambda_1 = \prod_{i=1}^k \lambda_{ж. i}^{x_i}, \quad (13)$$

где $\lambda_{ж. i}$ — теплопроводность i -го компонента жидкого оксидного раствора в форме чистого оксида; x_i — ионная доля i -го катиона в оксидном растворе.

В табл. 3 приведены экстраполированные значения теплопроводности чистых оксидов, составляющих жидкий оксидный раствор, взятых из [30–34], и ионные доли соответствующих катионов оксидного раствора. Экстраполяция выполнена при температуре 1823 К. Ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных по темпера-

Таблица 3. Теплопроводность оксидов при температуре 1823 К и ионные доли катионов в оксидном растворе

$\lambda_{ж,1}$ SiO ₂	$\lambda_{ж,2}$ MgO	$\lambda_{ж,3}$ CaO	$\lambda_{ж,4}$ Al ₂ O ₃	$\lambda_{ж,5}$ FeO	x_1	x_5	x_3	x_4	x_5
4.5	7.0	6.5	4.2	4.0	0.803	0.014	0.009	0.168	0.008

Таблица 4. Теплопроводность фаз и их объемная доля при температуре 1823 К

$\lambda_{ф1}$	$\lambda_{ф2}$	$\lambda_{ф3}$	$\lambda_{ф4}$	$\lambda_{ф5}$	$\lambda_{ф6}$	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
4.50	6.90	8.10	8.30	8.60	0.10	0.47	0.09	0.02	0.01	0.01	0.40

турным зависимостям теплопроводности оксидов Na₂O и K₂O их значения теплопроводности в расчетах не учитывали.

Теплопроводность жидкого оксидного раствора выразится:

$$\lambda_1 = \lambda_{ж,1}^{x_1} \lambda_{ж,2}^{x_2} \lambda_{ж,3}^{x_3} \lambda_{ж,4}^{x_4} \lambda_{ж,5}^{x_5}. \quad (14)$$

Значение теплопроводности будет равно

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4.5^{0.803} \times 7.0^{0.014} \times 6.5^{0.009} \times 4.2^{0.168} \times 4.0^{0.008} = \\ &= 3.35 \times 1.03 \times 1.02 \times 1.27 \times 1.01 = 4.51 \text{ Вт/м К.} \end{aligned}$$

Оксидная смесь является порошкообразным пористым материалом, а температура применения смеси весьма значительна. Составляющая суммы λ_3 , в свою очередь, есть сумма теплопроводностей:

$$\lambda_3 = \lambda^* + \lambda_{конв.} \quad (15)$$

где: λ^* – теплопроводность смеси в отсутствие конвекции; $\lambda_{конв.}$ – конвективная составляющая теплопроводности смеси в горизонтальном слое.

Согласно [33], для многокомпонентных огнеупорных систем, в которых теплопроводности отдельных составляющих отличаются не более, чем в 10 раз, λ^* можно представить в виде произведения:

$$\lambda^* = \prod_{i=1}^k \lambda_i^{v_i}, \quad (16)$$

где: λ_i – теплопроводность i -й компоненты смеси; v_i – объемная концентрация i -й компоненты смеси.

Для составов, приведенных в табл. 1, примем, что весь Al₂O₃ присутствует в смеси в виде муллита Al₆Si₂O₁₃; CaO в виде CaSiO₃; MgO в виде MgSiO₃; FeO в виде фаялита Fe₂SiO₄; газовая фаза в виде воздуха. Остальная стекловидная фаза – SiO₂. В расчетах не учитывали концентрацию оксидов натрия и калия. Для этого состава соотношение (16) выразится:

$$\lambda^* = \lambda_{ф1}^{v_1} \lambda_{ф2}^{v_2} \lambda_{ф3}^{v_3} \lambda_{ф4}^{v_4} \lambda_{ф5}^{v_5} \lambda_{ф6}^{v_6}. \quad (17)$$

где: $\lambda_{фi}$, v_i – теплопроводности и объемные доли SiO₂, Al₆Si₂O₁₃, CaSiO₃, MgSiO₃, Fe₂SiO₄, воздуха соответственно (табл. 4).

В табл. 4 приведены расчетные значения теплопроводности фаз и их объемные доли.

Расчет λ^* и $T = 1823$ К дает величину

$$\lambda^* = 4.5^{0.47} \times 6.9^{0.09} \times 8.1^{0.02} \times 8.3^{0.01} \times 8.6^{0.01} \times 0.1^{0.4} = 1.05 \text{ Вт/м К.}$$

Таблица 5. Результаты расчета параметров критериальных уравнений и значение конвективной составляющей теплопроводности

Gr	Da	Pr*	Ra*	Nu*	$\lambda_{\text{конв.}}$
6.3×10^7	10^{-4}	18.1×10^{-3}	114.30	2.80	2.94

Для проведения оценки величины $\lambda_{\text{конв.}}$ комплексной смеси нам понадобится анализ критериальных уравнений. Согласно [33, 35], в слое пористого материала, к которому относится смесь, расположенного горизонтально к источнику тепла (жидкий металлический расплав), естественная конвекция может развиваться при значении критерия Релея $Ra > Ra_{\text{кр.}} = 40$. Оценку этой величины для нашего случая дает соотношение

$$Ra^* = Gr \cdot Pr^* \cdot Da, \quad (18)$$

где: Ra^* – модифицированный критерий Релея; $Gr = \frac{g\beta\Delta T\delta^3}{\nu^2}$ критерий Грасгоффа;

$Pr^* = \frac{\nu}{a^*}$ модифицированный критерий Прандтля; $Da = \frac{K}{\delta^2}$ критерий Дарси;

$a^* = \frac{\lambda^*}{C_p \rho_{\text{каж.}}}$; c_p – теплоемкость; $\rho_{\text{каж.}} = \frac{MP}{RT}$ – кажущаяся плотность газа; $\beta = 1/T$; $g = 9.8 \text{ м/с}^2$; K – газопроницаемость; ν – кинематическая вязкость воздуха; δ – толщина слоя смеси; M – молекулярная масса воздуха.

Для дальнейшего расчета примем $\lambda^* = 1.05 \text{ Вт/м К}$; газопроницаемость слоя $K = 10^{-6} \text{ м}^2$; $M = 0.029 \text{ кг}$; $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Дж/кмоль К}$; $P = 10^5 \text{ Па}$; кинематическая вязкость воздуха при 1823 К $\nu = 11.8 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; кажущаяся плотность воздуха при 1823 К $\rho_{\text{каж.}} = 0.191 \text{ кг/м}^3$; $\delta = 0.1 \text{ м}$; значение модифицированного критерия Nu* при $40 < Ra^* < 400$, равно $Nu^* = 0.4\sqrt{Ra^*} - 1.5$. Конвективная теплопроводность выразится $\lambda_{\text{конв.}} = \lambda^* Nu^*$ [33, 36]. Результаты расчета сведены в табл. 5. Значение λ_3 будет равно: $\lambda_3 = 1.05 + 2.94 = 3.99 \text{ Вт/м К}$. Теплопроводность двухфазной области λ_2 можно вычислить следующим образом. Пусть ϕ – объемная доля жидкой фазы в двухфазной области и $(1 - \phi)$ – объемная доля твердой фазы в двухфазной области, тогда теплопроводность λ_2 выразится:

$$\lambda_2 = \lambda_1\phi + \lambda_3(1 - \phi). \quad (19)$$

Значение теплопроводности двухфазной области для величины ϕ , равной, например, 0.5, будет равно: $\lambda_2 = 4.51 \times 0.5 + 3.99 \times 0.5 = 4.26 \text{ Вт/м К}$.

Когда зная теплопроводность оксидного раствора λ_1 , теплопроводность двухфазной области λ_2 – теплопроводность твердой пористой части смеси λ_3 , можно рассчитать распределение температур по слоям, образованным смесью.

Тепловой поток от поверхности металлического расплава выразится:

$$q = \frac{T_M - T_{\text{о.с.}}}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3} + \frac{1}{\alpha}}, \quad (20)$$

где T_M – температура жидкого металла – 1550°C; $T_{\text{о.с.}}$ – температура окружающей среды – 20°C; δ_1 – толщина слоя оксидного раствора – 50 мм; δ_2 – толщина двухфазной области – 20 мм; δ_3 – толщина твердой пористой части – 30 мм; α – коэффициент теплоотдачи твердого пористого слоя в окружающую среду.

$$\alpha = \alpha_{\text{изл.}} + \alpha_{\text{кон.}} \quad (21)$$

где $\alpha_{\text{изл.}}$ теплоотдача излучением; $\alpha_{\text{кон.}}$ теплоотдача конвекцией.

Теплоотдачу излучением определим по соотношению

$$\alpha_{\text{изл.}} = 5.7\varepsilon \frac{\left(\frac{T_{\text{п.с.}} + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_{\text{о.с.}} + 273}{100}\right)^4}{T_{\text{п.с.}} - T_{\text{о.с.}}}, \quad (22)$$

где 5.7 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, Вт/(м² К); ε – степень черноты твердого пористого слоя – 0.9; $T_{\text{п.с.}}$ – температура поверхности твердого пористого слоя – 600°С.

Теплоотдача излучением составит: $\alpha_{\text{изл.}} = 5.7 \times 0.9((600 + 273)/100)^4 - ((20 + 273)/100)^4)/(250 - 20) = 50.7$ Вт/(м² К).

Теплоотдача конвекцией выразится:

$$\alpha_{\text{кон.}} = A\sqrt[4]{T_{\text{п.с.}} - T_{\text{о.с.}}}, \quad (23)$$

где А коэффициент для горизонтального слоя – 2.6.

Теплоотдача конвекцией составит: $\alpha_{\text{кон.}} = 2.6\sqrt[4]{600 - 20} = 12.8$ Вт/(м² К).

Коэффициент теплоотдачи твердого пористого слоя в окружающую среду равен

$$\alpha = 50.7 + 12.8 = 63.5 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}.$$

Тепловой поток будет равен

$$q = \frac{1550 - 20}{\frac{0.05}{4.51} + \frac{0.02}{4.26} + \frac{0.03}{3.99} + \frac{1}{63.5}} = 38\,250 \text{ Вт/м}^2.$$

Распределение температур по слоям найдем по соотношению

$$T_{\text{нар. пов.}} = T_{\text{вн. пов.}} - q \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \quad (24)$$

где $T_{\text{нар. пов.}}$ – температура наружной поверхности; $T_{\text{вн. пов.}}$ – температура внутренней поверхности; δ_i – толщина i -го слоя; λ_i – теплопроводность i -го слоя.

Температура T_1 оксидного раствора на границе с двухфазной областью

$$T_1 = 1550 - 38\,250(0.05/4.51) = 1129^\circ\text{С}.$$

Температура T_2 двухфазной области на границе с твердым пористым слоем

$$T_2 = 1129 - 38\,250(0.02/4.26) = 937^\circ\text{С}.$$

Температура T_3 вердой пористой части на границе с воздушной средой:

$$T_3 = 937 - 38\,250(0.03/3.99) = 631^\circ\text{С}.$$

Таким образом, мы получили удовлетворительную сходимость между измеренной температурой поверхности твердого пористого слоя и расчетной температурой.

На рис. 3 показано распределение температуры по слоям. Как видно из рис. 3 все три слоя смеси обладают эффективной теплоизолирующей способностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета вязкости были выбраны три состава оксидных растворов, в которых суммарное количество оксидов за исключением диоксида кремния возрастает, или, что то же самое, уменьшается содержание диоксида кремния. Видно, что уменьшение концентрации диоксида кремния приводит к снижению вязкости во всем температурном диапазоне исследования.

Обоснованность представления вязкости оксидного раствора как произведения двух функций, одна из которых зависит только от химического состава, а другая толь-

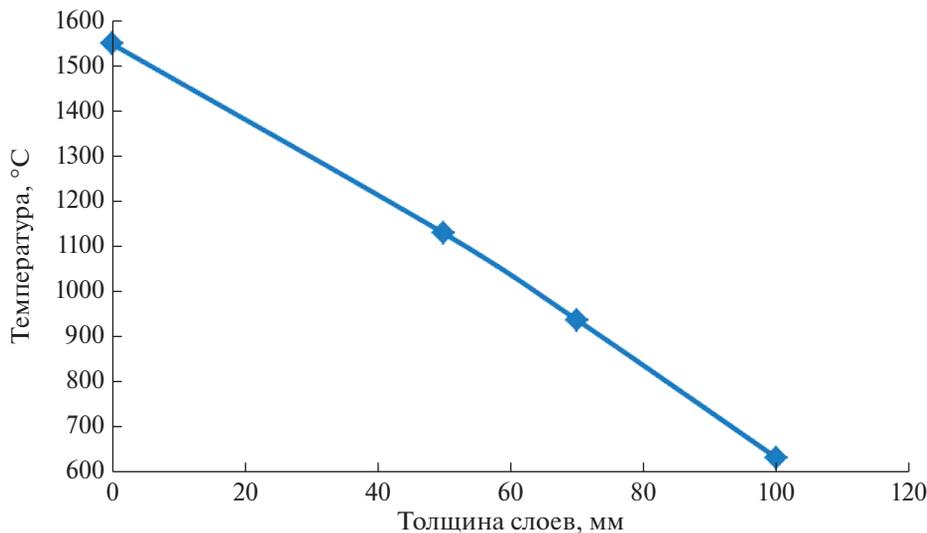


Рис. 3. Распределение температуры по слоям смеси.

ко от температуры, обусловлена следующим. Для температурной зависимости вязкости чистого оксида кремния мы пренебрегли температурной зависимостью энергии

активации и предэкспоненциального множителя в соотношении $\eta(T) = A_{ij} e^{\frac{W_{ij}}{kT}}$. Очевидно, что от химического состава это выражение для чистого оксида кремния не зависит. С другой стороны, для двухкомпонентных оксидных растворов мы также приняли независимыми от температуры значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей. Пренебречь концентрационной зависимостью энергии активации и предэкспоненциального множителя уже нельзя. В конечном выражении для вязкости многокомпонентного оксидного раствора содержатся произведения экспонент и концентраций. Для концентрационных зависимостей A_{ij} и W_{ij} найдены наилучшие приближения, которые использованы в расчетной формуле (11). Фигурирующий там же коэффициент Θ_1 рассчитан по вероятностной модели, предложенной в [21]. Полученное соотношение для расчета вязкости дает удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений вязкости многокомпонентного оксидного раствора, сходного по химическому составу с исследуемыми растворами.

Слоевое расположение оксидной смеси на поверхности жидкого металла подтверждается прямыми наблюдениями и экспериментами, проведенными путем намораживания оксидной смеси, расположенной на поверхности жидкого металла, на стальной прут. После подачи смеси на поверхность металлического расплава в промежуточном ковше и формирования слоя смеси толщиной 10 см проводили выдержку длительностью 30 мин. Такая длительность выдержки соответствует середине периода разлива металла. В смесь вертикально вводили металлический прут на глубину более 10 см. При извлечении металлического прута на его поверхности четко прослеживаются границы затвердевших фаз, толщину которых измеряют. Измеренная толщина соответствует в точности толщине образующихся слоев смеси при ее подаче на поверхность металлического расплава и плавлении в течение указанного промежутка времени. Первая фаза — затвердевший металл, вторая — твердая однородная стеклообразная фаза, соответствующая толщине жидкого стеклообразующего расплава, обра-

зованного смесью, третья – неоднородная двухфазная область. Толщина стеклообразного слоя – 50 мм, толщина двухфазной области 20 мм. Толщину верхней сыпучей пористой смеси определяли визуально, значение толщины составило приблизительно 30 мм.

При расчете эффективной теплопроводности $\lambda_{эф.}$ наиболее сложной оказалась оценка теплопроводности жидкого оксидного раствора, ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных. Для такой оценки приняли допущение, что в жидком оксидном растворе существуют только катионы и анион кислорода, что позволило рассчитать соответствующие ионные доли i -го катиона. Теплопроводность твердой пористой оксидной смеси λ_3 и ее конвективной составляющей $\lambda_{конв.}$ в грубом приближении, по-видимому, может быть оценена только с привлечением критериальных уравнений. Такой подход, несмотря на невысокую точность, оправдан отсутствием надежных экспериментальных данных, в частности по газопроницаемости слоя.

В дальнейшем, при расчете теплового потока и конечного распределения температуры по слоям показано, что оксидные смеси обладают низкой теплопроводностью в твердой фазе и более высокой теплопроводностью в жидкой фазе, остающейся, однако на уровне 4.51 Вт/м К при 1823 К. Для слоя оксидной смеси толщиной 100 мм, включающего и жидкую оксидную фазу и твердую оксидную фазу суммарная теплопроводность при 1823 К, составляет $\lambda_{эф.} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda^* + \lambda_{конв.} = 4.51 + 4.26 + 1.05 + 2.94 = 12.76$ Вт/м К. Сравним результаты расчета эффективной теплопроводности оксидной смеси с теплопроводностью, полученной при прямых измерениях температуры поверхности стеклообразующей смеси, находящейся на зеркале металлического расплава. Теплоемкость смеси ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных приняли равной теплоемкости соответствующей алюмо-силикатной композиции 1.280 кДж/кг К [33]. Плотность для трехкомпонентного расплава $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ взята из [37]. Для слоевой структуры расчетная формула примет вид: $\lambda_{эф.} =$

$= a(T)C(T\rho_{каж.})$, где: $a(T) = \frac{bR^2}{\Delta T}$ – температуропроводность, b – скорость нагрева поверхности оксидной смеси, ΔT – разность температур между температурой жидкого металла 1823 К и экспериментальным значением температуры на поверхности оксидной смеси, $C(T) = 1.056 + 0.000125T$ – теплоемкость, $\rho_{каж.}$ – кажущаяся общая плотность слоев оксидной смеси, принятая равной 2500 кг/м³. Данные для расчета таковы. За период времени, равный 30 мин, поверхность смеси нагревается от температуры окружающей среды до значения 600°C (873 К). Скорость нагревания 0.33°C в с. Толщина слоя смеси 0.1 м. Расчет дает: $\lambda_{эф.} = \frac{0.33 \times 0.01}{950} \times 1280 \times 2500 = 11.12$ Вт/м К. Рас-

четная величина эффективной теплопроводности оксидной смеси находится в удовлетворительном согласии с величиной теплопроводности, полученной при измерениях температуры поверхности стеклообразующей оксидной смеси, находящейся на поверхности металлического расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчетная формула для вязкости получена при допущении, что в жидком оксидном растворе существуют только свободные элементарные ионы. Наличие сложных анионов, ассоциированных тетраэдров SiO_4^{4-} и т.д., не предполагается. По уровню вязкости исследуемый состав относится к сильновязким жидкостям – силикатным стеклам. Предложенная модель теплопроводности применима для стационарного случая, при котором отсутствует турбулентное перемешивание слоев. При расчете теплопроводности жидкого оксидного раствора по предложенной эмпирической формуле так-

же принято допущение о существовании в жидком оксидном растворе только элементарных катионов. Тепловой расчет выполнен в приближении последовательно расположенных не взаимно проникающих горизонтальных слоев. Смесь сохраняет высокую теплоизолирующую способность при значительной температуре – 1823 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топтыгин А.М., Полозов Е.Г., Айзин Ю.М.* Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточного ковша МНЛЗ // *Сталь*. 2007. № 3. С. 20–24.
2. *Капитанов В.А., Куклев А.В., Полозов Е.Г.* Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша // *Сталь*. 2009. № 1. С. 28–31.
3. *Вильданов С.К.* Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии “Изотерм-1600” // *Сталь*. 2018. № 9. С. 17–22.
4. *Фукс Э., Савицки Й., Генералов А.В.* Применение теплоизоляционных и экзотермических материалов фирмы “Foseco Steel” в ОАО “МЗ Камасталь” // *Сталь*. 2006. № 11. С. 46–51.
5. *Шабловский В.А., Климов Ю.В., Онищенко Н.Ф.* Специализированные смеси для сифонной разливки стали // *Сталь*. 2009. № 6. С. 21–24.
6. *Вильданов С.К., Лиходиевский А.В., Пыриков А.Н.* Разработка и внедрение энергосберегающих материалов для разливки стали // *Новые огнеупоры*. 2011. № 8. С. 3–6.
7. *Ахметов А.Б.* Разработка и освоение новых теплоизолирующих смесей для разливки стали // *Сталь*. 2008. № 8. С. 29–31.
8. *Бабина И.А., Бабин А.О.* Исследование свойств оксидных расплавов в модельном эксперименте // *Расплавы*. 2019. № 2. С. 133–141.
9. *Воларович М.П., Леонтьева А.А.* Исследование вязкости обсидианов в связи с вопросом генезиса пемзы // *ДАН СССР*. 1937. Т. 17. № 8. С. 419–421.
10. *Брянцев Б.А., Хан Б.Х.* Исследование некоторых физико-химических свойств петругических расплавов // *Проблемы каменного литья*. 1968. № 2. С. 152–159.
11. *Леонтьева А.А.* Измерения вязкости обсидианов и водородсодержащих стекол // *Изв. АН СССР. Сер. Геол. Наук*. 1940. № 2. С. 44–54.
12. *Филипович В.Н.* Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу // *Физика и химия стекла*. 1975. Т. 1. № 3. С. 256–264.
13. *Маковецкий А.А., Замятин А.А., Иванов Г.А.* Методика оценки вязкости расплава кварцевого стекла по кинетике схлопывания капилляра // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 696–702.
14. *Леко В.К.* Вязкость кварцевых стекол // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 3. С. 258–278.
15. *Гусакова Н.К., Леко В.К., Мещерякова Е.В.* Исследование вязкости различных кварцевых стекол в широком диапазоне температур // *Неорганические материалы*. 1974. Т. X. № 2. С. 338–340.
16. *Леко В.К.* Совместное влияние примесей оксидов щелочных металлов и алюминия на вязкость стеклообразного кремнезема // *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 5. С. 553–557.
17. *Мазурин О.В., Клюев В.П., Леко В.К.* Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевых стекол в интервале 10^{13} – 10^{16} пуаз при равномерном охлаждении // *Физика и химия стекла*. 1975. Т. 1. № 4. С. 371–373.
18. *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б.* Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 191–199.
19. *Кани К.* Исследование вязкости стекла из базальта при высоких температурах // *Физико-химическая минералогия и петрология*. 1936. Вып. 1. С. 65–68.
20. *Леонтьева А.А.* Исследование физических свойств обсидианов в связи с вопросом пемзообразования // *АН СССР Труды института геологических наук, петрогр. Сер.* 1938. Вып. 5. № 4. С. 35–40.
21. *Вильданов С.К.* Расчет вязкости многокомпонентных оксидных растворов на основе SiO_2 с использованием данных по вязкости двухкомпонентных систем SiO_2 – Me_xO_y в интервале концентраций SiO_2 от 65 до 75% // *Расплавы*. 2020. № 4. С. 375–392.
22. *Vockris J. O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A.* Viscous flow in silica and binary liquid silicates // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 1734–1748.
23. *Асланова М.С., Чернов В.А., Кулаков Л.Ф.* Исследование вязкости и кристаллизационных свойств кварцевого стекла с легирующими добавками окиси алюминия // *Стекло и керамика*. 1974. № 6. С. 19–21.
24. *Hofmaier G., Urbian G.* The viscosity of pure silica // *Sci. Ceram.* 1968. V. 4. P. 25–32.
25. *Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J.* Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. V. 1. № 3. P. 90–98.

26. *Bruckner R.* Properties and structure of vitreous silica // *J. Non-Crystalline Solids.* 1970. V. 5. № 2–3. P. 123–216.
27. *Варужанян А.А.* Исследование вязкости кислых вулканических водосодержащих стекол в интервале температур размягчения под давлением водяных паров // *Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла.* М.: Наука. 1969. С. 160–169.
28. *Безбородов М.А.* Вязкость силикатных стекол. Минск.: Наука и техника, 1975. 352 с.
29. *Вильданов С.К., Рогалева Л.В., Пыриков А.Н.* О некоторых критериях эффективности комплексных теплоизолирующих и шлакообразующих смесей // *Новые огнеупоры.* 2020. № 5. С. 16–22.
30. *Сергеев О.А., Шашков А.Г., Уманский А.С.* Теплофизические свойства кварцевого стекла // *Инж.-физ. журн.* 1982. Т. 43. № 6. С. 960–970.
31. *Лисовский С.А.* Теплопроводность твердого и жидкого оксида алюминия при высокой температуре // *Очерки по физико-химии и материаловедению.* М.: СП Интермет инжиниринг, 1998. С. 174–193.
32. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. IV. Ч. 1. Л.: Наука, 1980. 461 с.
33. *Литовский Е.Я., Пучкелевич Н.А.* Теплофизические свойства огнеупоров. М.: Metallurgia, 1982. 150 с.
34. *Физико-химические свойства окислов.* Справочник. под ред. Самсонова Г.В. М.: Metallurgia, 1969. 455 с.
35. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
36. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 247 с.
37. *Атлас шлаков.* М.: Metallurgia, 1985. 207 с.

ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫЕ ГЕКСАБОРИДЫ В СИСТЕМЕ La–Ce–Sm–B

© 2021 г. Д. Д. Несмелов^{1, *}, Е. С. Новоселов¹, И. Д. Шабалкин¹,
Д. П. Данилович¹, М. И. Теневич¹

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

*e-mail: dnesmelov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Полиэлементные твердые растворы гексаборидов в системе La–Ce–Sm–B получены твердофазным боротермическим восстановлением смеси оксидов РЗМ в вакууме 10^{-2} Па при температуре 1450–1650°C. С использованием растровой электронной микроскопии исследована морфология частиц твердых растворов. Средний размер частиц твердых растворов составил от 200 до 400 нм. Установлено, что температура начала вторичной рекристаллизации твердых растворов лежит в интервале 1550–1650°C. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов определен фазовый и химический состав порошков. Определены размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки. Зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации атомов заместителей демонстрирует положительное отклонение от закона Vegard.

Ключевые слова: синтез, твердый раствор, дисперсность, боротермическое восстановление, гексаборид лантана

DOI: 10.31857/S0132665121030094

ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид лантана широко применяется в современной технике благодаря выдающимся термоэмиссионным характеристикам — низкой работе выхода электронов и высокой плотности тока эмиссии [1–3]. Кроме того, высокая плотность свободных носителей заряда важна для перспективного направления использования LaB_6 — создания материалов для солнечной энергетики [4, 5]. Среди материалов, в которых реализуется явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса гексаборид лантана выделяется положением максимума поглощения в ближней инфракрасной области спектра, вследствие чего LaB_6 способен эффективно поглощать солнечное тепло [6–8]. С увеличением диаметра наночастиц гексаборида вплоть до 80 нм наблюдается увеличение длины волны максимума поглощения [9, 10]. Благодаря способности изоструктурных гексаборидов РЗЭ образовывать непрерывные ряды твердых растворов $\text{La}_x\text{R}_{(1-x)}\text{B}_6$ (где R — один или несколько РЗЭ) существует возможность регулирования оптических характеристик материала в достаточно широких пределах. В ряде работ [8, 11, 12] исследовано влияние концентрации растворенных в решетке LaB_6 атомов Sm, Eu, Yb на спектральные характеристики. Наиболее существенное влияние на смещение частоты плазмонного резонанса (и, как следствие, максимума поглощения) оказывает допирование гексаборида трехвалентного лантана

Таблица 1. Электронные конфигурации, валентность и радиус атома лантана и некоторых лантаноидов [13–16]

Элемент	Электронная конфигурация	Степень окисления	Атомный радиус, Å
La	5d ¹ 6s ²	+3	1.87
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	+3, +4	1.83
Pr	4f ³ 6s ²	+3, +4	1.82
Sm	4f ⁶ 6s ²	+2, +3	1.81
Eu	4f ⁷ 6s ²	+2, +3	2.02
Tb	4f ⁹ 6s ²	+3, +4	1.77
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	+3, +4	1.77
Tm	4f ¹³ 6s ²	+2, +3	1.74
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	+2, +3	1.93

атомами, изменяющими электронную плотность системы – f-металлами со степенью окисления +2 или +4 и отличающимися атомными радиусами. В табл. 1 приводятся электронные конфигурации, характерные степени окисления и радиусы атомов лантана и лантаноидов, проявляющих степень окисления, отличную от +3.

Проявление аномальной степени окисления атомами Ce и Tb (+4), а также Eu и Yb (+2), традиционно объясняют формированием устойчивых электронных конфигураций 4f⁰, 4f⁷ и 4f¹⁴ [15, 16]. Однако степень окисления +2 также характерна для Sm и Tm, а +4 – для Pr и Dy, которые не формируют таких конфигураций. Это связано как со стабильностью электронной конфигурации, так и с термодинамическими параметрами химического соединения, в состав которого входит атом.

В связи с этим представляет интерес получение полиэлементных тройных гексаборидов, в которых влияние на электронную плотность системы будут оказывать как двух-, так и четырехвалентные атомы РЗМ, аномальная степень окисления которых обусловлена различными факторами – стабильностью электронной конфигурации (Ce, Tb, Eu или Yb) и термодинамическими параметрами (Sm, Tm, Pr или Dy). Ранее были синтезированы монокристаллические гексабориды, в состав которых входили атомы РЗМ различной валентности [17–21], однако синтез высокодисперсных порошков полиэлементных гексаборидов в литературе не описан.

Целью настоящей работы был синтез порошков полиэлементных твердых растворов гексаборидов La_x(Ce,Sm)_(1-x)B₆, в состав которых входят гетеровалентные атомы La, Ce и Sm, исследование их состава и структуры, а также построение концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердых растворов проводили в следующих стехиометрических соотношениях: La_x(Ce_{0.25}Sm_{0.75})_{1-x} и La_x(Ce_{0.75}Sm_{0.25})_{1-x}, где x = 0.2, 0.4, 0.6 или 0.8 (см. табл. 2).

Оценку энергии образования смешанных боридов в сравнении с индивидуальными боридами проводили с использованием открытого программного комплекса MaterialsProject.com, основанного на принципах теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (GGA) и обобщенном градиентном приближении с коррекцией Хаббарда (GGA+U) [22, 23].

В работе использовали порошки оксидов лантана, церия и самария с паспортным содержанием основной фазы 99.99 мас. % и аморфный бор марки Б-99А с содержанием бора 99.5 мас. %. С учетом гигроскопичности оксидов РЗМ, непосредственно перед подготовкой реакционных смесей проводили термогравиметрический и дифференци-

Таблица 2. Составы твердых растворов

Обозначение	Стехиометрия	Обозначение	Стехиометрия
LC	La _{0.5} Ce _{0.5} B ₆	LS	La _{0.5} Sm _{0.5} B ₆
LC1	La _{0.2} Ce _{0.8} B ₆	LS1	La _{0.2} Sm _{0.8} B ₆
LC2	La _{0.8} Ce _{0.2} B ₆	LS2	La _{0.8} Sm _{0.2} B ₆
LCS1	La _{0.2} (Ce _{0.75} Sm _{0.25}) _{0.8} B ₆	LCS2	La _{0.2} (Ce _{0.25} Sm _{0.75}) _{0.8} B ₆
LCS3	La _{0.4} (Ce _{0.75} Sm _{0.25}) _{0.6} B ₆	LCS4	La _{0.4} (Ce _{0.25} Sm _{0.75}) _{0.6} B ₆
LCS5	La _{0.6} (Ce _{0.75} Sm _{0.25}) _{0.4} B ₆	LCS6	La _{0.6} (Ce _{0.25} Sm _{0.75}) _{0.4} B ₆
LCS7	La _{0.8} (Ce _{0.75} Sm _{0.25}) _{0.2} B ₆	LCS8	La _{0.8} (Ce _{0.25} Sm _{0.75}) _{0.2} B ₆

альный термический анализ исходных соединений с использованием термоанализатора-дериватографа Shimadzu DTG-60. Значения потери массы учитывали при подготовке смесей.

Смешение компонентов проводили в лабораторном атриторе HD-01 при частоте вращения вала 400 об./мин в течение 2 ч в среде высокоочищенного бензина БР-2 с использованием оснастки и мелющих тел из SiC. Затем смесь высушивали и гранулировали на сите с размером ячейки 100 мкм. Из полученного порошка формовали образцы в форме цилиндров диаметром 20 и высотой 10 мм методом одноосного полусухого прессования при давлении 30 МПа.

Высокотемпературный синтез боридов проводили боротермическим восстановлением оксидов по схеме, которая может быть условно описана в виде трех параллельно протекающих твердофазных реакций:



В реальных условиях синтез полиэлементных боридов описывается более сложной совокупностью химических и диффузионных процессов.

Термообработку образцов, отформованных в виде цилиндров из смеси оксидов и бора проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25 с изотермической выдержкой в течение 2 ч при давлении остаточных газов не более 10^{-2} Па. Изотермическую выдержку в трех сериях эксперимента проводили при температуре 1450, 1550 и 1650°C. После синтеза таблетки дробили в ступке.

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов и полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 10° – 80° (CuK_α излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). Вычисление параметров кристаллической решетки проводили с использованием условия Вульфа–Бреггов: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновских лучей, d_{hkl} – расстояние между параллельными плоскостями узлов пространственной решетки кристалла, θ – угол между отражающей плоскостью и падающим лучом). Размеры областей когерентного рассеяния определяли в рамках подхода Халдера–Вагнера [24] с использованием программного обеспечения Rigaku SmartLab Studio II. Объемное распределение частиц порошков по размерам определяли методом лазерной дифракции в жидкости с использованием прибора Shimadzu SaldNano-7500. Анализ дисперсности и морфологии порошков проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments).

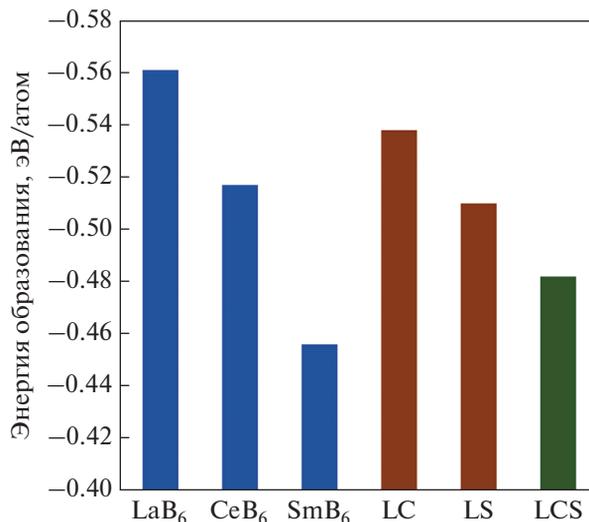


Рис. 1. Энергия образования индивидуальных и смешанных гексаборидов (LC – La_{0,5}Ce_{0,5}B₆, LS – La_{0,5}Sm_{0,5}B₆, LCS – La_{0,25}Ce_{0,25}Sm_{0,25}B₆).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета энергий образования индивидуальных фаз и смешанных боридов показаны на рис. 1. По соотношению величины энергии можно заключить, что наиболее энергетически выгодным является образование LaB₆. Величины энергии образования смешанных боридов являются промежуточными по отношению к индивидуальным боридам и близки к аддитивным значениям.

Результаты ДТГ и ДТА исходных оксидов (рис. 2) демонстрируют заметную потерю массы (в среднем 12 мас. %) и проявление двух выраженных эндотермических эффектов. Изменение массы прекращается при температуре около 900°C. В комплексе с данными рентгенофазового анализа исходных компонентов это позволяет утверждать, что коммерческие оксиды РЗМ в процессе хранения в заводской упаковке в течение гарантийного срока под воздействием влаги и углекислого газа из атмосферы образуют смесь гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов РЗМ. Разложение смеси перечисленных соединений приводит к наблюдаемой картине ДТА/ДТГ.

После проведения твердофазного синтеза во всем исследованном температурном диапазоне (1450–1650°C) по данным РФА (рис. 3а) в синтезированных порошках присутствовала основная кубическая фаза *Rm3m*. Интенсивность пиков кубической фазы закономерно возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки. Положение максимумов по оси 2θ в спектрах составов с отличающейся концентрацией атомов-заместителей различно, что свидетельствует об изменении межплоскостных расстояний. В спектрах составов, синтезированных при температуре 1450°C присутствуют слабые пики гидроксидов лантана, церия и самария, что указывает на незавершенность процесса синтеза. Непрореагировавшие остатки оксидов, находившиеся в продуктах синтеза, при хранении на воздухе взаимодействовали с атмосферной влагой с образованием соответствующих гидроксидов. В спектрах смесей, синтезированных при более высоких температурах (1550 и 1650°C) заметны слабые пики промежуточных соединений – боратов RBO₃ и R₃BO₆. При повышении температуры изотермиче-

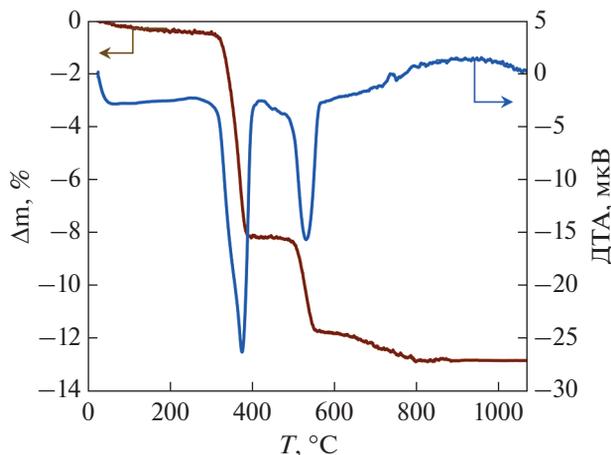


Рис. 2. Результаты дифференциальной термогравиметрии и дифференциального термического анализа оксида лантана.

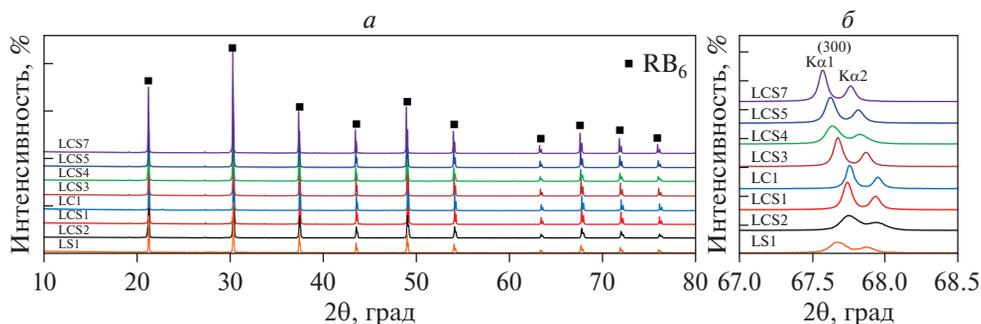


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции смесей, синтезированных с различным содержанием атомов-заместителей (а) и смещение пиков при больших углах 2θ (б).

ской выдержки до 1650°C рефлексы RBO_3 становятся очень слабыми и единственной примесью, рефлексы которой фиксируются достоверно, становится R_3BO_6 .

Морфология и дисперсность порошков смешанных боридов заметно зависит от температуры синтеза (рис. 4). Однако несмотря на это, общим признаком частиц всех синтезированных полиэлементных гексаборидов, независимо от температуры синтеза и состава является изометричность. При низкой температуре изотермической выдержки (1450°C) в процессе синтеза преимущественно формировались зерна, близкие по форме к сферической. С увеличением диаметра частиц наблюдается более выраженное стремление к кубической форме. Средний диаметр частиц смесей различных составов, синтезированных при 1450°C практически не отличался и находился в диапазоне $200\text{--}250$ нм. По данным лазерного анализа дисперсности, частицы были распределены по размерам по закону, близкому к нормальному логарифмическому (рис. 5).

Отдельные крупные частицы достигали размеров $600\text{--}1000$ нм, однако их содержание было невысоким и это не приводило к появлению второго максимума на кривой

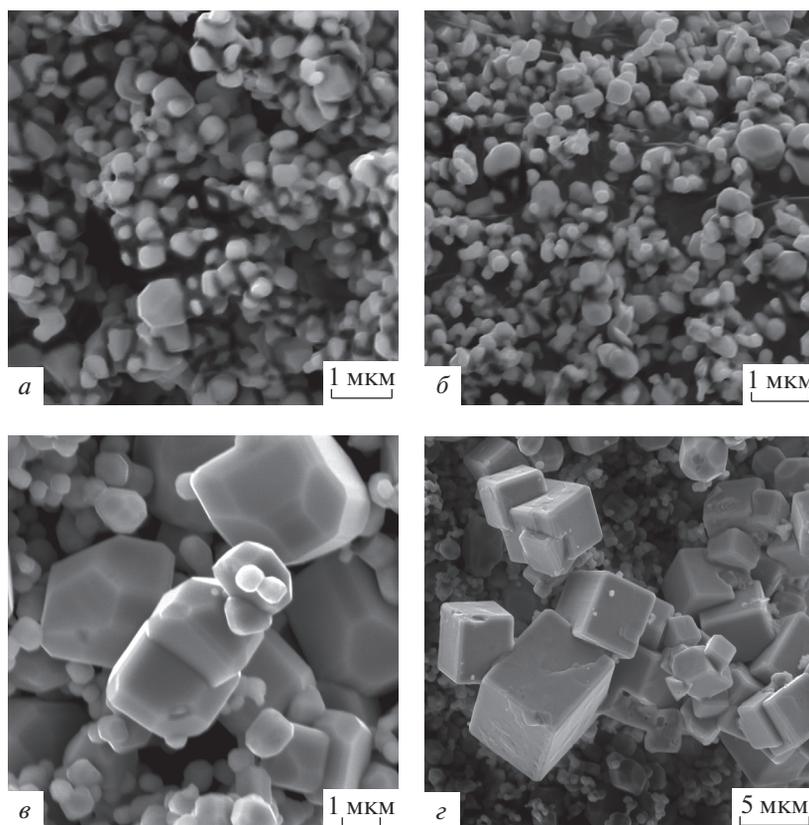


Рис. 4. РЭМ-снимки порошков твердых растворов: LCS1 (*а, в*) и LCS7 (*б, г*), синтезированных при 1450°C (*а, б*) и 1650°C (*в, г*).

распределения. При увеличении температуры синтеза до 1550°C доля крупных частиц возрастала, средний диаметр достигал 300–350 нм, распределение также имело вид кривой с одним максимумом. Порошки, синтезированные при температуре 1650°C, помимо частиц сферической морфологии со средним размером 350–400 нм, содержали крупные частицы (до 10 мкм) с выраженной кубической огранкой. Это проявилось в бимодальном характере распределения частиц по размерам (рис. 5), где максимум в области 300 нм соответствует основной фракции, а правый максимум соответствует более крупным кубическим частицам. Формирование частиц двух размерных групп связано с вторичной рекристаллизацией за счет диффузионного поглощения мелких частиц крупными в течение изотермической выдержки. Во всех синтезированных твердых растворах эти процессы начинаются в интервале температур 1550–1650°C.

Данные о параметрах элементарной ячейки (*a*) и размерах областей когерентного рассеяния ($d_{\text{ОКР}}$) полиэлементных боридов, синтезированных при температуре 1650°C представлены в табл. 3 и на рис. 6.

Изменение размеров ОКР не имеет выраженной зависимости от состава твердого раствора и принимает значения от 98 до 140 нм.

Параметр элементарной ячейки гексаборидов закономерно изменяется с увеличением концентрации атомов-заместителей Ce и Sm. На рис. 6 показаны рассчитанные

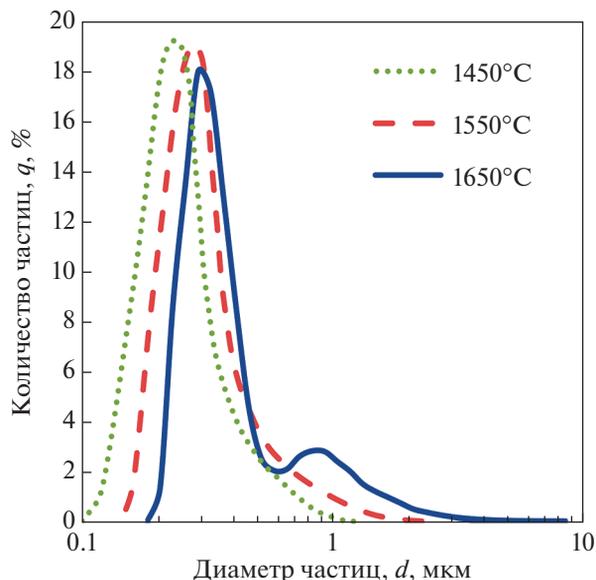


Рис. 5. Распределение по размерам частиц порошков LCS7.

по правилу аддитивности теоретические (3, 4) и экспериментальные (1, 2) концентрационные зависимости параметра a . Положительное отклонение параметра ячейки от закона Вегарда наблюдается как для составов LCS1, 3, 5, 7, отвечающих формуле $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25})_{1-x}\text{B}_6$ (кривая 2), так и для составов LCS2, 4, 6, 8, описываемых формулой $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{1-x}\text{B}_6$ (кривая 1). Однако характер этих зависимостей отличается: для составов, в которых соотношение Ce : Sm составляет 0.75 : 0.25 он близок к линейному или квадратичному с малой кривизной, т.е. отклонение непрерывно возрастает с увеличением концентрации заместителей. Для составов с преимущественным содержанием самария (Ce : Sm = 0.25 : 0.75) наиболее близка кубическая функция, а максимальное отклонение фиксируется в области экваторного общего содержания заместителей по отношению к лантану.

Существует несколько вероятных причин появления положительного отклонения параметра ячейки твердых растворов гексаборидов от аддитивности: различие коэффициентов изотермической сжимаемости гексаборидов La, Sm и Ce (рис. 7), возникновение катионных вакансий в решетке гексаборида из-за избытка бора, что может приводить к увеличению 4f-электронной плотности на атомах РЗМ и к увеличению параметра ячейки. Кроме того, учитывая тот факт, что Sm и Ce способны кроме степени окисления +3 проявлять также степень окисления соответственно +2 и +4, их од-

Таблица 3. Параметры тонкой структуры твердых растворов

	$d_{\text{ОКР}}$, нм	a , Å		$d_{\text{ОКР}}$, нм	a , Å
LCS1	91	4.1462	LCS2	91	4.1452
LCS3	140	4.1496	LCS4	118	4.1512
LCS5	121	4.1525	LCS6	98	4.1545
LCS7	118	4.1552	LCS8	123	4.1561

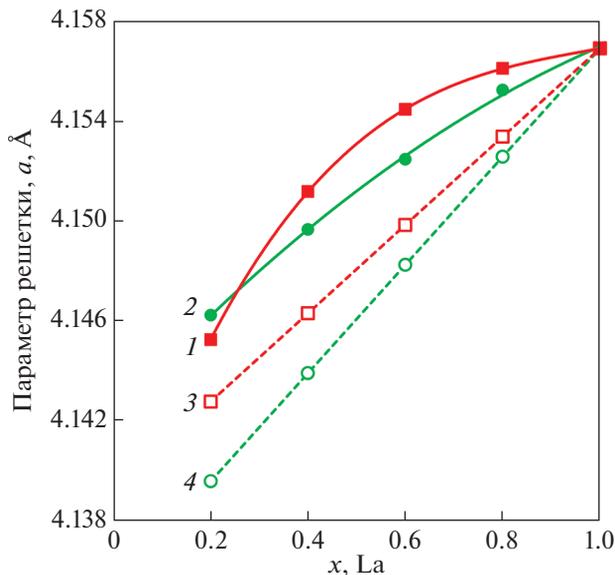


Рис. 6. Зависимость параметра ячейки полиэлементного гексаборида от концентрации лантана: $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{1-x}\text{B}_6$ (1), $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25})_{1-x}\text{B}_6$ (2), $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{1-x}\text{B}_6$ (расчет) (3), $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25})_{1-x}\text{B}_6$ (расчет) (4).

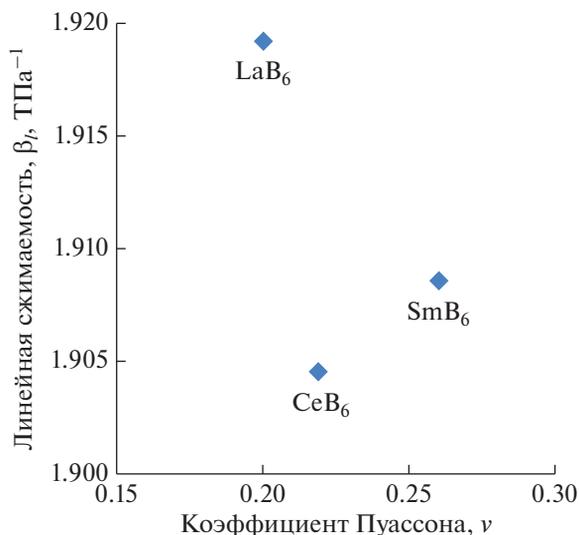


Рис. 7. Соотношение линейной сжимаемости и коэффициента Пуассона гексаборидов La, Ce и Sm по данным [25].

новременное введение в решетку гексаборида лантана оказывает противоположно направленное влияние на концентрацию свободных электронов в системе, что изменяет величину формального заряда и приводит к нелинейной концентрационной зависимости параметра ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Боротермическим восстановлением при температурах изотермической выдержки от 1450 до 1650°C синтезированы твердые растворы гексаборидов $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25})_{1-x}\text{B}_6$ и $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{1-x}\text{B}_6$. Согласно данным РФА, основная фаза во всех составах соответствовала структурному типу *Pm3m*. При температурах синтеза 1450 и 1550°C продукты содержали примеси боратов RBO_3 и R_3BO_6 . При температуре 1650°C синтезированы твердые растворы гексаборидов с незначительной примесью R_3BO_6 . С увеличением температуры синтеза от 1450 до 1650°C средний размер частиц гексаборидов возрастал от 200 до 400 нм. Установлено, что температура начала вторичной рекристаллизации твердых растворов лежит в интервале 1550–1650°C. Вторичная рекристаллизация приводит к появлению крупных частиц с выраженной кубической морфологией размером до 10 мкм. Отмечено закономерное изменение параметра элементарной ячейки гексаборидов с увеличением концентрации атомов-заместителей Ce и Sm. Положительное отклонение параметра ячейки от закона Vegarda наблюдается как для составов, отвечающих формуле $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25})_{1-x}\text{B}_6$, так и для составов $\text{La}_x(\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{1-x}\text{B}_6$. Для составов, в которых соотношение Ce : Sm составляет 0.75 : 0.25 положительное отклонение непрерывно возрастает с увеличением концентрации заместителей. Для составов с преимущественным содержанием самария (Ce : Sm = 0.25 : 0.75) максимальное отклонение фиксируется в области эквиатного общего содержания заместителей по отношению к лантану.

Нелинейный характер зависимости параметра ячейки от концентрации атомов-заместителей может быть связан с различием коэффициентов сжимаемости гексаборидов La, Sm и Ce, наличием катионных вакансий в решетке гексаборида, а также с влиянием различий в электронной структуре гетеровалентных атомов РЗМ. Отмеченная специфика концентрационной зависимости указывает на возможность регулирования свойств полиэлементных гексаборидов не только за счет изменения концентрации атомов-заместителей, но и путем целенаправленного влияния на концентрацию свободных электронов в системе подбором гетеровалентных РЗМ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 18-33-20221 мол_а_вед с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lafferty J.M. Boride cathodes // J. Applied Physics. 1951. Т. 22. № 3. С. 299–309.
2. Taran A., Voronovich D., Plankovskyy S., Paderno V. Review of LaB_6 , Re-W Dispenser, and BaHfO_3 -W Cathode Development // IEEE Transactions on Electron Devices. 2009. Т. 56. № 5. С. 812–817.
3. Goebel D.M., Chu E. High-Current Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode for High-Power Hall Thrusters // J. Propulsion and Power. 2013. Т. 30. № 1. С. 35–40.
4. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Zoli L. Lanthanum hexaboride for solar energy applications // Scientific Reports. 2017. Т. 7. № 1. С. 718.
5. Silvestroni L., Sciti D., Zoli L., Balbo A. An overview of ultra-refractory ceramics for thermodynamic solar energy generation at high temperature // Renewable Energy. 2019. Т. 133. С. 1257–1267.
6. Machida K., Okada M., Yoshio S., Adachi K. Plasmon-band subpeak and oxidation of solar-control LaB_6 nanoparticles // J. Materials Research. 2016. Т. 31. № 18. С. 2780.
7. Mattox T.M., Urban J.J. Tuning the Surface Plasmon Resonance of Lanthanum Hexaboride to Absorb Solar Heat: A Review // Materials. 2018. Т. 11. № 12. С. 2473.
8. Mattox T.M. Moving the Plasmon of LaB_6 from IR to Near-IR via Eu-Doping // Materials. 2018. Т. 11. № 2. С. 226.
9. Yuan H., Zhang X., Li B., Li M. Size dependent optical properties of LaB_6 nanoparticles enhanced by localized surface plasmon resonance // J. Rare Earths. 2013. Т. 31. № 11. С. 1096–1101.
10. Chen C.J., Chen D.H. Preparation of LaB_6 nanoparticles as a novel and effective near-infrared photothermal conversion material // Chemical Engineering J. 2012. Т. 180. С. 337–342.
11. Chao L., Bao L., Wei W., Tegus O. Optical properties of Yb-doped LaB_6 from first-principles calculation // Modern Physics Letters B. 2016. Т. 30. № 07. С. 1650091.

12. *Chao L., Bao L., Shi J., Wei W.* The effect of Sm-doping on optical properties of LaB₆ nanoparticles // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Т. 622. С. 618–621.
13. *Emsley J.* *The Elements*. Oxford University Press, Oxford, 1998.
14. *Dragoet R.A.* *Periodic Table: Atomic Properties of the Elements*. NIST, 2001.
15. *Atwood D.A.* *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
16. *Ахметов Н.С.* *Общая и неорганическая химия*. 4-е изд., испр. М.: Высш. школа, 2001. 743 с.
17. *Makeev K.M., Gurin V.N., Derkachenko L.I., Volkov M.P.* Obtaining of crystals of polyelemental solid solutions of rare earth hexaborides // *Technical Physics Letters*. 2016. Т. 42. №. 1. С. 1–3.
18. *Гурин В.Н., Волков М.П., Иванова Е.В., Деркаченко Л.И.* Особенности структуры и магнитных свойств полиэлементных гексаборидов РЗМ // *Термоэлектрики и их применения*. 2017. С. 120–126.
19. *Гурин В.Н.* Структурные и термодинамические условия образования полиэлементных твердых растворов редкоземельных соединений // *Химия твердого тела и функциональные материалы-2018. Термодинамика и материаловедение*. 2018. С. 201.
20. *Korsukova M.M., Gurin V.N., Otani S., Ishizawa Y.* Solid solution hardening and atomic displacement parameters in La_{1-x}Ce_xB₆ crystals // *Solid State Communications*. 1996. Т. 99. № 4. С. 215–219.
21. *Gurin V.N., Derkachenko L.I., Korsukova M.M.* Additivity of the crystal structure and properties of solid solutions of rare earth metal hexaborides // *Technical Physics Letters*. 2005. Т. 31. № 9. С. 793–795.
22. *Jain A., Ong S.P., Hautier G.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *Apl. Materials*. 2013. Т. 1. № 1. С. 011002.
23. *Jain A., Hautier G., Ong S.P., Moore C.* Formation enthalpies by mixing GGA and GGA+ U calculations // *Physical Review B*. 2011. Т. 84. № 4. С. 045115.
24. *Halder N.C., Wagner C.N.J.* Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements // *Acta Crystallographica*. 1966. Т. 20. № 2. С. 312–313.
25. *Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F. X.* ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *J. Physics: Condensed Matter*. 2016. Т. 28. № 27. С. 275201.

СИНТЕЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2021 г. Ю. С. Кудряшова^{1, *}, А. В. Здравков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 2}

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

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

*e-mail: kadulinajul@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

После доработки 13.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Наночастицы иттрий-алюминиевого граната были синтезированы методом соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с последующей термической обработкой продуктов соосаждения. По результатам рентгенофазового анализа соосажденные гидроксиды являются рентгеноаморфными. Анализ продукта термической обработки гидроксидов при 1000°C в течение 10 мин указывает на образование кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$. Разработанный нами метод позволяет провести синтез за короткое время, обеспечивает низкие энергозатраты и не требует трудоемких операций, является технологичным и легко масштабируемым.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, соосаждение, микрореактор со свободно сталкивающимися струями, наноструктурированные порошки

DOI: 10.31857/S0132665121030070

ВВЕДЕНИЕ

Чистый и допированный ионами редкоземельных элементов иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) проявляет интенсивные люминесцентные свойства и обладает стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной устойчивостью, высокой теплопроводностью, стойкостью к деформации и окислению, а также низкой электропроводностью [1, 2]. Благодаря этому, такие материалы могут использоваться в качестве активных сред в твердотельных лазерах, оптоволоконных телекоммуникационных системах, катодных трубках, томографах, люминесцентных дозиметрах, детекторах и дисплеях [3, 4]. В связи с этим, исследования, направленные на выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый размер частиц люминофора, являются весьма актуальными.

Методы синтеза гранатов достаточно разнообразны, однако каждый из них имеет свои достоинства и существенные недостатки. Например, твердофазный синтез ИАГ из-за оксидов иттрия и алюминия требует высоких температур (>1600°C), поэтому чистоту и гомогенность порошков ИАГ, синтезируемых в этих условиях, трудно контролировать [5, 6]. Ряд растворных способов получения ИАГ, таких как соосаждение [7, 8], золь-гель метод [9, 10], гидротермальный и сольвотермальный синтез [11, 12], горение

[13], спрей-сушка [14] и спрей-пиролиз [15] также имеют определенные недостатки. Поэтому разработка новых методов синтеза гранатов, позволяющих снизить температуру обработки и контролировать размеры частиц, имеет важное значение.

Одна из новых идей для синтеза таких веществ заключается в использовании микрореактора со свободно сталкивающимися струями на стадии получения соосажденных гидроксидов, что интенсифицирует данный процесс и после термической обработки гидроксидов позволяет получать ультрадисперсные оксидные наночастицы [16–18].

Сочетание большой кинетической энергии струй реакционных растворов с очень малым реакционным объемом делает микрореакторные подходы незаменимыми для получения новых веществ и материалов с ценными функциональными свойствами. Они способны создавать область сверхбыстрого микросмешения, длительность которого составляет порядка нескольких миллисекунд [19]. Этот эффект может быть и высокой интенсификацией процесса перемешивания по сравнению с обычными типами реакторов и, тем более, с традиционным соосаждением гидроксидов. В микрореакторах со свободно сталкивающимися струями концентрация рассеянной кинетической энергии в месте, где встречаются две струи реагентов, чрезвычайно высока, и достигает, по некоторым оценкам, 10^6 – 10^8 Вт/кг. Согласно концепции турбулентного перемешивания, это приводит к интенсификации перемешивания, что способствует лучшему распределению реагирующих молекул в реакционной зоне [20]. В случае процедуры соосаждения этот подход позволяет синтезировать наночастицы гидроксидов с меньшими размерами, чем при использовании традиционного метода. Это, в свою очередь, открывает возможность после дополнительной термической обработки получать ультрадисперсные наночастицы простых и сложных оксидов с высокой морфологической однородностью и узким распределением по размерам.

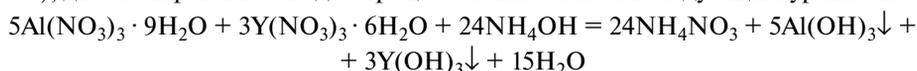
При интенсивном перемешивании, характерном для жидкостной пелены в МРСС, характеризуемому как высоким уровнем скорости диссипации турбулентной кинетической энергии, так и высокими числами Рейнольдса и Вебера, роль конвективного переноса существенна, а линейные размеры и временные характеристики турбулентности чрезвычайно высоки. Это, по-видимому, и приводит к практически идеальной равномерности распределения ионов в растворе, а в дальнейшем – к образованию гидроксидов металлов, которые, по-видимому, формируют некие аморфные агрегаты, переходящие в кристаллы при последующей термической обработке.

В данной работе описанный выше микрореакторный подход был использован для синтеза наночастиц иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), и проведены исследования их структурных и морфологических особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соосаждение гидроксидов алюминия и иттрия

Для синтеза ИАГ были использованы следующие реагенты: нитрат алюминия девятиводный “ч. д. а.”, нитрат иттрия шестиводный “ч. д. а.”, аммиак водный (“ос. ч.” “23–5”), дистиллированная вода. Процесс можно описать следующим уравнением:



Состав исходных растворов представлен в табл. 1. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака разной концентрации.

Таблица 1. Состав исходных растворов при синтезе образцов 1–4

Номера образца	Расходы растворов, мл/мин	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}),$ г/ $m(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}),$ г/ $m(\text{H}_2\text{O}),$ г	$m(\text{NH}_4\text{OH}),$ г/ $m(\text{H}_2\text{O}),$ г
1	200	9.375/5.745/100	4.2/100
2	200	9.375/5.745/100	6.2/100
3	500	9.375/5.745/100	4.2/100
4	500	9.375/5.745/100	6.2/100

Для получения смеси гидроксидов в микрореактор со свободно сталкивающимися струями, описанный ранее в работах [20, 21], перистальтическими насосами Heidolph 5206 через сопла диаметрами 0.8 и 0.85 мм подавали водные растворы нитратов иттрия, алюминия и аммиака с расходами 200–500 мл/мин. При столкновении струй в центре аппарата образовывалась устойчивая жидкостная пелена, в которой происходило интенсивное перемешивание растворов (расчетное время микросмешения составляло примерно 5–10 мс). Суспензия с образовавшимися частицами аморфных гидроксидов иттрия и алюминия сливалась из реактора в приемную емкость. Отметим, что жидкостная пелена не касалась стенок, т.е. стенки аппарата не препятствуют течению суспензии с образовавшимися в нем частицами, что позволяет работать даже при образовании гелеобразной суспензии.

Необходимо отметить, что величина расходов не оказывала заметного влияния на конечный продукт. Этот вопрос еще следует изучить более подробно в дальнейшем.

На следующем этапе полученную суспензию сушили, а затем прокаливали до 1000–1250°C и анализировали.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), CuK_α -излучение, в диапазоне $2\theta = 20^\circ$ – 80° . Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. ИК-спектры исходных порошков и продуктов их термообработки записаны на фурье-спектрометре СФ-1202. Термический анализ выполнен на приборе STA 429 CD фирмы NETZSCH (скорость нагревания 20°C/мин, масса навески ~10 мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходной системы (2), на которых хорошо видны полосы поглощения, соответствующие нитратам (1500 – 1370 cm^{-1}), воде и гидроксильным группам (3500 и 1600 cm^{-1}). При прокаливании до 600°C указанные полосы все еще присутствуют на спектрах. Полосы колебаний связей Al–O и Y–O появляются при обжиге до температуры 1000°C . Образцы, обработанные при 1100°C характеризуются уже только полосами поглощения при 788 (колебания связей Al–O), 722 , 566 , 461 (Y–O) cm^{-1} , типичными для соединений данного класса и не содержат полос поглощения гидроксидов и нитратов. Таким образом, формирование фазы граната происходит при температуре около 1000°C .

Подтверждение этих данных дает рентгенофазовый анализ гранатов. На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов серий 1 и 2, прокаленных при 1000 , 1100 и 1250°C .

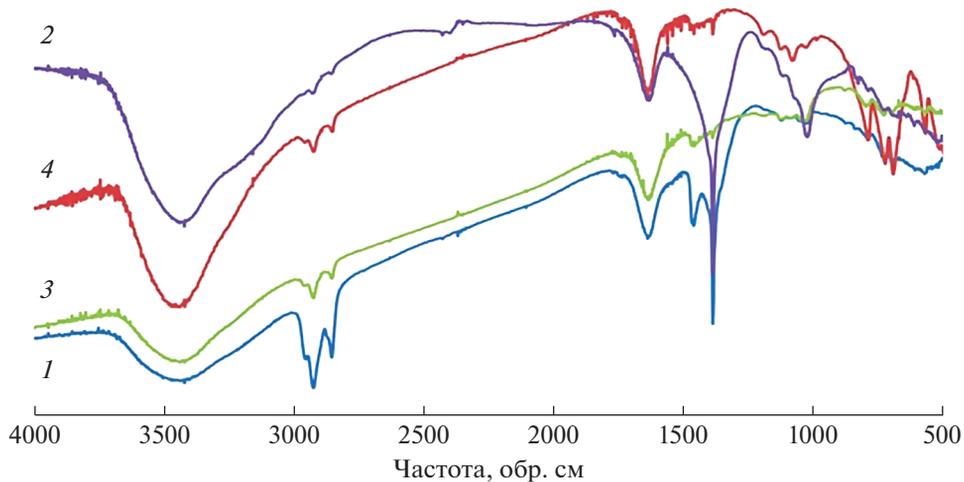


Рис. 1. ИК-спектры образцов. Исходная смесь гидроксидов 2, полученная при соосаждении в МРСС (1), образцы, прокаленные до 600 (2), 1000 (3) и 1100°C (4).

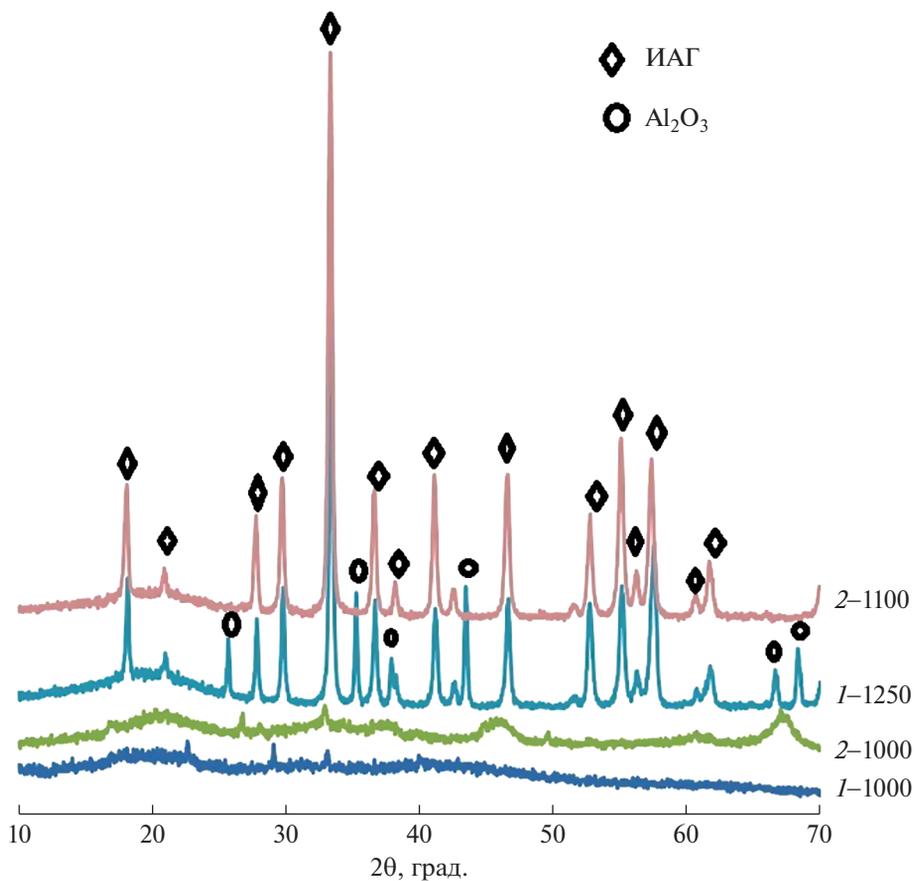


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1000 (1), 1250 (1), 1000 (2), 1100 (2).

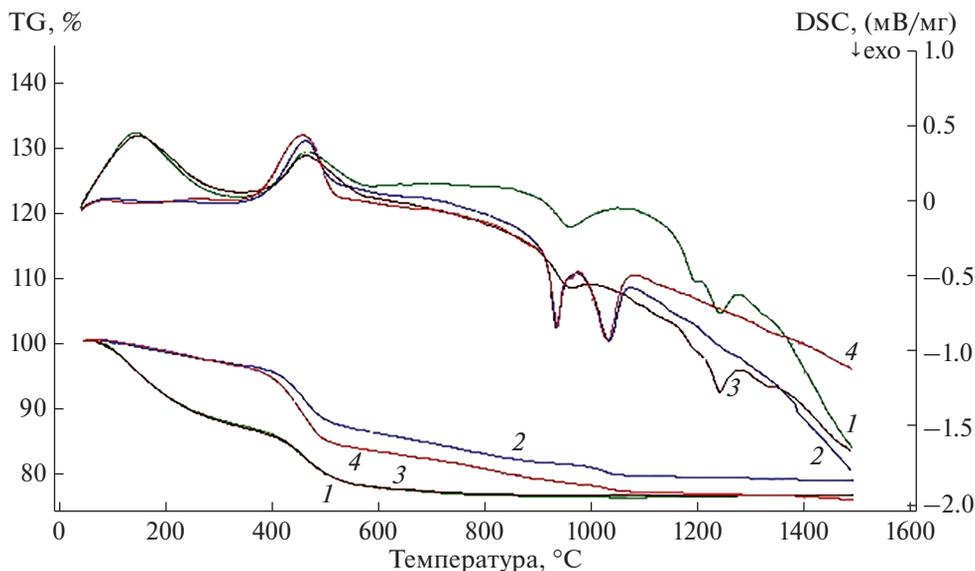


Рис. 3. Кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов 1–4.

Хорошо видно, что образцы, термообработанные до 1000°C , еще не содержат фазу иттрий-алюминиевого граната, которая появляется только при 1100°C . При прокаливании образца 1 при 1250°C начинается формирование примеси оксида алюминия. На рис. 3 представлены кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагревании образцов 1 и 2 со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в динамической атмосфере воздуха.

На кривых потери массы всех образцов имеются четыре ступени (рис. 3). На первом участке потери массы от 20 до 300°C происходит эндотермическое удаление сорбированной воды, на втором участке (от 300 до 580°C) – эндотермическое удаление химически связанной воды и разложение остаточных количеств органических примесей. При 900 – 1000°C происходит образование кристаллической фазы, сопровождающееся существенным экзотермическим эффектом, и, наконец, при температуре выше 1100°C наблюдается рост кристаллов (слабый экзотермический эффект) с незначительной потерей массы за счет удаления остаточных гидроксил- и азотсодержащих компонентов. При этом четные образцы, полученные при двукратном избытке осадителя (водного раствора аммиака), демонстрируют последовательное формирование двух фаз, при этом высокотемпературная является иттрий-алюминиевым гранатом, а при эквимольном количестве осадителя в нечетных образцах при 1250°C формируется примесная фаза оксида алюминия (экзотермический эффект на кривой ДСК).

Исследование морфологии образцов говорит о наличии в них как малых, так и больших агломератов, размер которых находится на уровне 200 нм (рис. 4а)–200 мкм (рис. 4б). По данным элементного анализа химическая чистота продукта составляет более 95%.

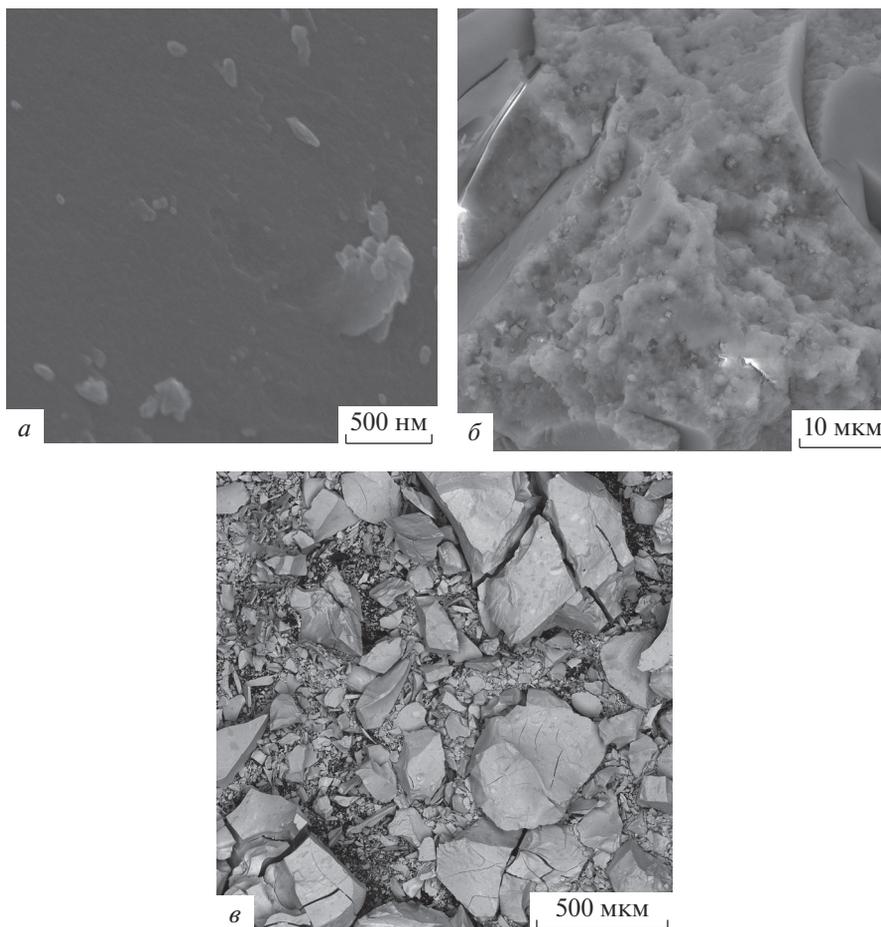


Рис. 4. Микрофотографии образца 4 при разном увеличении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями и последующей термообработкой до 1000–1100°C (и выдержкой при указанной температуре в течение 10 мин) получены образцы ИАГ. На получение образцов в МРСС при расходе 200 мл/мин было затрачено менее 1 мин. С целью установления влияния концентрации систем и осадителя на образование кристаллической фазы ИАГ был проведен комплексный термический анализ порошков прекурсоров. Было показано, что двукратный избыток количества осадителя критически необходим для формирования фазы ИАГ. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что формирование кристаллической структуры граната завершается при 1100°C, а в интервале 1000–1100°C полностью удаляются примеси других фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Проект № 0097-2019-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Wei S.Y., Ding X.X.* Preparation and properties of nanocrystalline powders in $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ system // *J. Lumin.* 2008. V. 128. № 10. P. 1655–1659.
2. *Phosphor Handbook / Editors Shionoya Sh., Yen W.M., CRC Press: Boca Raton, Boston, London, New York, Washington DC, 1999.* 241 p.
3. *Eijk C.W.E.* Inorganic-scintillator development // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2001. V. A 460. № 1. P. 1–14.
4. *Hreniak W., Strek W., Mazur P., Pazik R., Waclawek M.Z.* Luminescence properties of $Tb^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ nanocrystallites prepared by the sol–gel method // *Opt. Mater.* 2004. V. 26. № 2. P. 117–121.
5. *Pan Y., Wu M., Su Q.* Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // *Mater. Sci. Eng.* 2004. V. B 106. № 3. P. 251–256.
6. *Warsaw I., Roy R.* Stable and Metastable Equilibria in the Systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1959. V. 42. № 9. P. 434–438.
7. *Xu G., Zhang X., He W., Liu H., Li H., Boughton R.I.* Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method // *Materials Letters.* 2006. V. 60. № 7. P. 962–965.
8. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C.* YAG:Ce³⁺ nano-sized particles prepared by precipitation technique // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 114. P. 99–102.
9. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Elssfah E.M., Zhang J., Ammar E., Lin J., Ding X.X.* Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. № 12. P. 3457–3462.
10. *Hreniak D., Strek W.* Synthesis and optical properties of Nd³⁺-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanoceramics // *J. Alloy Comp.* 2002. V. 341. № 1–2. P. 183–186.
11. *Li X., Liu H., Wang J., Cui H., Han F., Zhang X., Boughton R.I.* Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method // *Materials Letters.* 2004. V. 58. № 19. P. 2377–2380.
12. *Hakuta Y., Haganuma T., Sue K., Adschiri T., Arai K.* Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. № 7. P. 1257–1265.
13. *Fu Y., Wen S., Hsu C.* Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ and $Y_2O_3:Eu$ phosphors powders by combustion process // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 458. № 1–2. P. 318–322.
14. *Lee H., Cheng C., Huang C.* The synthesis and optical property of solid-state-prepared YAG: Ce phosphor by a spray-drying method // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 5. P. 1081–1085.
15. *Kang Y.C., Lenggono I.W., Park S.B., Okuyama K.* YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 5. P. 789–798.
16. *Kumar D.V.R., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystalline MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 17376–17382.
17. *Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V.* Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors // *J. Chem. Technol. Appl.* 2017. Iss. 1. P. 7–13.
18. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.S., Gusarov V.V.* Formation of BiFeO₃ Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139–2143.
19. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.S., Gusarov V.V.* Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 206–214.
20. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2019. V. 143. P. 107598.
21. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш.* Получение фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированных с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и химия стекла.* 2020. № 4. С. 427–434.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА МОНОСЛОЙНОМ TiS_3 , ДЕКОРИРОВАННОМ КАТИОНАМИ Mg

© 2021 г. М. В. Калинина¹, *, М. Ю. Арсентьев¹, С. В. Балабанов¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия*

**e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.
После доработки 22.01.2021 г.
Принята к публикации 05.02.2021 г.

В данной работе методом теории функционала электронной плотности были получены карты распределения электронной плотности для монослойного TiS_3 . Исследована адсорбция молекул H_2 на поверхности монослойного TiS_3 , декорированного катионами Mg. Энергия адсорбции составила -0.156 эВ/молекулу, что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения водорода.

Ключевые слова: двумерные материалы, метод теории функционала электронной плотности, трисульфид титана, сотовые структуры, хранение водорода

DOI: 10.31857/S0132665121030045

ВВЕДЕНИЕ

Водород считается экологически чистой альтернативой ископаемым видам топлива. Кроме того, высокое значение отношения энергии к массе водорода по сравнению с существующими источниками энергии делает его эффективным для использования в энергетике [1].

В настоящее время внимание исследователей направлено на поиск материалов, которые могли бы служить материалом для создания устройств хранения водорода [2–4]. К данным материалам предъявляются следующие требования: 1) гравиметрическая емкость и емкость на единицу объема должны быть не менее 7.5 мас. % и 70 г/л соответственно, 2) диапазон рабочих температур от -40 до 60°C , 3) безопасность и долговечность (1500 рабочих циклов) [5, 6]. Кроме того, значения энергии адсорбции должны находиться в диапазоне 0.2 – 0.7 эВ/ H_2 . Данный диапазон значений энергии адсорбции является промежуточным между физической адсорбцией и хемосорбцией и идеально подходит для хранения водорода при атмосферном давлении и температуре. Для хранения H_2 были предложены различные материалы [7–9], такие как молекулярные кластеры и комплексы и гидриды металлов. Среди них двумерные (2D) материалы особенно интересны, вследствие большого отношения площади поверхности к объему. Однако отмечается, что энергия связи молекулярного H_2 к “чистым” монослойным материалам имеет невысокое значение [10]. Для увеличения энергии связи молекулярного H_2 используют декорирование катионами щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [2, 11, 12]. Вместе с тем, свойства множества двумерных

материалов остаются неизученными. Одним из таких материалов является монослойный TiS_3 , декорированный Mg.

Пористые структуры, смоделированные с использованием методов теории функционала электронной плотности, по своей морфологии очень близки к трижды периодическим поверхностям минимальной энергии (ТППМЭ) [13]. Как указано в работе [14], структуры с ТППМЭ обладают высокими механическими характеристиками. Из-за схожей геометрии вышеупомянутых поверхностей и ТППМЭ, можно ожидать высокие механические свойства структур, смоделированных с использованием методов теории функционала электронной плотности. Использование таких пористых структур позволяет достичь ряд преимуществ, таких как высокая удельная прочность, низкая теплопроводность, высокая ударопоглощающая способность и др. [15–17]. Полученная в работе поверхность может быть использована для воспроизведения новых топологий ячеистых материалов в макромасштабе.

В работе Schnering и др. предложен метод нахождения новых ТППМЭ с использованием расчета поверхности нулевого кулоновского потенциала для ряда различных кристаллических веществ [18]. Однако использование для расчета поверхностей метода расчета валентной электронной плотности в настоящее время нам не известно.

Целью данного исследования является исследование адсорбции молекул H_2 на поверхности монослойного TiS_3 , декорированного катионами Mg.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты из первого принципа выполнялись с использованием методов теории функционала электронной плотности в приближении обобщенного градиента в схеме Пердю–Бурке–Эрнзерхова (GGA-PBE) [19], реализованных в программном пакете Quantum ESPRESSO [20]. В расчетах использовалась энергия обрезания 50 Ry. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используются в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. Теоретически, для получения точного ответа требуется бесконечное число базисных функций. Однако это неосуществимо в вычислительном отношении, и в расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания. Полная энергия системы рассчитывалась с точностью 6.2×10^{-5} эВ атом⁻¹. Оптимизацию геометрии проводили до тех пор, пока все силы, действующие на отрелаксированные атомы, не становились меньше 0.05 эВ/Å. Интеграция зон Бриллюэна проводилась с использованием сетки k-точек размером $6 \times 6 \times 1$ по методу Монкхорста–Пака [21].

Построение карт распределения электронной плотности производилось с использованием программного пакета VESTA [22].

Для выбора наиболее энергетически выгодных позиций для размещения молекул H_2 использовались алгоритмы случайного поиска структуры [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлен внешний вид релаксированной структуры монослойного TiS_3 и соответствующее данному материалу распределение валентной электронной плотности. Из анализа внешнего вида данной поверхности можно отметить несколько свойств: гладкость, непрерывность, замкнутость. Если произвести сравнение свойств полученной нами поверхности со свойствами поверхностей, полученных ранее Шнерингом, то можно отметить сходство в обладании свойством ориентируемости. Таким образом, особенность, присущая ленте Мёбиуса, не обнаруживается, а именно отсутствует возможность непрерывного перемещения с положительной на отрицательную

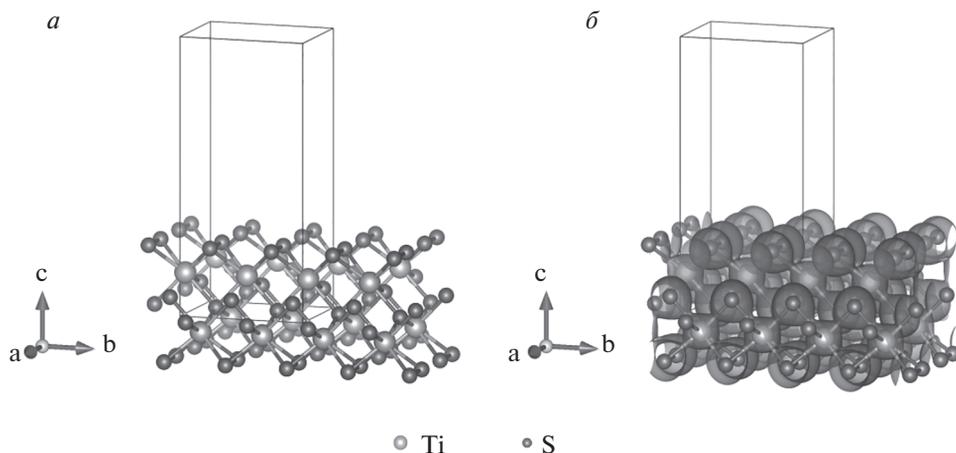


Рис. 1. Внешний вид релаксированной структуры монослойного TiS_3 (а) и соответствующее данному материалу распределение валентной электронной плотности (б). Изоповерхность построена для $0.34 e \text{ \AA}^{-3}$.

сторону поверхности. Очевидно, это вызвано тем, что изоэлектронная поверхность разделяет области пространства кристалла с положительным и отрицательным зарядом аналогично тому, как поверхности нулевого кулоновского потенциала разделяют области с положительным и отрицательным потенциалом.

Если рассматривать адсорбцию изолированного атома Mg по отношению к поверхности монослойного TiS_3 , то можно отметить, что энергия связи имеет существенную величину (-1.063 эВ/атом). Если сопоставить данное значение со значением энергии когезии в металлическом Mg, то можно отметить, что энергия связи на 0.108 эВ/атом меньше и следует ожидать агломерации атомов Mg. Однако, данное значение (0.108 эВ/атом) способно преодолеваться тепловыми флуктуациями, поскольку значение 0.4 эВ примерно соответствует порогу миграции адсорбированных частиц при комнатной температуре [23]. Внешний вид релаксированной структуры без адсорбированных атомов Mg и с адсорбированными атомами Mg представлен на рис. 2а, б. Видно, что адсорбция способствует разделению монослоя на ленты/полоски. Аналогичные эффекты ранее наблюдались при адсорбции Li, Na на монослойном TiS_3 [23, 24], а также для ZrS_3 [25].

С использованием методов и алгоритмов случайного поиска структуры, описанных в работе [26], сравнительно недавно было произведено детальное исследование адсорбции молекулярного водорода на монослойном MoS_2 , декорированном Li [2]. С использованием данного метода нами исследована адсорбция молекулярного водорода для материала, структура которого представлена на рис. 2. По результатам исследования энергия адсорбции составляет -0.156 эВ/молекулу (рис. 3), что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения водорода. Внешний вид конфигурации с адсорбированной молекулой водорода, соответствующий минимуму энергии адсорбции представлен на рис. 4. Согласно данным результатам, молекула водорода смещена в направлении Mg, однако не полностью, наблюдается некоторая ориентация соседними атомами Mg.

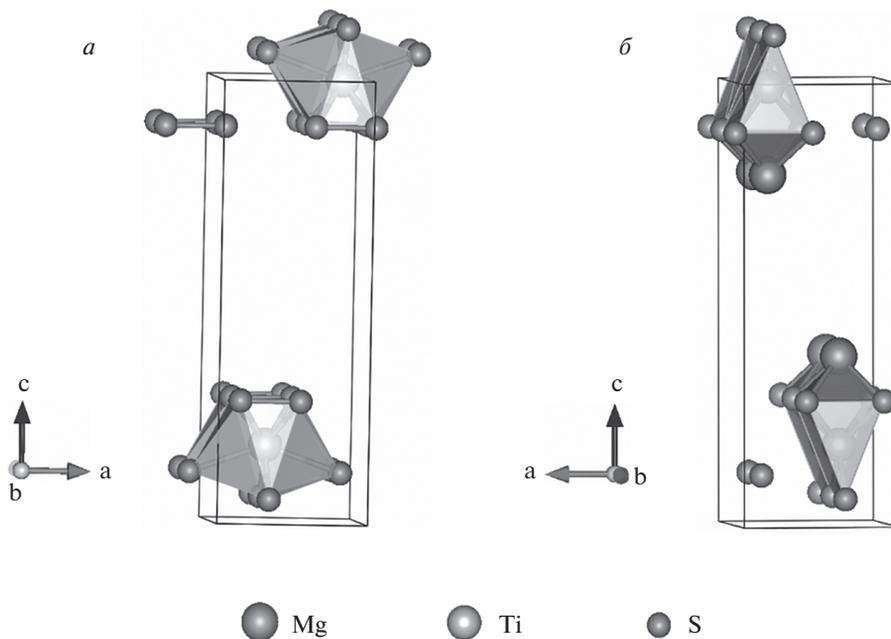


Рис. 2. Внешний вид релаксированной структуры исходного монослойного TiS₃ (а) и монослойного TiS₃ с адсорбированным атомом Mg (б).

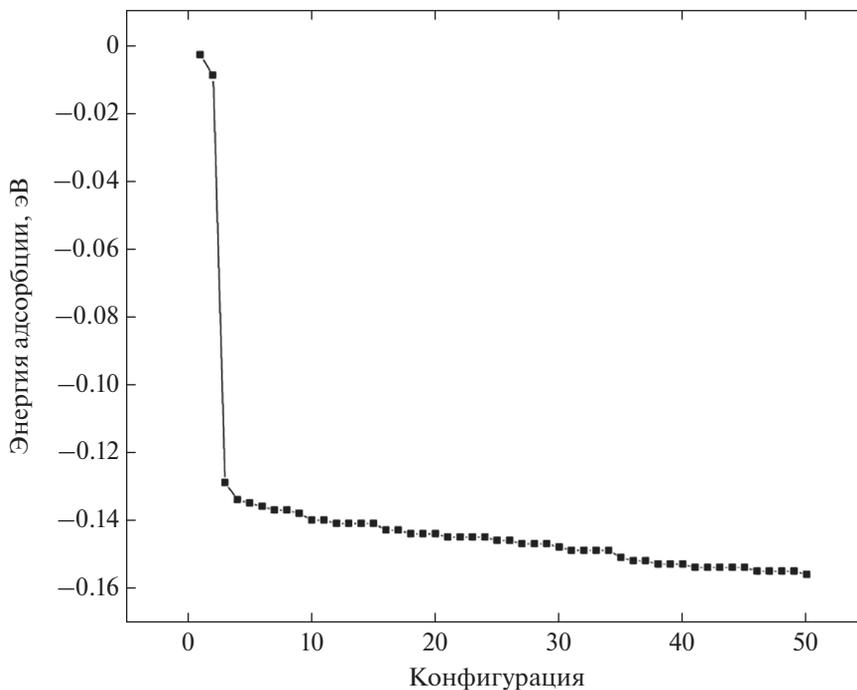


Рис. 3. Результаты исследования адсорбции молекулярного водорода на поверхности монослойного TiS₃, декорированного Mg, с использованием алгоритма случайного поиска структуры методом *ab initio* [27].

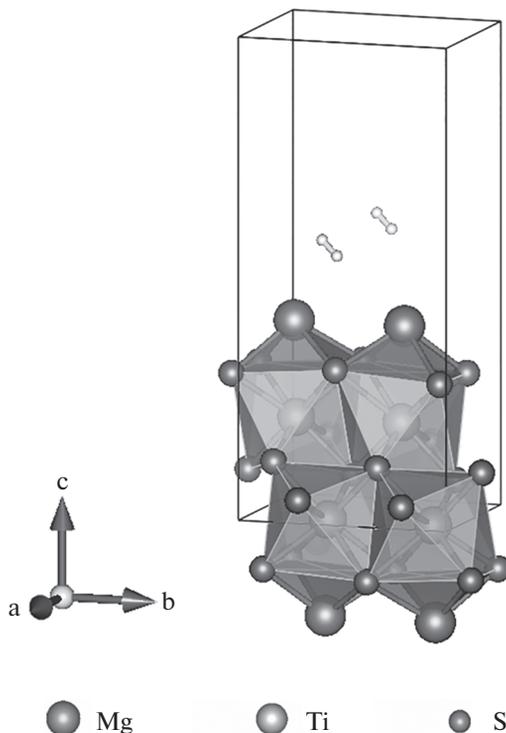


Рис. 4. Вид конфигурации с адсорбированной молекулой водорода, соответствующий минимуму энергии адсорбции (рис. 2).

Затем мы проанализировали взаимодействие между молекулой H_2 и атомом Mg, адсорбированном на TiS_3 , используя результаты исследования электронной структуры данной системы с помощью кривых плотности состояний (рис. 5, 6). На рис. 5, 6 в области ~ -7.3 эВ можно отметить наличие слабой гибридизации между Mg-1s, Mg-2p и H-1s орбиталями, что указывает на передачу части электронов от Mg молекуле H_2 . Данное свойство может приводить к увеличению энергии адсорбции водорода и удельной емкости по водороду, что подтверждается нашими значениями энергии адсорбции H_2 . Поскольку связывающие состояния H_2 расположены ниже уровня Ферми, то они заполнены электронами, в отличие от несвязывающих, что указывает на отсутствие удлинения связи молекулы H–H, наблюдавшегося ранее, например, для системы Mg/ γ -графин [25]. Отсутствие удлинения связи молекулы H–H подтверждается также нашими непосредственными измерениями. Анализируя кривые плотности состояний для монослойного TiS_3 далее можно обнаружить реализацию допирования p-типа, осуществляемого с использованием электронов, передаваемых Mg. Наличие оборванных связей при реализации расслаивания монослоя на ленты вследствие адсорбции Mg приводит к появлению множества дефектов в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми (рис. 5). Отчетливо наблюдается наличие гибридизации между Ti-5d и S-2p орбиталями, указывая на присутствие сильной ковалентной связи между Ti и S атомами. Слабый вклад Mg-1s орбиталей в полную плотность состояний в области -0.84 – 1.55 эВ указывает на наличие слабого ковалентного связывания Mg с поверхно-

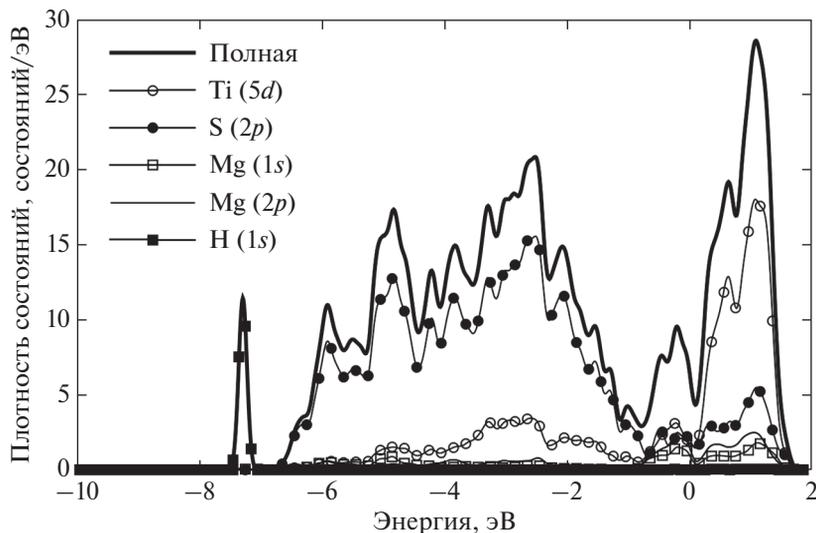


Рис. 5. Полная и парциальная плотность состояний для монослойного TiS_3 , декорированного Mg с молекулой H_2 , адсорбированной на нем. Значения энергии приведены относительно значения уровня энергии Ферми.

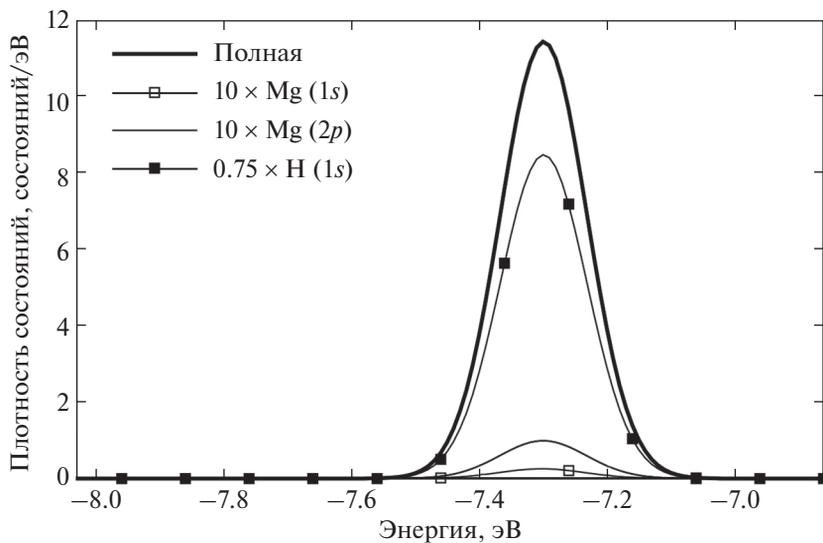


Рис. 6. Полная и парциальная плотность состояний для монослойного TiS_3 , декорированного Mg с молекулой H_2 , адсорбированной на нем (увеличенная область рис. 4). Значения энергии приведены относительно значения уровня энергии Ферми.

стью монослойного TiS_3 . Аналогичный анализ проводился нами в работах [24, 28]. Предположительно образуется связь преимущественно ионного характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства поверхности, полученной на основе карты распределения электронной плотности для монослойного TiS₃. Исследована адсорбция катионов Mg на поверхности монослойного TiS₃. Обнаружено, что адсорбция способствует разделению монослоя TiS₃ на ленты/полоски. Методом компьютерного моделирования с использованием методов и алгоритмов случайного поиска структуры исследована адсорбция молекулярного водорода на поверхности монослойного TiS₃, декорированного Mg. По результатам исследования энергия адсорбции составляет -0.156 эВ/молекулу, что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения и транспортировки водорода. Кроме этого полученная нами поверхность может быть использована для генерации новых топологий ячеистых материалов в макромасштабе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dunn S.* Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2002. V. 27. № 3. P. 235–264.
2. *Putungan D.B., Lin S.H., Wei C.M., Kuo J.L.* Li adsorption, hydrogen storage and dissociation using monolayer MoS₂: an ab initio random structure searching approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 17. P. 11367–11374.
3. *Bhatia S.K., Myers A.L.* Optimum conditions for adsorptive storage // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 4. P. 1688–1700.
4. *Park N., Choi K., Hwang J., Kim D.W., Kim D.O., Ihm J.* Progress on first-principles-based materials design for hydrogen storage // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012. V. 109. № 49. P. 19893–19899.
5. *Карпова С.С., Компан М.Е., Максимов А.И.* Основы водородной энергетики: 2-е издание. СПб: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011. 288 с.
6. *Dou Z.A., Ao S., Xu Z., Jiang Q., Wang G.* Hydrogen storage in porous graphene with Al decoration // *J. Hydrogen Energ.* 2014. 39, 16244–1625.
7. *Reardon H., Hanlon J.M., Hughes R.W., Godula-Jopek A., Mandal T.K., Gregory D.H.* Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: The role of nanomaterials design // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 3. P. 5951–5979.
8. *Van den Berg A.W.C., Areán C.O.* Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives // *Chem. Commun.* 2008. № 6. P. 668–681.
9. *Samanta A., Furuta T., Li J.* Theoretical assessment of the elastic constants and hydrogen storage capacity of some metal-organic framework materials // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. № 8. P. 084714.
10. *Ataca C., Aktürk E., Ciraci S., Ustunel H.* High-capacity hydrogen storage by metallized graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 4. P. 103109.
11. *Haldar S., Mukherjee S., Ahmed F., Veer C.* ScienceDirect A first principles study of hydrogen storage in lithium decorated defective phosphorene // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. P. 1–10.
12. *Hashmi A., Farooq M. U., Khan I., Son J., Hong J.* Ultra-high capacity hydrogen storage in a Li decorated two-dimensional C₂N layer // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 6. P. 2821–2828.
13. *Schoen A.H.* Reflections concerning triply-periodic minimal surfaces // *Interface Focus*. 2012. V. 2. № 5. P. 658–668.
14. *Сычев М.М., Глезер А.М., Груздков А.А., Лапишин А.Е., Шевченко В.Я., Лебедев Л.А.* Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. № 6. С. 644–648.
15. *Mohsenizadeh M., Gasbarri F., Munther M., Beheshti A., Davami K.* Additively-manufactured lightweight Metamaterials for energy absorption // *Mater. Des.* 2018. V. 139. P. 521–530.
16. *Lu T.J., Stone H.A., Ashby M.F.* Heat transfer in open-cell metal foams // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 10. P. 3619–3635.
17. *Yuan S., Shen F., Bai J., Chua C. K., Wei J., Zhou K.* 3D soft auxetic lattice structures fabricated by selective laser sintering: TPU powder evaluation and process optimization // *Mater. Des.* 2017. V. 120. P. 317–327.
18. *Von Schnering H.G., Nesper R.* How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1987. V. 26. № 11. P. 1059–1080.

19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
20. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Ismaila Dabo, Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
21. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* Special Points for Brillouin Zone Integrations // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 4. P. 1748–1749.
22. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1272–1276.
23. *Ishii A., Yamamoto M., Asano H., Fujiwara K.* {DFT} calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization // *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008. V. 100. № 5. P. 52087, Mar.
24. *Arsentev M.Y., Petrov A.V., Missyul A.B., Hammouri M.* Exfoliation, point defects and hydrogen storage properties of monolayer TiS₃: an ab initio study // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 46. P. 26169–26179.
25. *Zhang Y., Wu X., Tao Y., Mao C., Zhu J.* Fabrication and field-emission performance of zirconium disulfide nanobelt arrays // *Chem. Commun.* 2008. № 23. P. 2683–2685.
26. *Pickard C.J., Needs R.J.* Ab initio random structure searching // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. № 5. P. 0953–8984.
27. *Liu P., Zhang H., Cheng X., Tang Y.* External electric field: An effective way to prevent aggregation of Mg atoms on γ -graphyne for high hydrogen storage capacity // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 371. P. 44–49.
28. *Arsentev M., Hammouri M., Missyul A., Petrov A.* Complex interaction of hydrogen with the monolayer TiS₂ decorated with Li and Li₂O clusters: an ab initio random structure searching approach // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 39. P. 21988–21998.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА
С ОРИЕНТАЦИЕЙ [111] С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2021 г. М. Ю. Арсентьев*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия***e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

В данной работе было произведено исследование графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики. По результатам исследования, прорастания фигур графитизации вглубь алмазной фазы не наблюдается: происходит одновременная трансформация, минуя промежуточные стадии и этапы. Длина связи С–С в тетраэдрах постепенно увеличивается, приводя к ее разрыву и расслаиванию алмазной фазы на листы графита. По данным исследования, листы графита ориентированы вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных. При данном значении объект исследования ближе относится к наноматериалам, для которых существенно уменьшаются значения энергии активации графитизации, что также согласуется с многочисленными исследованиями.

Ключевые слова: алмаз, графит, *ab initio* молекулярная динамика, графитизация, поверхность

DOI: 10.31857/S0132665121030021

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз – вещество, обладающее высокой прочностью, но его недостаток состоит в том, что на воздухе он горит при температуре выше 600°C. В нормальных условиях он представляет собой метастабильную форму кристаллического углерода. Алмаз – уникальный пример метастабильной фазы. В бескислородной среде превращение алмаза в графит происходит при высоких температурах, поскольку энергетический барьер данного фазового превращения, рассчитанный на один атом, составляет 3.5 эВ [1].

Переход алмаза в графит при нагревании в вакууме наблюдается достаточно давно, однако первая работа на данную тему была опубликована в 1924 г. [2]. В данной работе описывалось образование неравномерного, механически и химически устойчивого слоя черного графита на поверхности алмаза. Поверхность природных кристаллов октаэдрической формы подвергали нагреванию в вакууме в интервале температур 1500–1800°C. По данным рентгенодифракционных исследований, при 1900°C наблюдалось полное превращение алмаза в графит.

Процесс самопроизвольной графитизации поверхности подробно описан в работе [3]. Эксперименты проводили на октаэдрических природных кристаллах. В процессе графитизации и отжига при температуре от 1650 до 1800°C на поверхности естествен-

ных граней (111) наблюдали формирование фигур в форме трехлопастных пропеллеров. С повышением температуры размер и количество данных фигур увеличивались до тех пор, пока они не покрывали всю поверхность. Авторы данной работы обнаружили, что взаимодействие с остаточными газами экспериментальной установки не приводит к появлению фигур графитизации, а также высокую химическую и механическую стойкость графита, расположенного вблизи данных фигур. Данные фигуры преимущественно украшали неровности рельефа, в частности атомные ступени. Авторами данной работы были также предложены модели трансформации поверхностных гексагональных атомных структур в зародыши графитовой фазы. В работе [4] методом электронной дифракции была исследована микроструктура графита, полученного на основе алмаза. По данным исследований, графит обладал поликристаллической структурой с размером микрокристаллов 10–15 нм, ориентированных преимущественно вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза.

В работе [5] изучали скорость графитизации различных граней кристаллов алмаза. Грань (110) графитизировалась быстрее, чем (111), тогда как для грани (100) графитизация практически не наблюдалась. Кинетические константы графитизации определены экспериментально. По данным [6], для крупных кристаллов алмаза природного происхождения значения энергии активации графитизации граней (111) и (110) составляют 253 ± 18 и 174 ± 12 ккал моль⁻¹ соответственно. Для ультрадисперсного алмаза с размером зерна около 5 нм значение энергии активации графитизации составляет 74 ± 4 ккал моль⁻¹ [7].

В других более поздних работах, посвященных графитизации нанообъектов, таких, как наноалмазы (1–20 нм) и частицы микронного размера [8, 9] упоминаются значительно меньшие температуры графитизации (от 640 до 1300°C).

Вблизи фазового перехода первого рода существование неравновесной (метастабильной) фазы определяется ограничениями, связанными с величиной поверхностной свободной энергии [10]. В объеме алмаза дополнительным ограничением при образовании зародыша графитовой фазы является давление. Удельный объем графита в 1.55 раза больше, чем у алмаза, зародыш графитовой фазы в объеме алмаза должен испытывать сжатие около 10 ГПа. Данное давление соответствует области устойчивости алмаза на фазовой диаграмме [11]. Это объясняет отсутствие наблюдений графитизации в идеальном кристалле алмаза. Ситуация меняется, когда в алмазе появляются макроскопические включения, особенно включения графита. В таких условиях превращение алмаза в графит вблизи включений наблюдается уже при 900°C [3, 12]. Основываясь на аналогичных исследованиях, авторами работы [13] для снижения риска самопроизвольной графитизации алмаза при нагревании было рекомендовано защищать поверхность с использованием карбидообразующего металла. В случае, если данный метод недоступен, предполагается использовать: обработку алмаза в водородной плазме, термообработку в максимально глубоком вакууме, или у алмаза должны преобладать хорошо отполированные грани (100) или грани, сильно отличающиеся от (211).

До сих пор влияние температуры на процесс графитизации не было полностью изучено на атомном уровне. Данное исследование могло бы позволить выработать новый ряд рекомендаций для повышения функциональных свойств таких материалов. Процесс графитизации может быть исследован с использованием квантового атомистического моделирования методом *ab initio* молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD).

Цель данной работы – изучение формирования слоев графита на поверхности алмаза и структуры возникающих в данном процессе атомных образований.

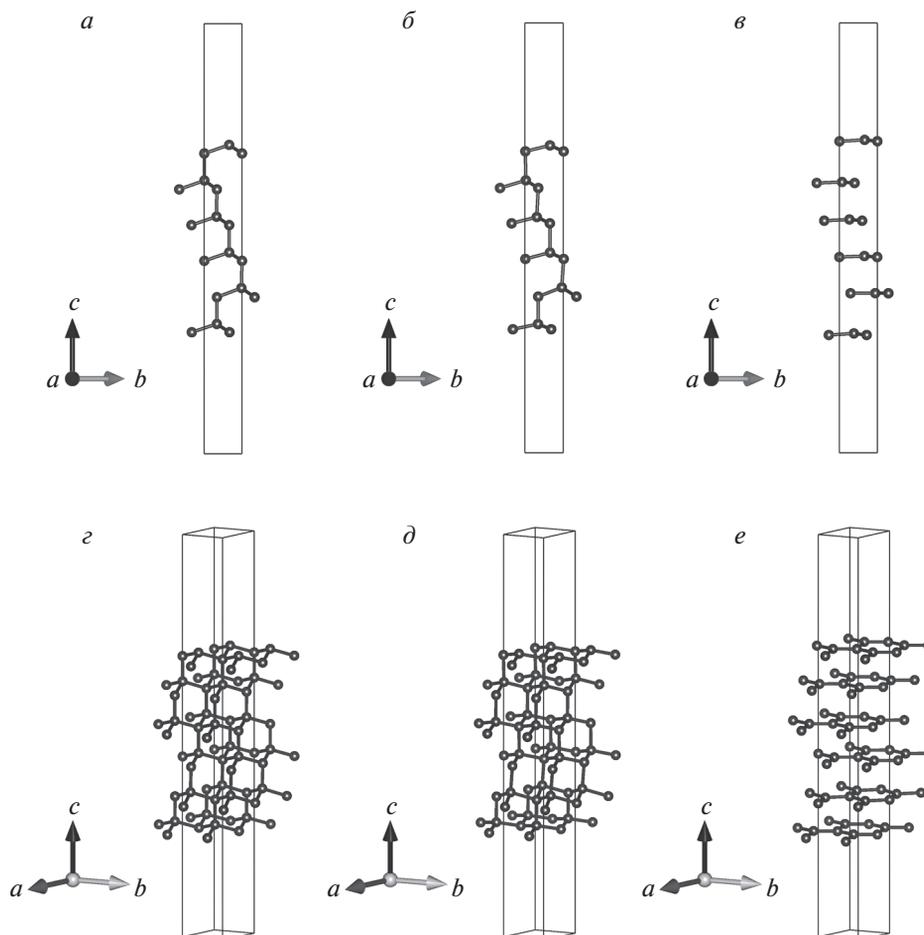


Рис. 1. Внешний вид ячейки, использовавшейся для исследования графитизации алмаза методом *ab initio* молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) в моменты времени $t = 0$ (а), $t = 1$ (б), $t = 2$ (е) и соответствующие виды в прямоугольной диметрической проекции (г, д, е).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компьютерное моделирование свойств объекта исследования проводили с применением методов теории функционала электронной плотности. Использовали приближение обобщенного градиента (GGA, generalized gradient approximation) и параметризация PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [14], реализованные в программном пакете SIESTA [15, 16]. В данном приближении используют как электронную плотность, так и градиент электронной плотности для расчета полной энергии основного состояния системы [14]. Энергия обрезания составляла 4762 эВ. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используют в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. Теоретически, для получения точного ответа требуется бесконечное число базисных функций. Однако это неосуществимо в вычислительном отношении, и в расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания.

В работе использовался NVT-ансамбль. Температуру поддерживали с использованием термостата Nose-Hoover-a [17]. Время моделирования – 0.5 пс, шаг – 1.0 фс. Полную энергию системы рассчитывали с точностью 2×10^{-6} эВ атом⁻¹. Для уменьшения общих требований ко времени расчета и ресурсам вычислений температура была повышена до 2273 К. Было обнаружено, что при данной температуре наблюдаются активные перемещения атомов углерода из исходной позиции и фазовые превращения. Аналогичный подход использовали авторы работы [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследования графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики представлены на рис. 1. В данном случае модель поверхности представляет из себя плиту толщиной 11.100 Å, расстояние между репликами – 7.196 Å. Представление поверхности в виде симметричной плиты – типичный метод, позволяющий исключить ряд ошибок и повысить сходимость расчетов [19–21]. Данные параметры модели в целом удовлетворяют общему набору рекомендаций, приведенных в работе [19]: толщина слоя вакуума для устранения нежелательного взаимодействия между соседними репликами и толщина плиты. Из результатов моделирования можно отметить относительную легкость, с которой происходит отделение листов графита и практически одновременное, минуя стадии и промежуточные этапы, расслаивание всей структуры алмаза. Можно сказать, что, согласно упоминавшейся выше терминологии, не происходит прорастание фигур графитизации вглубь материала, а происходит трансформация целиком. Наблюдается постепенная трансформация алмазной фазы: длина связи С–С в тетраэдрах, расположенная параллельно оси *c* увеличивается, приводя к формированию графитовой фазы. По данным исследования, листы графита ориентированы вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных [4, 8, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было произведено исследование графитизации поверхности алмаза с ориентацией [111] с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики. Согласно результатам исследования, прорастания фигур графитизации вглубь алмазной фазы не наблюдается, происходит одновременная трансформация, минуя стадии и промежуточные этапы: длина связи С–С в тетраэдрах постепенно увеличивается, приводя в конечном итоге к ее разрушению и расслаиванию вдоль направления, соответствующего грани (111) алмаза, что согласуется со множеством экспериментальных данных [4, 8, 22].

Исследование изменения структуры поверхностного слоя было выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054). Разработка методики построения ячеек была выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anthony T.R. Metastable synthesis of diamond // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 1356–1359.
2. Friedel G., Ribaud G. A transformation of diamond at a high temperature // Bull. la Société française Minéralogie. 1924. V. 47. № 3. P. 94–117.
3. Howes V.R. The Graphitization of Diamond // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 80. № 3. P. 648–662.
4. Evans T., James P.F. A study of the transformation of diamond to graphite // Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1964. V. 277. № 1369. P. 260–269.
5. Lewis J.K., Chen H., Nafis S., Nielsen M. High temperature graphitization of diamond // Proc. Electrochem. Soc., 1991. V. 91. № 8. P. 455–462.

6. *Davies G., Evans T.* Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure // *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 1972. V. 328. № 1574. P. 413–427.
7. *Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Kolomiichuk V.N.* Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at 'low' temperatures // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 7. P. 4380.
8. *Kuznetsov V.L., Zilberberg I.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L., Segall B.* Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface // *J. Appl. Phys.* 1999. v. 86. № 2. P. 863–870.
9. *Xu N.S., Chen J., Deng S.Z.* Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. № 2. P. 249–256.
10. *Sunagawa I.* Crystals: growth, morphology and perfection // Cambridge University Press, 2005. P. 295.
11. *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbo.* 1996. V. 34. № 2. P. 141–153.
12. *Harris J.W., Vance E.R.* Induced graphitisation around crystalline inclusions in diamond // *Contrib. to Mineral. Petrol.* 1972. V. 35. № 3. P. 227–234.
13. *Khmelnskiy R.A., Gippius A.A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // *Phase Transitions.* 2014. V. 87. № 2. P. 175–192.
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
15. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 11. P. 8617–8624.
16. *Sánchez-Portal D., Junquera J., Paz Ó., Artacho E.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. V. 64. № 23. P. 1–9.
17. *Nosé S.* A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. № 2. P. 255–268.
18. *Yang J., Tse J.S.* Li ion diffusion mechanisms in LiFePO₄: an ab initio molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. № 45. P. 13045–13049.
19. *Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong S.P.* Surface energies of elemental crystals // *Sci. Data.* 2016. V. 3 № 1. P. 160080.
20. *Suter J.L., Kaban L., Khader M., Coveney P.V.* Ab initio molecular dynamics study of the interlayer and micropore structure of aqueous montmorillonite clays // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 17–29.
21. *Shen X., Small Y.A., Wang J., Allen P.B., Fernandez-Serra M.V., Hybertsen M.S., Muckerman J.T.* Photocatalytic Water Oxidation at the GaN (10 $\bar{1}$ 0)–Water Interface // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 32. P. 13695–13704.
22. *Chen L., Yang X., Huang Q., Fang C., Shi A., Liu R.* Influence of diamond graphitization on the microstructure and performance of micro-diamond modified C/C composites // *Diam. Relat. Mater.* 2019. V. 95. P. 99–108.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ© 2021 г. О. Г. Ашхотов¹, *, И. Б. Ашхотова¹, В. А. Соцков¹¹Кабардино-Балкарский Государственный университет (КБГУ),
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004, КБР, Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.12.2018 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Исследованы поверхности свинцовосиликатных стекол С87-2 и С78-4 после механической обработки с последующей промывкой в органических растворителях. Показано, что длительная обработка в органических растворителях приводит к удалению инородного слоя, появляющегося после использования масляных суспензий при механической обработке.

Ключевые слова: свинцовосиликатные стекла, обработка, шлифовка, полировка, характеристики, поверхность

DOI: 10.31857/S0132665120030038

ВВЕДЕНИЕ

Свинцовосиликатные стекла (ССС) являются основным материалом для изготовления электронных умножителей и микроканальных пластин (МКП). Состояние поверхности стекла влияет на коэффициент вторичной электронной эмиссии, который определяет конечный параметр МКП – коэффициент усиления. В [1–5] показано, что присутствие посторонних примесей на поверхности свинцовосиликатных стекол может влиять на эмиссионные характеристики каналов МКП. В настоящей работе анализировали влияние различных органических растворителей на поверхностные характеристики стекол С87-2 и С78-4 после шлифовки и полировки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали свинцовосиликатные стекла марки С87-2 (SiO_2 – 40.2%, PbO – 41%, Na_2O – 7.0%, BaO – 7.0%) и С78-4 (SiO_2 – 36.8%, PbO – 54%, BaO – 3.0%). В качестве образцов использовали диски стекол ($d = 25.0$ мм, $h = 0.45$ мм). Резку производили алмазным диском со скоростью 12.5 мм/мин. Образцы шлифовали на замше с суспензией на основе трансформаторного масла, алмазной пасты НОМГ2/1 и изопропилового спирта. Полировку выполняли с использованием суспензии, приготовленной на основе кашицы отмученного фотопола, глицерина и дистиллированной воды. По окончании механической обработки образцы стекол промывали в бензине [6].

В экспериментах использовали следующие растворители класса “ос. ч.”: бензол, толуол, четыреххлористый углерод, ацетон, бензин, диметилсульфоксид, хлористый ме-

Таблица 1. Изменение массы (± 0.5 мг), краевого угла смачивания (погрешность 10%) свинцово-силикатных стекол и оптической прозрачности (погрешность 2%) после их обработки в различных органических растворителях

Виды стекол	Виды растворителей						
	толуол	CCl ₄	пентанол-1	ацетон	бензол	изобутиловый спирт	бензин
	Изменение массы, %						
C78-4	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.02
C87-2	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02
	Краевой угол смачивания, град						
C78-4	5	4	8	12	10	18	21
C87-2	6	6	7	14	9	20	22
	Оптическая прозрачность, %						
C78-4	89	88	86	85	82	75	74
C87-2	80	82	79	78	76	77	75

тилен, пентан, пентанол-1, а также изоамиловый, изобутиловый, изопропиловый и этиловый спирты [6].

До и после обработки образцов в органических растворителях состояние поверхности контролировали сканирующим зондовым микроскопом Solver Pro “NT-MDT”, а поверхностный состав оценивали методом электронной оже-спектроскопии. С помощью микрофотометра ИФО-463 измеряли коэффициент прозрачности и методом лежащей капли определялся краевой угол смачивания стекол дистиллированной водой [7–9].

После механической обработки образцы разделены на две группы. Измерения проводили в пяти точках на обеих поверхностях. На образцах первой группы измеряли прозрачность, краевой угол смачивания и регистрировали оже-спектры. Диски из второй группы взвешивали, помещали на 10 ч в один из перечисленных органических растворителей. После этого определяли изменение массы образцов на микроаналитических весах ВЛР-200 (точность до 0.0005 г). Для образцов первой группы измеряли поверхностную концентрацию, оптическую прозрачность и краевой угол смачивания.

Полученные усредненные данные для лучших растворителей (см. табл. 1) показывали, что краевой угол смачивания обработанной поверхности стекол снижается от 40° до практически полного растекания, при этом оптическая прозрачность увеличивается. Из таблицы видно, что выдерживание в растворителях приводит к уменьшению массы образцов. Наибольшее изменение массы образцов наблюдается после выдержки в толуоле.

После механической обработки на поверхности стекол присутствует значительное количество (более 90 ат. %) СН и кислорода, натрия, серы и хлора. Длительная обработка стекол в органических растворителях, например, стекла C78-4 в толуоле, значительно уменьшает поверхностное содержание углеродных соединений (34 ат. %) и снижает неравномерность его распределения по поверхности, не внося других существенных изменений в состав поверхности (S – 4 ат. %, Cl – 1 ат. %, O – 6 ат. %, Na –

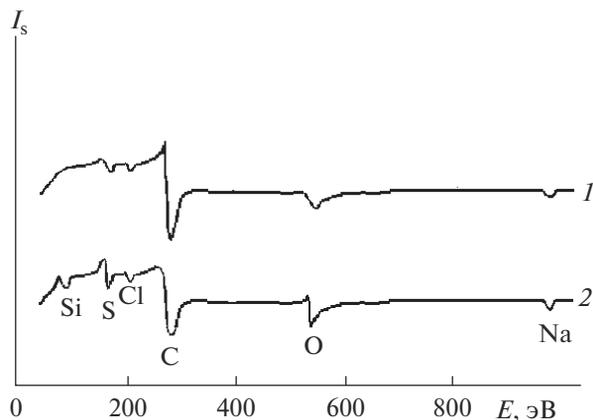


Рис. 1. Оже-спектры с поверхности стекла C78-4 до (спектр 1) и после обработки в толуоле (спектр 2) при комнатной температуре.

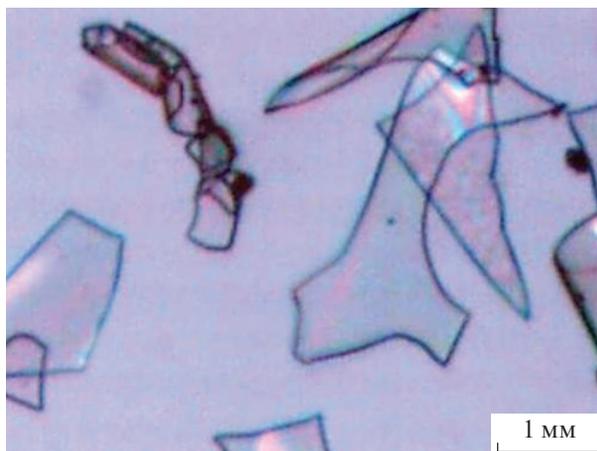


Рис. 2. Остатки инородного слоя после обработки дисков стекл C78-4 и C87-2 в толуоле.

3 ат. %). В ряде случаев после выдержки в толуоле отмечается отслаивание пленок с поверхности стекол (рис. 2). Это свидетельствует об образовании инородного органического слоя на поверхности стекол на этапе механической обработки образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая обработка поверхности изученных стекол приводит к образованию инородного слоя, состоящего, в основном, из органических соединений, наличие которых обусловлено использованием в шлифовальной суспензии трансформаторного масла. После обработки стекол в толуоле и четыреххлористом углероде в течение 10 ч слой исчезает, значительно снижая концентрацию углеродных соединений и нерав-

номерность их распределения вдоль поверхности, увеличивая оптическую прозрачность и улучшая смачивание дистиллированной водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тютиков А.М., Королев Н.В., Тоисеева М.Н.* Исследование состава поверхностного слоя и коэффициента вторичной электронной эмиссии свинцовосиликатных стекол // ОМП. 1980. № 4. С. 11–13.
2. *Елисеев С.А., Поволодский В.А., Смирнов О.М.* Углерод на поверхности восстановленных свинцовосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1986. Т. 12. № 4. С. 461–466.
3. *Артамонов О.М., Костиков Ю.П., Новолодский В.А.* Исследование эмиссионными методами поверхности восстановленных свинцовосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1985. Т. 11. № 3. С. 326–330.
4. *Козаков А.Т., Никольский А.В., Мазурицкий М.И.* Сравнительный анализ состояния поверхности свинцовосиликатных стекол и микроканальных пластин // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 6. С. 928–935.
5. *Волков П.В., Брызгалов А.Н., Живулин Д.Е.* Некоторые особенности механической и химической обработок поверхности силикатного стекла // Международная научно-техническая конференция “Научные достижения биологии, химии, физики”. Сборник статей. г. Новосибирск. 2012. С. 134–138.
6. *Айхотова И.Б.* Влияние физико-химических операций на процесс формирования исполнительной поверхности микроканальных пластин. Автореф. ... канд. дис. Владикавказ: СКГТУ. 2003. 22 с.
7. *Айхотов О.Г., Айхотова И.Б.* Поверхностные характеристики свинцовосиликатных стекол после теххимических операций // Международная научная конференция “Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)”. Сборник статей. г. Нальчик, 2006. С. 87–89.
8. *Айхотов О.Г., Айхотова И.Б.* Исследование поверхностных слоев восстановленного свинцовосиликатного стекла // Современные вопросы естествознания. 2005. № 3. С. 54–67.
9. *Калинина Н.В., Соколов С.М., Айхотов О.Г.* Смачивание водой свинцовосиликатного стекла 6Ba4, обработанного этанолом и смесью бихромата калия с серной кислотой // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 74–79.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРАСТВОРИМОГО СТЕКЛА
НА ЭКСТРАКЦИЮ ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА© 2021 г. В. В. Шевченко¹*, Г. Н. Коцай¹

¹Варшавская политехника, Отделение строительства, механики и нефтехимии,
ул. Лукашевича, 17, Плоцк, 09-400 Польша
*e-mail: wiktorszewczenko@pw.edu.pl

Поступила в редакцию 12.04.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Установлено явление подавления калиевой щелочной активности портландцемента на ранних этапах гидратации в присутствии натриевого водорастворимого стекла.

Ключевые слова: цемент, водорастворимое стекло, явление щелочной экстракции, щелочная активность

DOI: 10.31857/S0132665120030154

Портландцемент в своем составе содержит щелочи, суммарное количество оксидов которых, в соответствии с европейскими стандартами, ограничено 0.6% по отношению к массе цемента [1]. Это вызвано тем, что при наличии в составе цементных изделий реактивных наполнителей, последние вступают в химическую реакцию с щелочами цемента образуя продукты, которые, увеличиваясь в объеме, приводят к образованию трещин и разрушению изделия. Данное явление называется внутренней щелочной коррозией цемента. Для снижения коррозии необходимо нейтрализовать высокую калиевую активность портландцемента, которая имеет тенденцию к росту по мере увеличения сроков гидратации [2].

Под щелочной активностью поверхности стекла и цемента следует понимать их способность выделять в окружающую среду щелочные катионы при кратковременном контакте с экстрагентом при соответствующей температуре [3, 4].

С этой целью в работе использовали эффект подавления активности щелочей одного вида другим видом. Для этого в состав цемента вводили растворимое стекло с высокой натриевой щелочной активностью.

В исследованиях использовали чистый клинкерный цемент СЕМ I 32.5R с содержанием 0.2Na₂O и 0.4K₂O мас. %, который соответствует требованиям европейского стандарта [5]. К воде затворения добавляли различное количество товарного натриевого водорастворимого стекла (ВРС) с модулем 3.1 (29.09SiO₂ и 9.67Na₂O мас. %).

Цементные изделия в виде стандартных балочек 40 × 40 × 160 мм погружали в емкость с дистиллированной водой при температуре 295 К при соотношении поверхности образца и объема воды равным 0.34см⁻¹. После 30-ти секундной выдержки образец вынимали из емкости, а раствор экстрагента подвергали анализу методом пламенной фотометрии на фотометре FP902 фирмы PGinstruments с точностью +/-0.5%.

На рис. 1 представлена зависимость количества экстрагированных щелочных катионов от количества добавки водорастворимого стекла, вводимого сверх 100% по отношению к массе цемента на ранних этапах гидратации (через 24 ч после затворения водой).

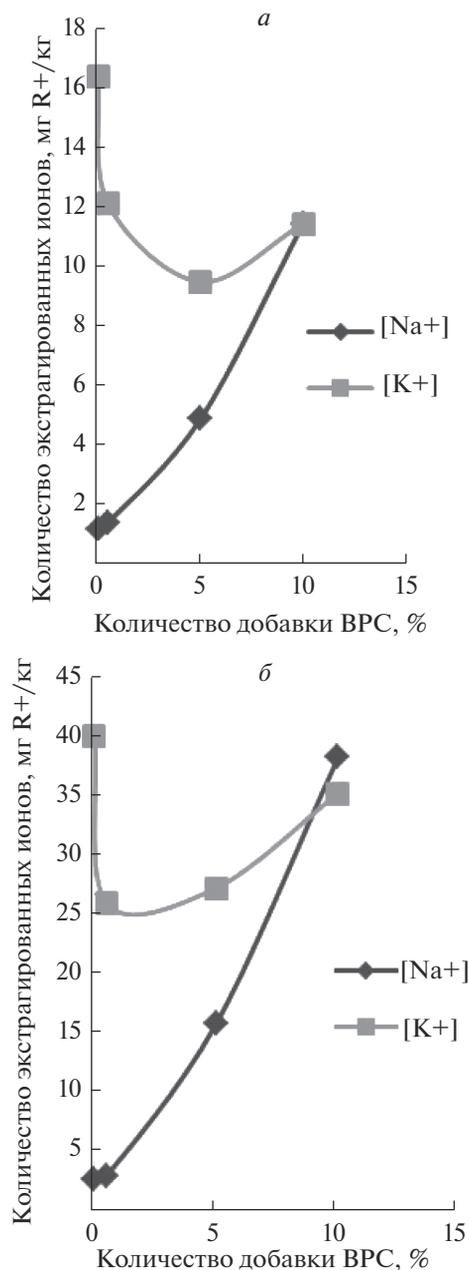


Рис. 1. Зависимость количества экстрагированных щелочных ионов от величины добавок водорастворимого стекла при температуре 295 К (а) и при 368 К (б).

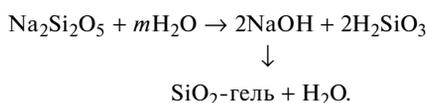
Следует отметить многократное (в 16 раз) превышение щелочной активности катионов калия по сравнению с катионами натрия в портландцементе без добавок. При добавлении к цементу ВРС в количестве 0.5 и 5 мас. % наблюдается вполне ожидае-

мый рост щелочной активности Na^+ , учитывая достаточно высокое содержание Na_2O в растворимом стекле (рис. 1). Содержание катионов калия в составе экстрагента следовало бы ожидать на уровне, соответствующему цементу без добавок. Однако, при введении водорастворимого стекла при температуре экстракции 295 К наблюдается снижение количества K^+ в экстрагенте на 18% (0.5% ВРС) и 44% (5% ВРС). По-видимому, имеет место эффект подавления высокой щелочной активности катионов калия цемента щелочной активностью катионов натрия водорастворимого стекла. Повторение эксперимента при температуре 368 К подтвердило это явление (см. рис. 1).

Явление подавления калиевой щелочной активности портландцемента с помощью натриевого водорастворимого стекла можно сравнить с полищелочным эффектом в стеклах, который наблюдается во многих свойствах стекла, в том числе на химической устойчивости [6, 7]. Однако, если в стекле полищелочной эффект объясняется увеличением сил связи между щелочными катионами и кислородом, что приводит к изменению поляризации немостиковых ионов кислорода и, как результат, торможение подвижности катионов с меньшим ионным радиусом (для Na^+ $r = 0.095$ нм) катионами с большим ионным радиусом (для K^+ $r = 1.33$ нм), то в цементе это явление объясняется совершенно иными причинами.

При добавлении воды к цементу, который содержит в себе два вида щелочей в виде сульфатов калия и натрия, жидкая фаза быстро насыщается ионами Ca^+ , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- , при этом pH достигает значений 12–13 при концентрации 0.01 моль/л в течение одного часа. После 12 ч гидратации концентрация SO_4^{2-} снижается почти до нуля, а концентрация групп OH^- возрастает [2]. В этом периоде наблюдается незначительный рост концентрации катионов натрия и значительный рост количества катионов калия. По-видимому, жидкая фаза в капиллярных порах, которыми пронизан цементный камень, является раствором, содержащим гидроксиды натрия и калия, которые переходят в раствор через открытую пористость поверхности цементного изделия.

При добавлении к воде затворения ВРС с модулем 3.1 имеет место реакция [8, 9]:



Кремнезем в виде геля приклеивается к стенкам пор, уменьшая их диаметр. В результате это приводит к блокированию больших по размеру катионов калия. Увеличение содержания добавки ВРС до 10% приводит к избытку гидроксида натрия и SiO_2 -гель начинает растворяться [10]. Это приводит к увеличению проходной способности пор и увеличению количества катионов калия в растворе экстрагента (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что вводя в воду для затворения цемента водорастворимое стекло в количестве 0.5–5% от массы цемента, можно частично блокировать процесс экстракции катионов калия цемента, снижая таким образом его высокую щелочную активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Польский стандарт PN-B-19707:2012 Цемент. Требования к щелочесодержанию малощелочных цементов.
2. *Kurdowski W.* Chemia cementu i betonu. Warszawa, Wyd. Polski cement. 2010. 728 s.
3. *Шевченко В.В., Коцай Г.Н.* Щелочная активность стеклопорошков, используемых в качестве добавок к портландцементу. Часть I // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 675–678.

4. Шевченко В.В., Коцай Г.Н. Щелочная активность стеклопорошков, используемых в качестве добавок к портландцементу. Часть II // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 263–265.
5. Польско-европейский стандарт PN-EN 197-1:2011. Cement. Część 1:Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
6. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол // Химия твердого тела. Л. Из-во ЛГУ. 1965. С. 134–145.
7. Шевченко В.В. Селективное выщелачивание поверхности щелочесиликатных стекол при термической обработке // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 2. С. 293–295.
8. Szarnecki L., Broniewski T., Henning O. Chemia w budownictwie. Warszawa. Arkady. 2010. 343 s.
9. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов // Строительные материалы. 2009. № 12. С. 72–74.
10. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956. 443 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗАГОТОВОК И ВОЛОКНА
ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2021 г. С. В. Вихман¹, М. А. Ероньян²*, П. А. Лесников¹, И. К. Мешковский³,
П. С. Парфенов³, Е. Е. Татаринев², А. А. Реуцкий²

¹Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),
Московский пр., 24/26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²АО «Концерн «Центральный научно-исследовательский институт «Электроприбор»,
Малая Посадская, 30, Санкт-Петербург, 197046 Россия

³Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: eronyan@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 09.07.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследован рельеф поверхности заготовок и волокна из кварцевого стекла. Инфракрасным пирометром произведена запись изменения температуры в процессе естественного остывания заготовки. Результаты измерения шероховатости заготовки и волокна могут свидетельствовать о влиянии времени остывания кварцевого стекла на морфологию его поверхности.

Ключевые слова: кварцевое стекло, заготовки, волокно, атомно-силовой микроскоп, морфология, шероховатость, глобулы

DOI: 10.31857/S013266512003021X

Кварцевое стекло (КС), обладающее рядом уникальных физико-химических и технологических свойств, является перспективным конструкционным материалом для ряда изделий различной техники. Сегодня этот материал является незаменимым для широкомасштабного производства волоконных световодов. Требования в ряде случаев применения оптического волокна диктуют необходимость повышения их прочностных свойств. Предельная прочность световодов стандартного диаметра 125 мкм (6 ГПа) ограничена микронеоднородностями состава КС [1] и морфологией поверхности стекловолокна [2, 3]. При вытягивании кварцевого волокна на его поверхности возможно образование кристаллического слоя толщиной около 6 нм в процессе естественного охлаждения с 1700 до 1200°C в течение 0.058 с [2]. Уменьшение диаметра волокна от 125 мкм до 120 нм приводит к увеличению его прочности с 6 до 26 ГПа [4]. Это, вероятно, обусловлено резким снижением длительности процесса кристаллизации стекла. Результаты изучения морфологии поверхности КС от скорости его охлаждения являются важными для разработки технологии высокопрочных световодов.

Цель работы – исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности кварцевых заготовок и волокна, скорость естественного охлаждения которых существенно отличается.

В качестве образца для исследований использовали цилиндрическую заготовку из КС марки F-300 с диаметром 13 мм и длиной 500 мм. Термическую обработку проводили на станке для изготовления заготовок световодов модифицированным методом

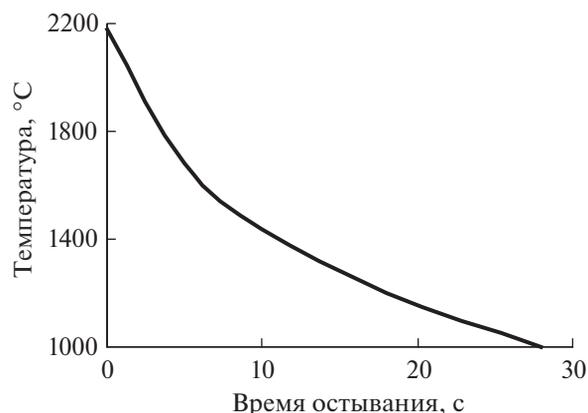


Рис. 1. Изменение температуры поверхности заготовки в процессе ее естественного остывания.

химического парофазного осаждения. Станок укомплектован системой автоматического регулирования и записи температуры пламенного нагрева заготовок из КС. Температуру поверхности вращающейся заготовки измеряли инфракрасным оптическим пирометром с ошибкой не более 1% от измеряемой величины. Перед установкой на станок образец выдерживали 10 мин в 10% водном растворе HF, промывали дистиллированной водой и сушили в атмосфере фильтрованного воздуха при комнатной температуре.

Термическую обработку заготовки, вращающейся со скоростью 40 об./мин, проводили в два этапа. Подвергали пламенной полировке по всей длине при температуре 2200°C и скорости перемещения горелки 50 мм/мин. На втором этапе осуществляли локальное нагревание края заготовки до 2300°C неподвижной горелкой с шириной высокотемпературной зоны 15–20 мм. После резкого отключения горелки осуществляли запись температуры в процессе естественного остывания КС до 1000°C.

Часть заготовки, которая была подвергнута закалке, отрезали алмазным диском при герметичной изоляции ее поверхности от пыли окружающей среды, и исследовали на атомно-силовом микроскопе.

Из остальной части заготовки вытягивали волокно диаметром 125 мкм со скоростью 10 м/мин при нагревании заготовки в графитовой печи с экранировкой КС от нагревателя потоком особо чистого аргона. Для исследований на микроскопе брали отрезок волокна до его вхождения в фильеру с полимерной композицией. Образцы заготовки и волокна промывали в 5% водном растворе HCl, дистиллированной воде, ацетоне особой чистоты и сушили в воздушной атмосфере при 60°C.

Анализ рельефа поверхности образцов осуществляли на атомно-силовом микроскопе Solver PRO-M. Исследование проводили в контактном режиме с помощью зонда NSG01 с радиусом закругления острия 10 нм, что обеспечивало разрешение по горизонтали до 20 нм, а по вертикали менее 0.1 нм.

Динамика охлаждения заготовки (рис. 1) свидетельствует о длительности ее нахождения в температурном диапазоне 1200–1700°C в течение 13 с, что в 224 раза превышает длительность остывания волокна (0.058 с) [2].

Результаты измерений на атомном силовом микроскопе показали, что шероховатость у волокна (рис. 2а) несколько ниже, чем у заготовки (рис. 2б). Учитывая разный масштаб вертикальной и горизонтальной осей, реальный рельеф поверхности образцов имеет сглаженный характер. Наличие критических для прочности трещин в стекле связано, оче-

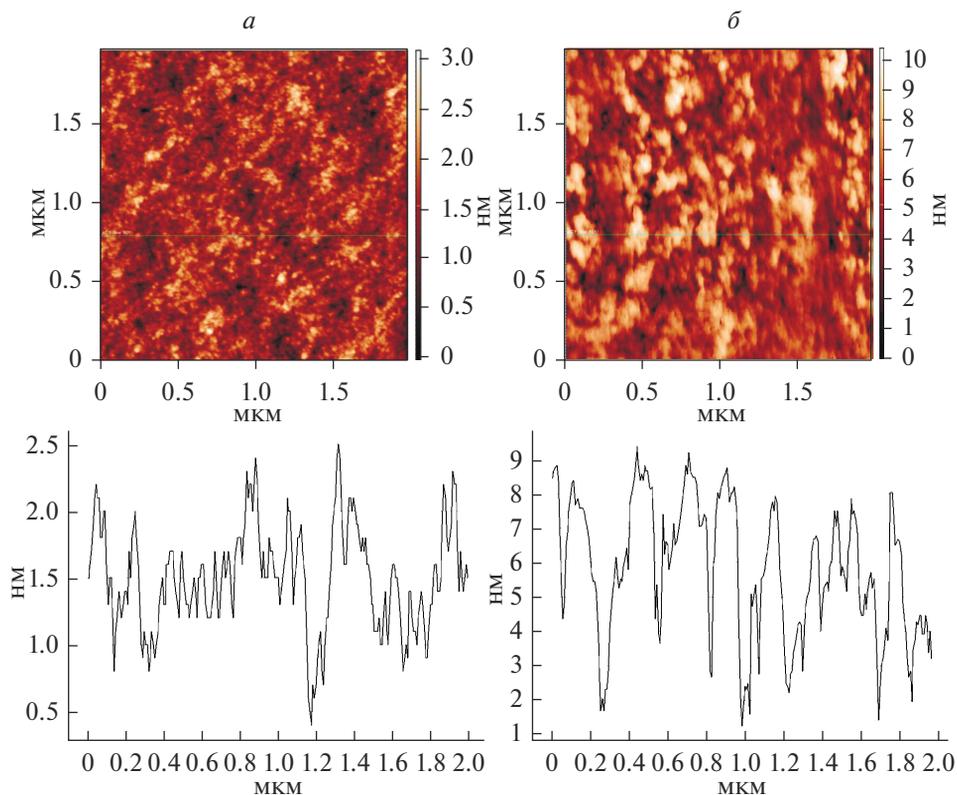


Рис. 2. Топографические изображения поверхностей, полученные на атомно-силовом микроскопе (вверху), и профили поверхностей (внизу), для волокна (а) и заготовки (б). Шероховатость поверхности волокна и заготовки 0.3 и 1.2 нм соответственно.

видно, с уровнем его шероховатости. Разрешающая способность кантилевера не позволяет выявить узкие трещины шириной менее 10 нм.

Поверхность образца кварцевого стекла, после длительной выдержки в воздушной атмосфере при 80% влажности [5], имеет аналогичную картину в части периодичности распределения шероховатостей по сравнению с нашими результатами. Трехмерное изображение поверхности стекла в этой работе имеет глобулярную структуру, параметры которой существенно зависят от истории термической обработки КС [6].

Результаты нашей работы показали, что более чем стократное уменьшение как длительности охлаждения, так и диаметра образцов из КС незначительно по сравнению с ожиданиями снижает шероховатость его поверхности. Без проведения специальных исследований невозможно определить что больше влияет на прочность КС: его глобулярная структура или кристаллизация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ероньян М.А., Злобин П.А., Козлова М.А., Левит Л.Г., Ромашова Е.И., Хохлов А.В., Цибиногина М.К. Влияние физико-химического состояния примесей на прочность кварцевого волокна // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 855–860.

2. *Kulesh A., Eronyan M., Meshkovskii I., Zolotarev V., Bisyarin M. and Tsibinogina M.*, Crystallization of quartz glass fibers during the drawing process // *Crystal Growth & Design*. 2015. V. 15. P. 2831–2834.
3. *Кондюрин А.М., Верещака В.В., Тамазов М.В., Довженко И.Г., Тамазова Н.А.* Исследование причин обрывности стекловолокна методом атомно-силовой микроскопии // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*, 2012. № 1. С. 132–135.
4. *Brambilla G., Payne D.N.* The ultimate strength of glass silica nanowires // *Nano Letters*. 2009. V. 9. P. 831–835.
5. *Carter M.M.C., McIntyre N.S., King H.W., Pratt A.R.* The aging of silicate glass surfaces in humid air // *J. Non-Crystalline Solids*. 1997. V. 220. P. 127–138.
6. *Доланчи С.М., Денисова О.А.* Глобулы и их внутреннее строение // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. 2017. Т. 13. № 2. С. 106–111.



УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

DOI: 10.31857/S013266512103015X

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) приглашает Вас принять участие в работе Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, которая пройдет под эгидой Национальной комиссии по стеклу РФ, Международной комиссии по стеклу (ICG) и при информационной поддержке одного из ведущих российских академических научных журналов “Физика и химия стекла” с 13 по 17 сентября 2021 года в ИХС РАН (г. Санкт-Петербург).

Главная цель конференции – обсуждение специалистами современного состояния науки о стекле, актуальных вопросов неорганического материаловедения и взаимодействие ученых с представителями стекольной промышленности. Тематика конференции охватывает области неорганической и физической химии, стекла, керамики, высокотемпературных оксидов и покрытий, композиционных материалов, включая наноструктуры и всестороннее изучение особенностей наноразмерного состояния вещества.

В рамках работы конференции будут обсуждаться вопросы, связанные с природой стеклообразного состояния, физико-химическими свойствами стеклообразующих расплавов и стекол, с технологией традиционных и специальных стекол, таких, как био-, бескислородные, металлические, пористые и др. Отдельные секции будут посвящены практическому применению стекол, а также археометрии стекол и художественному стеклу.

Формат конференции предполагает очное, заочное и дистанционное участие.

Приглашаем всех принять участие в работе конференции.

Информация размещена на сайте конференции <https://glassp.iscras.ru>

Главный редактор журнала
“Физика и химия стекла”,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "V. Ya. Shevchenko".

академик В.Я. Шевченко