Российская Академия Наук
ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук

Труды
Кольского научного центра РАН

1/2018(9)
Часть 2

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 2

Апатиты
2018

Российская Академия Наук

1/2018 (9)
издается с декабря 2010 г.

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252
УДК 54
ISSN 2307-5252

Труды Кольского научного центра

Главный редактор —
чл.-корр. РАН, проф. С. В. Кривовичев

Заместители главного редактора:
д. т. н. В. А. Маслобоев

Редакционный совет:
академик РАН Г. Г. Матишов,
академик РАН Н. Н. Мельников,
чл.-корр. РАН В. К. Жиров,
чл.-корр. РАН А. Н. Николаев,
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин,
д. т. н. В. А. Путилов,
д. ф.-м. н. Е. Д. Терещенко,
к. г.-м. н. А. Н. Виноградов (отв. секретарь)

Редколлегия:
д. х. н. С. А. Кузнецов (отв. ред.),
к. т. н. П. Б. Громов (зам. отв. ред.),
к. т. н. С. М. Маслобоева (секретарь),
к. т. н. Т. Н. Васильева (секретарь)

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 2

III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН

«ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Часть 2

Научное издание

Технический редактор: В. Ю. Жиганов
Редактор Е. Н. Еремеева

Подписано к печати 27.02.2018. Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 106.72. Заказ № 7. Тираж 500 экз.
Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14
www.naukaprint.ru

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14,
ФИЦ Кольский научный центр РАН
Тел.: (81555) 79393, 79380, факс: (81555) 76425
E-mail: admin@admksc.apatity.ru, http://www.kolasc.net.ru

© Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 2018
© ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

		Стр.
Губанов А. И.	Иридаты – материалы с новыми экзотическими свойствами……..	33
Иванец А. И.	Функциональные микро- и наноструктурированные материалы на основе природных силикатов и карбонатов: получение, свойства, применение……	35
Иванова Е. В., Орехова К. Н.,. Кравец В. А, Трофимов А. Н., Попова Т. Б., Заморянская М. В.	Катодолюминесценция оксидных материалов, активированных редкоземельными ионами……	40
Касиков А. Г.	Исследования Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН в области жидкостной экстракции применительно к переработке медно-никелевого сырья……	45
Князян Н. Б.	Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики….	48
Кузнецов В. Г., Курбанов Т. А., Прокофьев А. В.	Плазмохимический синтез функциональных углеродных композитных материалов на основе вакуумно-дугового разряда……	53
Маслобоев В. А., Макаров Д. В., Светлов А. В., Фокина Н. В., Янишевская Е. С., Горячев А. А	Проблемы и перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах……	58
Мелконян Р. Г.	Комплексная переработка аморфных горных пород на стекольное сырье «каназит» и ряд силикатных материалов……..	64
Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О.	Новые сорбционные материалы в процессах извлечения ценных компонентов из растворов и очистки сточных вод……..	67
Мухин В. М.	Производство активных углей как важное направление развития углехимии и их роль в будущем……..	71
Нечаев А. В., Поляков Е. Г.	Состояние и перспективы рециклинга редкоземельных элементов…..	75
Николаев А. И.	Исследования Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН в интересах устойчивого развития химических производств в Арктической зоне России……	80
Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Макарова О. В.	Роль пороговых эффектов в формировании структуры и свойств сильно легированных кристаллов ниобата лития……	84
Папынов Е. К., Шичалин О. О., Тананаев И. Г., Авраменко В. А., Сергиенко В. И.	Возможности технологии искрового плазменного спекания для синтеза функциональных керамик практического назначения……	90

Печенюк С. И., Домонов Д. П., Гостева А. Н., Семушина Ю. П., Кузьмич Л. Ф. — Термическое разложение катионных, анионных и двойных комплексных соединений 3d-металлов…….. 94

Ребров Е. В., Гао П. — Синтез одномерных изолированных микротрубок на основе Ni–Zn-ферритов для практических приложений с использованием индукционного нагрева……... 100

Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И. — Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах…… 104

Шевченко В. Я. — Топологические формы будущего структурной химии новых веществ и материалов…… 109

СЕКЦИЯ 1. ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ПЕРЕРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ануфриева С. И, Лихникевич Е. Г. — Технологические проблемы комплексной переработки руд Томторского рудного поля…… 115

Ануфриева С. И., Быховский Л. З., Лихникевич Е. Г., Пермякова Н. А. — Природные и техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия…… 118

Артеменков А. Г., Быченя Ю. Г., Герасимова Л. Г., Николаев А. И. — Сернокислотное разложение перовскита в присутствии добавок, повышающих устойчивость титана (IV) в жидкой фазе…… 121

Архипова Ю. А., Краденых И. А. — Инвестиционная привлекательность освоения техногенных месторождений золота …….. 125

Баранцева С. Е., Позняк А. И., Сергиевич О. А. — Особенности и пути рационального использования минеральных ресурсов Республики Беларусь при получении силикатных материалов…… 128

Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М. В., Николаев А. И. — Инновационные разработки — основа для решения проблемы комплексного использования минерального сырья…… 133

Гусев В. Ю., Чеканова Л. Г., Байгачёва Е. В., Манылова К. О., Гоголишвили В. О. — Гетероциклические и ароматические азосоединения — новые собиратели для сульфидных руд…… 137

Дрогобужская С. В., Новиков А. И., Баянова Т. Б. — Комплексное изучение руд, пород и продуктов технологической переработки методом масс-спектрометрии…….. 142

Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Ситник П. В., Медков М. А. — Комплексная переработка лопаритового концентрата по фторидной технологии…… 145

Крюков В. Г., Коневцов Л. А — Новый подход к проблеме переработки минерального сырья Дальнего Востока России…….. 150

Локшин Э. П. — Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья…… 154

Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. — Разделение редкоземельных элементов и тория при сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата…….. 159

Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. — Новый метод обесфторивания фторсодержащего редкоземельного сырья …… 165

Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р — О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата…….. 170

Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р — Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии……. 175

Молчанов В. П., Медков М. А., Достовалов В. А., Молчанова Н. Н. — Создание основ извлечения полезных компонентов (благородных и редкоземельных металлов, особо чистого грфита и наноалмазов) из высокоуглеродистых пород методами гидрометаллургии и плазмохимии…… 180

Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г., Отрубянников Ф. И. — Технологические особенности пирохлор-монацит-гётитовых руд и выбор технологии их переработки…….. 184

Сагарунян С. А., Арустамян А. Г., Агамян Э. С., Назарян Э. М., Сагарунян А. С. — Исследование процессов комплексной переработки серпентинитов ... 187

Смирнов А. А., Икконен П. В., Кознов А. В., Соколов В. Д. — Радиационная оценка продуктов обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения…… 191

Хохуля М. С., Герасимова Л. Г., Николаев А. И. — Новые технологические решения подготовки и переработки перовскита…… 196

Цукерман В. А. — Создание и реализация инновационных технологий для предприятий Арктики: проблемы и возможности…… 200

Щелокова Е. А., Копкова Е. К., Громов П. Б. — Получение диоксида титана при сернокислотном разложении механически активированного ильменитового концентрата……. 203

СЕКЦИЯ 2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Арешина Н. С., Касиков А. Г. — Сорбция благородных металлов и халькогенов из растворов выщелачивания пыли от обжига сульфидного никелевого концентрата …… 208

Акиншин Д. В., Парамонова Н. Д., Россохина Л. А., Вартанян М. А., Яровая О. В. — Реологические свойства концентрированных водных суспензий на основе оксида алюминия…… 212

Афонин М. А., Нечаев А. В., Сибилев А. С., Смирнов А. В. — База данных и математическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов и иттрия в системе HCl — NaCl — H_2O — моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты…….. 215

Баграмян В. В., Саргсян А. А., Князян Н. Б., Герасимова Л. Г., Леонелли К.	Получение титаносиликата микроволновым методом……..	219
Беликов М. Л., Локшин Э. П.	Взаимодействия во фторидно-сульфатных растворах……..	223
Белова Е. В., Скворцов И. В., Борисова Н. Е., Павлов Ю. С.	Продукты радиационного разложения экстракционной системы на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в разбавителе FS–13……...	226
Белова Е. В., Скворцов И. В., Дживанова З. В., Никитина Ю. В.	Влияние предварительного облучения на динамику газовыделения при термоокислении экстрагента на основе диамида дикарбоновой кислоты во фторированных сульфонах……	230
Беляев Е. С., Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А.	Изучение сорбционного извлечения меди рядом хелатообразующих ионитов из сульфатных растворов повышенной кислотности, содержащих железо (III)……	233
Богданова Е. А., Скачкова О. В., Скачков В. М., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А.	Получение упрочненного гидроксиапатита как перспективного материала для биомедицины……	237
Валеев С. М.-А., Гусев П. Т., Левченкова О. Н., Лещинская А. Г., Орлов В. М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В.	Технология порошка циркония: проблемы и решения……	242
Валиев Р. И., Овчинников Г. А., Тухватшин В. С., Талипов Р. Ф.	Влияние добавок углеродных нанотрубок на избирательность образования 4,4-диметилдиоксана-1,3 по реакции Принса с участием *трет*-бутанола……	247
Ваулина В. Н., Чеканова Л. Г., Радушев А. В., Харитонова А. В.	Гидразиды кислот VERSATIC как экстрагенты меди (II) из кислых сред……..	251
Волчек К. М., Басова И. А., Смирнов К. В., Арнатский С. Е., Максименко М. А., Ершов С. Д.	Реализация технологии фракционной кристаллизации сульфата и хлорида натрия (компании «EVATHERM», Швейцария) из сточных вод производства никелевого рафинирования АО «Кольская горно-металлургическая компания»……	256
Голубев А. В., Малинина Е. А., Бузанов Г. А., Быков А. Ю., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т.	$CoL_nB_{10}H_{10}$ (L = N_2H_4, n = 2–3; L = DMF, n = 6) в синтезе композитных металлов, содержащих фазы системы Co–B……..	260
Дживанова З. В., Белова Е. В.	Применение разбавителя ИЗОПАР-М в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива……..	262

Дьякова Л. В., Кшуманева Е. С., Касиков А. Г.	Экстракционное извлечение серебра из хлоридных растворов……..	265
Жилина Е. М., Красиков С. А., Агафонов С. Н., Жидовинова С. В., Русских А. С., Осинкина Т. В.	Выделение тугоплавких редких металлов из отходов жаропрочных никелевых сплавов……..	269
Жуков С. В., Шестаков С. В., Смирнов А. В., Нечаев А. В.	Извлечение ниобия при гидрометаллургической переработке ниобий-титановых концентратов из фторидных систем с получением оксида .	271
Касиков А. Г., Багрова Е. Г., Петрова А. М., Щелокова Е. А.	Экстракция серной кислоты из маточного раствора ЗФ «ГМК “НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ”» ……..	275
Китикова Н. В., Иванец А. И., Шашкова И. Л., Радкевич А. В., Шемет Л. В., Зарубо А. М.	Фосфатные сорбенты на основе доломита для извлечения радионуклидов кобальта и стронция из модельных растворов морской воды……	279
Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю.	Исследование получения порошков сплава Mo–W при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния……	285
Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М.	Восстановление сложных оксидов вольфрама и молибдена парами магния и кальция……..	289
Коротков В. Г., Ворончук С. И., Яковлева Н. А., Кузьмич Ю. В.	Изучение литья сплава Cr_5Si_3, исследование физико-химических свойств слитка……..	294
Коротков В. Г., Ворончук С. И., Яковлева Н. А., Кузьмич Ю. В.	Резистивный сплав системы Si — Cr — Ni для мишеней магнетронного распыления……	298
Костюк А. Ю., Жуков С. В., Смирнов А. В., Сибилев А. С.	Очистка продуктивных растворов, содержащих редкоземельные металлы, от примесных элементов экстракционным способом…….	302
Котомин С. В., Шабеко А. Д., Френкин Э. И., Коротченко А. Ю., Тверской М. В., Хилков Д. Э.	Реологические свойства МИМ-фидстоков……	305
Крыжанов М. В., Орлов В. М.	Восстановление оксидных соединений тантала и ниобия магнием в режиме горения……	310
Кузьмич Ю. В., Герасимова Л. Г.	Влияние мелющей среды на ход фазовой трансформации анатаза в рутил……	315

Кшуманева Е. С., Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Волчек К. М., Нерадовский Ю. Н.	Поведение серебра при гидрохлоридном выщелачивании пыли никелевого производства на основе оксида никеля……	319
Мудрук Н .В., Коровина Ю. В., Николаев А. И., Сафонова Л. А.	Экстракция редкоземельных элементов из растворов азотнокислотного вскрытия перовскита……	323
Муждабаева М. А., Копкова Е. К., Громов П. Б., Серба Н. В.	Фторидно-сернокислотное разложение висмутотанталита минеральными кислотами……..	327
Немцев А. С., Сибилев А. С., Смирнов А. В., Нечаев А. В., Шестаков С. В.	Особенности извлечения скандия из гидролизных стоков титанового производства……	332
Нерадовский Ю. Н., Гришин Н. Н., Ракитина Е. Ю., Касиков А. Г.	Минералогический анализ химических превращений при восстановлении железа из титаномагнетита……	336
Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Макарова Т. И.	Синтез сложных оксидов молибдена……..	340
Петрова А. М., Касиков А. Г.	Исследование кинетики экстракции палладия экстрагентом оксимного типа……..	345
Седнева Т. А., Иваненко В. И., Беликов М. Л.	Электромембранная утилизация технологических растворов с получением кондиционных кислот и щелочей……..	349
Седнева Т. А., Тареева О. А., Локшин Э. П.	Электромембранная рекуперация фосфорной кислоты из отработанных растворов……..	352
Смирнов А. В., Нечаев А. В., Шестаков С. В., Сибилев А. С.	Экстракционное разделение ниобия и тантала при переработке колумбито-танталитовых концентратов различного состава……	357
Соловьев А. В.	Автоматическое управление низкочастотными колебаниями в массообменных колонных аппаратах……..	361
Соловьев А. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В., Кондратенко Т. В.	Исследования по экстракционному извлечению циркония из растворов сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата……	366
Фатов А. С., Лихникевич Е. Г.	Гидрохимическая технология переработки хвостов обогащения Ярославского ГОКа — реального источника литиевой продукции……..	371
Шайдулина А. А., Кондрашева Н. К., Георгиева Э. Ю., Ершова Н. А.	Синтез порошкообразного цеолита типа LTA с использованием кремнещелочного алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата……	374
Широкая А. А., Дрогобужская С. В.	Сорбционное извлечение платиновых металлов волокнистыми сорбентами ФИБАН А–5 и ФИБАН АК–22 из растворов сложного состава……	377

Щукина Е. С., Кузьмич Ю. В., Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Самбуров Г. О. — Нетрадиционные приемы в технологии получения титансодержащих функциональных материалов……... 380

СЕКЦИЯ 3. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Архипов П. А., Холкина А. С., Зайков Ю. П. — Анодные процессы на жидкометаллическом электроде из сплавов свинца…… 386

Бушуев А. Н., Елькин О. В., Толстобров И. В., Козулин Д. А., Кондратьев Д. А. — Получение сплава-покрытия никель–неодим в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия…… 389

Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. — Состав внешнесферных катионов и стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидном расплаве…… 393

Долматов В. С., Кузнецов С. А. — Электрохимический синтез покрытий карбидов тугоплавких металлов на различных подложках и изучение их свойств…… 399

Дубровский А. Р., Окунев М. А., Макарова О. В., Махаев Е. А., Кузнецов С. А. — Электролитические сверхпроводящие покрытия ниобия для криогироскопа……... 403

Катаев А. А., Ткачева О. Ю., Редькин А. А., Архипов П. А., Зайков Ю. П. — Физико-химические свойства образцов настыли и гарнисажа действующих алюминиевых электролизеров…….. 406

Кременецкий В. Г., Кузнецов С. А. — Точная форма зависимости стандартной свободной энергии электродной реакции от перенапряжения…… 412

Кротов В. Е. — Электролитический синтез и состав катодных осадков UO_2 — ThO_2…. 414

Кубикова Б., Млинарикова Ж., Бока М., Симурда М., Миксикова Е., Нетриова З., Маскова И., Гурисова В. — Сравнение фазового равновесия и объемных свойств выбранных фторидных расплавненных систем на основе лантаноидов…… 417

Никитина Е. В., Казаковцева Н. А., Никоненко Е. А., Молодых А. С., Филатов Е. С. — Исследование деградационных процессов керамики на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия……..... 421

Попова А. В., Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. — Исследование влияния сильно поляризующих катионов бария и кальция на поведение редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах…… 425

Потапов А. М., Каримов К. Р., Шишкин В. Ю., Зайков Ю. П. — Взаимодействие UN + $CdCL_2$ в среде расплавленной эвтектики LiCl–KCl. Эксперимент и термодинамическое моделирование…….. 431

Руденко А. В., Ткачева О. Ю. — Растворимость оксидов переходных металлов в расплаве калиевого криолита…… 434

Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Васильева М. С., Медков М. А. — Применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования функциональных многокомпонентных покрытий на металлах и сплавах…….. 439

Скачков В. М., Яценко С. П., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А. — Получение лигатур Al–Sc, AL–Y, AL–Zr, Al–HF в расплаве солей и последующее их обогащение…… 443

Смоленский В. В., Новоселова А. В., Бове А. Л., Докутович В. Н., Мушников П. Н., Карфидов Э. А. — Термодинамика тройных сплавов и коэффициент разделения U / Nd в расплавленной системе Me(Ga–In) / 3LiCl–2KCl…….. 448

Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. — Анодирование алюминида титана……... 451

Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. — Влияние хлоридов щелочноземельных металлов на кинетику переноса электрона редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в хлоридных расплавах….. 455

Стулов Ю. В., Кременецкий В. Г., Кузнецов С. А. — Исследование взаимодействий в модельной системе $M^{2+}\cdot[Ti(3)F_6]^{3-}$ + 12MCl_2 квантовохимическими методами…… 459

Толстобров И. В., Елькин О. В., Бушуев А. Н., Кондратьев Д. А., Козулин Д. А. — Восстановление ионов иттербия на никелевой подложке в расплаве NaCl–KCl……... 462

Шевырев Н. А., Скачков В. М., Пасечник Л. А., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А. — Твердые композиционные сплавы на основе галлия. Механические и термические свойства…… 468

Филатов Е. С., Чернов Я. Б., Никитина Е. В., Казаковцева Н. А. — Высокотемпературный синтез гексаборида кальция в расплавленных солях…….. 471

Холкина А. С., Архипов П. А., Зайков Ю. П. — Коэффициенты очистки при электролизе сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве…… 476

Яковлева Н. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Шульга А. М., Чупахина Е. А., Васильев С. Г. — Электрохимическое анодирование спеченных порошков металлов и сплавов…… 479

СЕКЦИЯ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Абдуллаев С. Д., Козлов А. А., Аксенов А. С., Иванов А. В. — Создание функциональных метаматериалов из полимерных нано- и микросфер для фотоники и радиофотоники…… 485

Аксенова С. В., Иваненко В. И., Локшин Э. П., Касиков А. Г.	Электродные материалы на основе двойных фосфатов переходных металлов для литий-ионных аккумуляторов……	489
Алёшина Л. А., Кадетова А. В., Сидорова О. В.	Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития…..	493
Алешина Л. А., Сидорова О. В., Струневская А. Л.	Полнопрофильный анализ рентгенограммы наноразмерного оксида алюминия, полученного гидролизом…….	498
Алёшина Л. А., Кадетова А. В.	Влияние концентрации цинка в расплаве на структурные характеристики ниобата лития……..	502
Аулов В. Ф., Рожков Ю. Н., Ишков А. В., Кривочуров Н. Т., Иванайский В. В., Новиков В. С., Коневцов Л. А.	Экспериментальные исследования износостойкости образцов из стали 65Г и с покрытием скоростным ТВЧ-борированием…….	507
Барабанова Е. В., Малышкина О. В., Самсонова П. С., Воробьева Я. В.	Полимерные композитные пленки с сегнетоэлектрическим наполнителем……	511
Бегларян А. А., Меликян С. А., Терзян А. М., Овсепян Т. А., Исаакян А. Р., Зулумян Н. О.	Образование силикатов стронция из их гидратированных форм……...	514
Бегларян А. А., Меликян С. А., Терзян А. М., Казанчян А. М., Исаакян А. Р., Зулумян Н. О.	Образование силикатов бария на основе силикагеля, полученного из серпентинов……	518
Владимирова С. В., Аксенова С. В., Иваненко Д. В., Палатников М. Н., Иваненко В. И.	Получение порошков сложных оксидов переходных металлов в водных средах с использованием неорганических прекурсоров……	522
Грищенко Д. Н., Медков М. А.	Инъекционные рентгеноконтрастные кальций-фосфатные цементы для восстановления костной ткани……	526
Бездетнова А. Е., Шашмурин Ю. Г., Франц А. С., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.	Влияние легирующей добавки йодида кадмия на сенсорные свойства тонких пленок PbS к диоксиду азота……	531
Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П.	Электропроводность фотокаталитически активных нанокомпозитов на основе диоксида титана……..	534
Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П.	Фотокаталитически активные в видимом свете нанокомпозиты на основе диоксида титана ……	538
Бирюкова И. В., Ефремов И. Н., Палатников М. Н.	Особенности выращивания методом Чохральского номинально чистых и сильно легированных монокристаллов ниобата лития…….	541

Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Исследование тонких особенностей структуры кристаллов $LiNbO_3$: ZnO(0,04÷4,68 мол. % ZnO) по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей……	547
Бугаева А. Ю., Лоухина И. В., Дудкин Б. Н., Белый В. А.	Влияние стабилизирующих добавок и армирующих волокон на термические превращения композиционного материала на основе диоксида циркония, полученного золь-гель способом……..	551
Бузанов Г. А., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т.	Гидридная интеркаляция лития и магния в синтезе сверхстехиометрических шпинелей системы Li — Mg — Mn — O…….	555
Вальцифер В. А., Шамсутдинов А. Ш., Вальцифер И. В., Старостин А. С.	Функциональный наполнитель на основе гидрофобизированного оксида кремния для улучшения реологических свойств порошковой композиции……	557
Вартанян М. А., Макаров Н. А., Мараракин М. Д., Назаров Е. Е., Есин Э. А.	Получение спекающих добавок эвтектического состава для керамики на основе карбида кремния золь-гель методом……	562
Васильев С. В., Свиридова Е. А., Мика Т. М., Ткач В. И.	Формирование нанокомпозитной структуры в аморфном магнитно-мягком сплаве $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ в процессе термической обработки……	565
Вершинин Д. И., Макаров Н. А.	Низкотемпературная керамика в системе Li_2O — ZnO — TiO_2……	570
Воскресенский В. М., Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Особенности кластеризации ниобата лития различного состава……..	575
Годнева М. М., Борозновская Н. Н.	Комплексные соединения элементов подгруппы титана с калием……	580
Горелик Е. В., Екимова Т. А.	Рентгенографическое исследование дефектной структуры кристаллов ниобата лития, легированных магнием……	584
Громов О. Г., Тихомирова Е. Л., Савельев Ю. А., Беляевский А. Т.	Влияние микроволнового сжигания на свойства варисторных порошков и высоковольтных керамик……	588
Дабижа О. Н., Патеюк Т. П.	Разработка и исследование наноструктурных материалов на основе клиноптилолитсодержащих пород, модифицированных ионными солями……..	593
Елизарова И. Р., Маслобоева С. М.	Оптимизация рабочих параметров лазерной абляции при использовании метода масс-спектрометрии с лазерной абляцией……..	598
Елизарова И.Р., Маслобоева С. М.	Анализ состава и гомогенности легированных порошковых проб на основе ниобия……	602
Еремкин В. В., Смотраков В. Г.	Пьезокерамика ЦТС с пониженной температурой спекания……	607
Ефремов В. В., Щербина О. Б., Маслобоева С. М., Иваненко Д. В., Палатников М. Н.	Исследования структуры и свойств керамики ниобата лития, полученной из шихты различной дисперсности……..	612

Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Макарова О. В., Палатников М. Н.	Получение и фоторефрактивные свойства сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$: Zn, выращенных из расплава конгруэнтного состава……	618
Завьялов А. П., Зобов К. В.	Проблема определения дисперсного состава частиц в наножидкости….	623
Зубарев Я. Ю., Нагаенко А. В., Шилкина Л. А., Глазунова Е. В., Андрюшина И. Н., Резниченко Л. А.	Особенности свойств сверхвысокотемпературных материалов, синтезированных с использованием механоактивирующих процедур….	625
Иваненко В. И., Владимирова С. В., Локшин Э. П., Куншина Г. Б., Беляевский А. Т.	Синтез и электрохимические свойства анодного материала на основе титаната лития……..	631
Иванов В. И., Гордиенко П. С., Коневцов Л. А.	О влиянии энергетических параметров искровых разрядов на дисперсность структуры поверхностного слоя металлического материала ……..	636
Иванов В. И., Костюков А. Ю., Гитлевич А. Е., Коневцов Л. А., Величко С. А.	Основы универсальности и эффективности электроискрового легирования и перспективы его развития…….	641
Калинкин А. М., Усольцев А. В., Калинкина Е. В., Неведомский В. Н.	Применение механоактивации для синтеза нанокристаллического $La_2Zr_2O_7$……..	646
Кораблева Е. А., Майзик М. А., Харитонов Д. В.	Керамические материалы и изделия на основе ZrO_2 для различного применения в металлургической промышленности……..	651
Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Расковалов А. А.	Изучение методов синтеза и электрохимических характеристик литийпроводящего твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$…….	654
Лоухина И. В., Бугаева А. Ю., Рочева Т. К., Назарова Л. Ю., Дудкин Б. Н., Белых Д. В.	Модификация силиката магния Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфином…….	659
Луговская Л. А., Осауленко Р. Н., Семин Д. Е.	Ближний порядок в металлических стеклах на основе FeCoPB…….	664
Макаров Н. А., Антонов Д. А., Ткаленко Д. М., Савельев Е. С.	Химия и технология материалов с регулируемой структурой и заданными свойствами на основе оксидов алюминия и циркония……	668
Мануковская Д. В.	Статистическое выделение слоев фотоиндуцированного рассеяния света, возбужденного в кристаллах $LiNbO_3$: Zn……..	673
Манукян Г. Г., Кумкумаджян Е. В., Гаспарян Л. А., Матевосян А. Б., Князян Н. Б.	Изучение процесса кристаллизации стекол и свойства ситаллов на основе цинкалюмоборатных фторсодержащих систем……...	677

Малиненко В. П., Спирин О. В.	Спектры возбуждения аморфных оксидов тантала и ниобия ……	681
Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н.	Технологические подходы к получению шихты ниобата лития двойного легирования для выращивания кристаллов $LiNbO_3$: Mg, Zn ……..	685
Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Рыжук Н. Л.	Новый способ получения ионообменных титансодержащих функциональных материалов……..	689
Новиков А. И., Дрогобужская С. В.	Исследование функциональных материалов методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором ……	694
Осауленко Р. Н., Яковлев О. А., Орлов В. М.	Исследование структуры продуктов аммонолиза мезопористых магниетермических порошков тантала……..	699
Печенюк С. И., Домонов Д. П.	Продукты термолиза комплексных соединений как катализаторы разложения перхлората аммония……...	704
Прокопович П. Ф., Кириллова Е. С.	Перспективы использования целлюлозной матрицы в качестве твердого полимерного электролита для фото- и электрохромных устройств	707
Пронин А. С., Семенов С. А., Терешко И. Г., Волчкова Е. В., Джардималиева Г. И.	Синтез и термические превращения ненасыщенных монокарбоксилатов железа (III) как прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов……	712
Прохорова Т. Ю., Орлов В. М.	Возможности снижения тока утечки танталовых конденсаторов ……..	717
Родимов О. И., Киселев М. М., Сетракова Е. С., Вартанян М. А.	Безвисмутовая варисторная керамика на основе оксида цинка…….	721
Рюмин М. А., Никифорова Г. Е., Хорошилов А. В., Гавричев К. С.	Исследование фазообразования в системе $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$	725
Сенина М. О., Лемешев Д. О., Педченко М. С., Попова Н. А., Лукин Е. С.	Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели с добавкой оксида бора……	729
Скорикова Н. С., Фофанов А. Д., Крупянский Д. С.	Построение и анализ моделей структуры металлосиликатных композитов……	733
Стеблевская Н. И., Белобелецкая М. В., Медков М. А.	Синтез и люминесцентные свойства нанокомпозитов на основе оксидов ниобия, тантала и редкоземельных элементов……..	738
Тарасенко Т. Н., Линник А. И., Вальков В. И., Бурховецкий В. В., Кравченко З. Ф., Каменев В. И., Мазур А. С.	Особенности микроструктуры и магнитных свойств твердых растворов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ при слабом легировании висмутом (x = 0,025–0,1)……	743
Теплякова Н. А., Габаин А. А., Яничев А. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Фотоиндуцированное и комбинационное рассеяние света в кристаллах $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg……	748

Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н.А., Яничев А. А., Палатников М. Н. — Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов $LiNbO_3$: B…… 753

Титов С. В., Шилкина Л. А., Вербенко И.А., Алёшин В. А., Шевцова С. И., Хасбулатов С. В., Резниченко Л. А. — Разномасштабные структурные изменения в керамиках феррита висмута при их модифицировании редкоземельными элементами……. 758

Тихомирова Е. Л., Савельев Ю. А., Громов О. Г. — Синтез нанопорошков оксида цинка, легированного галлием, индием, алюминием…… 764

Фазлитдинова А. Г., Тюменцев В. А. — Влияние предварительной термообработки на структурные преобразования материала полиакрилонитрильной нити……... 767

Феоктистов А. В., Попова Н. А. — Материалы из прекурсоров твёрдых растворов бора в карбиде кремния, полученные методом искрового плазменного спекания …… 772

Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Моторнова М. С., Макаров Н. А. — Исследование образования «коллоидного компонента» в процессе приготовления шликера на основе кварцевого стекла…… 774

Царевская О. О., Вартанян М. А., Анохин А. А. — Сверхтвердые композиты. Зависимость физико-механических свойств от выбранного химического состава…….. 779

Чуппина С. В., Ларина М. В. — Синтез и свойства керамического хромфосфатного пигмента для пигментирования органосиликатных покрытий…….. 783

Щербина О. Б., Маслобоева С. М., Ефремов В. В., Кузнецов В. Я., Палатников М. Н. — Сравнительное исследование структуры и свойств керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, синтезированной жидкофазным методом из растворов различного генезиса……... 788

Щербина О. Б., Алешина Л. А., Ефремов В. В., Палатников М. Н., Пасичный В. В. — Структура и свойства керамических твердых растворов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$, подвергнутых гиперзакалке…… 792

СЕКЦИЯ 5. ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Агапова Л. Я., Абишева З. С., Килибаева С. К., Яхияева Ж. Е., Алтенова А. Н., Рузахунова Г. С. — Получение никель-кобальтового концентрата из отходов жаропрочных никелевых сплавов…….. 798

Бастрыгина С. В., Конохов Р. В., Заверткин А. С. — Разработка жаростойких бетонов на основе талько-хлоритовых сланцев…… 803

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. — Огнеупоры из форстеритового концентрата Ковдорского горнообогатительного комбината…… 808

Белогурова Т. П., Нерадовский Ю. Н., Миханошина И. А.	Влияние высокоэнергетического воздействия на свойства угольного топлива и золоотходов от его сжигания……	814
Бибанаева С. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Сабирзянов Н. А., Лебедева Э. М., Корюков В. Н.	Физико-химические основы довыщелачивания красных шламов глиноземного производства……..	818
Денисова Ю. Л., Светлов А. В.	Хвосты обогащения медно-никелевых руд АО «Кольская ГМК» и возможные пути использования……	821
Гургенян Н. В., Хачанова И. Б.	Влияние свойств породы на удельную поверхность вспученного заполнителя и изделий на его основе……	824
Гуревич Б. И., Калинкин А. М., Калинкина Е. В., Тюкавкина В. В.	Композиционное механоактивированное вяжущее на основе двуводного гипса……..	828
Калинкин А. М., Кумар Санжай, Гуревич Б. И., Алекс Т. К., Калинкина Е. В., Нат С. К., Тюкавкина В. В., Кумар Ракеш	Влияние атмосферы механоактивации шлаков цветной металлургии на их гидратацию ……	832
Калинкина Е. В., Гуревич Б. И., Калинкин А. М., Тюкавкина В. В., Серова Е. С.	Механоактивированные композиции на основе портландцемента и минеральных добавок ……	837
Кишибаев К. К., Нечипуренко С. В., Токпаев Р. Р., Атчабарова А. А., Умирбекова Ж. Т., Тасибеков Х. С., Ефремов С. А., Ахметова К. Ш.	Переработка отходов углерод-минерального и растительного сырья Республики Казахстан для процессов извлечения золота ……..	842
Корнейков Р. И., Кесарев К. А., Жаров Н. В., Иваненко В. И.	Очистка промышленных стоков от катионов тяжелых металлов и мышьяка……..	847
Кременецкая И. П., Иванова Т. К., Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Бегларян А. А.	Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения……..	852
Лащук В. В.,.	Классификация вскрышных пород Мончегорской группы месторождений минералов платиновой группы как сырья для производства строительных материалов……..	856
Леоненко Н. А.	Лазерная обработка техногенных дисперсных минеральных сред и формирование упорядоченных структур золота……..	862

Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Пожиленко В. И., Сандимиров С. С., Горбачева Т. Т., Дрогобужская С. В., Иванов С. В.	Химический состав подземных вод Апатитско-Кировского района…….	867
Мелконян Р. Г., Манакова Н. К., Суворова О. В., Макаров Д. В.	Вспененные стекловидные материалы из горных пород и техногенного сырья……..	873
Пак А. А., Сухорукова Р. Н.	Автофреттаж в технологии газобетонных изделий ……	877
Пак А. А., Сухорукова Р. Н.	Особенности традиционной технологии газобетонных изделий: преимущества и недостатки……..	881
Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Скачков В. М., Суриков В. Т., Яценко С. П.	Отходы глиноземного производства — перспективное сырье для черной и цветной металлургии……	884
Попов Р. Ю., Дятлова Е. М., Сергиевич О. А., Погребенков В. М.	Влияние модифицирующих огнеупорных и высокопрочных добавок на физико-технические характеристики муллито-кордиеритовой керамики…….	889
Суворова О. В., Манакова Н. К.	Влияние технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов ……	894
Тюкавкина В. В., Брыляков Ю. Е., Гуревич Б. И.	Строительная известь на основе карбонатного концентрата……..	897
Федосеева В. И., Иванова М. И., Кременецкая И. П.	Адсорбционное сродство вермикулита и термообработанного вермикулита к метиленовой сини……	901
Харитонова Г. Н., Иванова Л. В.	Государственное управление использованием отходов горнопромышленного производства: новый этап и инструменты……..	905
Шубабко О. Э., Владимирова Д. Д., Овсянникова Г. Е., Мин Хейн Хтет, Вартанян М. А.	Преимущества использования керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов……..	911

1/2018 (9)
Published since December 2010

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252
UDC 54
ISSN 2307-5252

Russian Academy of Sciences
transactions
Kola Science Centre

Editor-in-Chief — S. V. Krivovichev,
Corr. Member of the RAS, Prof.

Deputy Editors-in-Chief:
V. A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering)

Editorial Council:
G. G. Matishov, Acad. of the RAS,
N. N.Melnikov, Acad. of the RAS,
V. K. Zhirov, Cor. Member of the RAS,
A. N. Nikolaev, Cor. Member of the RAS,
F. D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
V. P. Petrov, Dr. Sc. (Geology and Mineralogy),
V. A. Putilov, Dr. Sc. (Engineering),
E. D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),
A. N. Vinogradov, PhD (Geology and Mineralogy) — Executive Secretary

Editorial board:
S. A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Editor-in-Chief),
P. B. Gromov, PhD (Deputy Editor-in-Chief),
S. M. Masloboeva, PhD (Secretary),
T. N. Vasileva, PhD (Secretary)

CHEMISTRY AND MATERIALS

series 2

The Third All-Russian Conference with International Participation Dedicated to the 60th Anniversary of the ICT the KSC the RAS

"RESEARCH AND DEVELOPMENT IN CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FUNCTIONAL MATERIALS"

Part 2

14, Fersman str., Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia
Tel. (81555) 79380. Fax: (81555) 76425
E-mail: admin@admksc.apatity.ru, http://www.kolasc.net.ru

© «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences"; Science Centre of Russian Academy of Sciences», 2018
© Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 2018

CONTENTS

PLENARY REPORTS

		Page
Gubanov A. I.	Iridates are the materials with new exotic properties……	33
Ivanets A. I.	Functional micro- and nanostructured materials based on natural silicates and carbonates: preparation, properties, application……	35
Ivanova E. V., Orekhova K. N., Kravets V. A., Trofimov A. N., Popova T. B., Zamoryanskaya M. V.	Cathodoluminescence of oxide materials activated by rare earth ions…….	40
Kasikov A. G.	The research of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” in the field of solvent extraction applied to the processing of copper-nickel raw materials	45
Knyazyan N. B.	Effect of the precrystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics……	48
Kuznetsov V. G., Kurbanov T. A., Prokofyev A. V.	Plasma-chemical synthesis of functional carbon-composite materials on the basis of vacuum-arc discharge……	53
Masloboev V. A., Makarov D. V., Svetlov A. V., Fokina N. V., Yanishevskaya E. S., Goryachev A. A.	Problems and perspectives of hydrometallurgical processing methods for poor sulfide ores and raw materials in the northern regions……..	58
Melkonyan R. G.	Complex processing of amorphous rocks for glass raw "kanazite" and silicate materials…….....	64
Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O.	New sorption materials in the processes of extracting valuable components from solutions and wastewater treatment……..	67
Mukhin V. M.	Production of active carbons as an important direction of development of coal chemistry and their role in future ……	71
Nechaev A. V., Polyakov E. G.	The current state and prospects of rare earths recycling……	75
Nikolaev A. I.	Studies of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the federal Research Centre “Kola Science Centre of The Russian Academy of Sciences” for the sustainable development of chemical industry in the Russian Arctic…….	80
Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Birukova I. V., Makarova O. V.	The influence of threshold effects on forming of structure and properties of strongly doped lithium niobate crystals……	84
Papynov E. K., Shichalin O. O., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Sergienko V. I.	Spark plasma sintering capabilities for synthesis of functional ceramics for practical application……..	90

Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N., Semushina Yu. P., Kuz'mich L. Ph.	Thermal decomposition of cationic, anionic and double complex compounds of 3d metals …….....	94
Rebrov E. V., Gao P.	Synthesis of one dimensional isolated Ni–Zn ferrite microtubes for induction heating applications……	100
Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I.	Percularities of thermodynamic description of systems based on hafnia and rare earth oxides at high temperatures……	104
Shevchenko V. Ya.	Topological forms of future of structural chemistry of new substances and materials……...	109

SESSION 1. OUTLOOKS FOR THE DEVELOPMENT AND PROCESSING OF COMPLEX RESOURCES IN MANUFACTURE OF FUNCTIONAL MATERIALS

Anufrieva S. I., Likhnikeevich E. G.	Technological problems of complex processing of Tomtor ore field ores	115
Anufrieva S. I., Bykhovskiy L. Z., Likhnikeevich E. G., Permyakova N. A.	Natural and technogenic sources of receiving functional materials on the basis of rare-earth metals and scandium……..	118
Artemenkov A. G., Bychenya Y. G., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I.	Sulfuric acid decomposition of perovskite in the presence of additives increasing the stability of titanium (IV) in the liquid phase…….	121
Arkhipova Yu. A., Kradenykh I. A.	Investment attractiveness of development of technogenic gold deposits	125
Barantseva S. E., Poznyak A. I., Sergievich O. A.	Features and ways of rational use of mineral resources of the Republic of Belarus in obtaining silicate materials……	128
Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Nikolaev A. I.	The innovative developments are the basis for solving the problem of integrated use of mineral raw materials……	133
Gusev V. Yu., Chekanova L. G., Baygacheva E. V., Manylova K. O., Gogolishvili V. O.	Heterocyclic and aromatic azocompounds are the new collectors for sulphidic ores……..	137
Drogobuzhskaya S.V., Novikov A. I., Bayanova T. B.	Comprehensive study of ores, rocks and products of technological processing by mass spectrometry……..	142
Krysenko G. F., Epov D. G., Sitnik P. V., Medkov M. A.	Complex processing of loparite concentrate by fluoride technology…….	145
Kryukov V. G., Konevtsov L. A.	The new approach to the problem of processing of mineral raw materials of the Far East of Russia……..	150
Lokshin E. P.	Sorption conversion is a perspective method of processing of rare earth raw materials ……..	154

Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R.	Separation of rare-earth elements and thorium by sorption conversion of rare-earth phosphate concentrate……..	159
Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R.	A novel technique for fluorine separation from rare-earth raw materials	165
Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R.	On rare elements losses during acidic treatment of eudialyte concentrated product……	170
Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R.	Processing of apatite concentrate by sorption conversion…….	175
Molchanov V. P., Medkov M. A., Dostovalov V. A., Molchanova N. N.	The foundations of extraction of valuable components (precious and rare earth metals, high purity graphite and nanodiamonds) of high-carbon rocks of the methods of hydrometallurgical and plasma chemistry ……	180
Permyakova N. A., Likhnikeevich E. G., Otrubyannikov F. I.	Technological features of pyrochlore-monazite-goethite ores and choice of processing technology ……..	184
Saharunyan S. A., Arustamyan A. G., Agamyan E. S., Nazaryan E. M., Saharunyan A. S.	Investigation of serpentinite complex processing……	187
Smirnov A. A., Ikkonen P. V., Koznov A. V., Sokolov V. D.	Radiological assessment of the processing products of rare metal ore (Zashikhinsk ore deposit)……..	191
Khokhulya M. S., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I.	New technological solutions for preparing and processing perovskite….	196
Tsukerman V. A.	Creation and implementation of innovation technlogies for enterprises of the Arctic: challenges and potentialities……	200
Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B.	Production of titanium dioxide in sulphuric acid decomposition of mechanically activated ilmenite concentrate……	203

SESSION 2. METALLURGICAL AND HYDROMETALLURGICAL PROCESSES IN PRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS

Areshina N. S., Kasikov A. G.	Sorption of noble metals and chalkogenes from leaching solutions of the sulphide nickel concentrate roasting dust ……..	208
Akinshin D. V., Paramonova N. D., Rossokhina L. A., Vartanyan M. A., Yarovaya O. V.	Rheological behaviour of alumina concentrated water dispersions……	212
Afonin A. A., Nechaev A. V., Sibilev A. S., Smirnov A. V.	Data base and the REE and yttrium extraction mathematical model in HCl — NaCl — H_2O — 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester system…….....….	215

Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Knyazyan N.B., Gerasimova L.G., Leonelli C.	Synthesis of titaniumsilicate by microwave method……..	219
Belikov M. L., Lokshin E. P.	Interactions in fluoride-sulfate solutions……	223
Belova E. V., Skvortsov S. V., Borisova N. E., Pavlov J. S.	Products of radiation decomposition of extraction system based on diamides of heterocyclic dicarbonic acids in dilutor FS–13……..	226
Belova E. V., Skvortsov S. V., Dzhivanova Z. V., Nikitina J. V.	The influence of preliminary irradiation on dynamics of gas situation at thermo-decomposition of extracent on basis of dicarbonic acid diamide in fluorinated sulphones……	230
Belyaev E. S., Blokhin A. A., Murashkin Yu. V., Mikhaylenko M. A.	Investigation of sorptive recovery of copper by several chelating resins from sulfate solutions with increased acidity and bearing iron (III)……	233
Bogdanova E. A., Skachkova O. V., Skachkov V. M., Pasechnik L. A., Sabirzyanov N. A.	Production of hardened hydroxyapatite as a perspective material for biomedicine……..	237
Valeev S. M.-A., Gusev P. T., Levchenkova O. N., Leschinskaya A. G., Orlov V. M., Fedorova L. A., Yaroshenko V. V.	Zirconium powder technology: problems and solutions……	242
Valiev R. I., Ovchinnikov G. A., Tukhvatshin V. S., Talipov R. F.	Influence of additives of carbon nanotubes on selectivity of formation of 4,4-dimethyldioxane-1,3 on the Prince reaction with the involvement of the *t*-butanol……	247
Vaulina V. N., Chekanova L. G., Radushev A. V., Haritonova A. V.	VERSATIC acid hydrazides as copper (II) extraction agents from acid solutions……..	251
Volchek K. M., Basova I. A., Smirnov K. V., Arnatsky S. E., Maksimenko M. A., Ershov S. D.	Introduction of fractional crystallization technology (company ''EVATHERM'', Switzerland) of sodium sulphate and sodium chloride from Kola Mining Metallurgic Company waste solution of nickel refining……..	256
Golubev A. V., Malinina E. A., Buzanov G. A., Bykov A. Yu., Zhizhin K. Yu., Kuztetsov N. T.	$CoL_nB_{10}H_{10}$ (L = N_2H_4, n = 2–3; L = DMF, n = 6) in the synthesis of composite materials containing Co-B system phases……	260
Dzhivanova Z. V., Belova E. V.	Application of ISOPAR–M diluent in extraction technology of spent nuclear fuel reprocessing……	262

Dyakova L. V., Kshumaneva E. S., Kasikov A. G.	Solvent extraction of silver from chloride solutions……	265
Zhilina E. M., Krasikov S. A., Agafonov S. N., Zhidovinova S. V., Russkih A. S., Osinkina T. V.	Selection of refractory rare metals from waste of heat-resistant nickel alloys……	269
Zhukov S. V, Nechaev A. V, Shestakov S. V, Smirnov A. V.	Extraction of niobium in hydrometallurgical processing of niobium-titanium concentrates from fluoride systems to produce niobium oxide……..	271
Kasikov A. G., Bagrova E. G., Petrova A. M., Shchelokova E. A.	Sulfuric acid recovery by SX from mother liquor of Norilsk Nickel MMC……	271
Kitikova N. V., Ivanets A. I., Shashkova I. L., Radkevich A. V., Shemet L. V., Zarubo A. M.	Phosphate sorbents based on dolomite for cobalt and strontium radionuclids removal from modeling seawater solutions……..	279
Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu.	Investigation of the obtaining of Mo–W alloy from complex oxides by magnesium vapours reduction……	285
Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M.	Reduction of tungsten and molybdenum complex oxides by magnesium and calcium vapours……...	289
Korotkov V. G., Voronchyk S. I., Yakovleva N. A., Kuzmich Y. V.	Study of Cr_5Si_3 alloy casting and the physicochemical properties of the ingot	294
Korotkov V. G., Voronchyk S. I., Yakovleva N. A., Kuzmich Y. V.	The resistive sistem alloy Si — Cr — Ni for the targets of magnetron sputtering……	298
Kostyuk A. Yu., Zhukov S. V, Smirnov A. V, Sibilev A. S.	Purification of productive solutions containing rare-earth metals from impurity elements by extraction method…….	302
Kotomin S. V., Shabeko A. F., Frenkin E. I., Korotchenko A. Yu., Tverskoi M. V., Hilkov D. E.	Rheology of PIM-feedstocks ……	305
Kryzhanov M. V., Orlov V. M.	Reduction of oxides compounds of tantalum and niobium by magnesium in the combustion mode……	310
Kuzmich Yu. V., Gerasimova L. G.	Grinding medium effect on transformation of anatase to rutil……..	315

Kshumaneva E. S., Kasikov A. G., Dyakova L. V., Volchek K. M., Neradovsky Y. N.	Silver behavior features in hydrochloride leaching of materials of copper-nickel production based on nickel oxide……	319
Mudruk N. V., Korovina Yu. V., Nikolaev A. I., Safonova L. A.	Extraction of rare-earth elements from the solutions after perovskite concentrate decomposition by nitric acid……	323
Muzhdabaeva M. A., Kopkova E. K., Serba N. V., Gromov P. B.	Fluoride-sulfuric acid decomposition of bismuth tanthalite by mineral acids	327
Nemtsev A. S., Sibilev A. S., Smirnov A. V., Nechaev A. V., Shestakov S. V.	Features of extraction of scandium from the hydrolysic waste of titanium production……	332
Neradovsky Yu. N., Grishin N. N., Rakitina E. Yu., Kasikov A. G.	Mineralogical analysis of chemical transformations at renewal of iron from titanomagnetite……	336
Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Makarova T. I.	Synthesis of complex oxides of molybdenum……	340
Petrova A. M., Kasikov A. G.	Kinetic study of palladium solvent extraction with hydroxyoxime type extractant……	345
Sedneva T. A., Ivanenko V. I., Belikov M. L.	Electromembrane recycling of technological solutions with reception of standard acids and alkalis……	349
Sedneva T. A., Tareyeva O. A., Lokshin E. P.	Electromembrane extraction of phosphoric acid from the fulfilled solutions	352
Smirnov A. V., Nechaev A. V., Shestakov S. V., Sibilev A. S.	Extraction separation of niobium and tantalum while processing columbite-tantalite concentrates of different compositions……	357
Soloviev A. V.	Automatic control of low-frequency oscillations in mass-exchange columns	361
Soloviev A. V., Matveev V. A., Mayorov D. V., Kondratenko T. V.	Investigations on the extraction of zirconium from solvents of sulfuric acid of evdialite concentration……..	366
Fatov A. S., Likhnikeevich E. G.	Hydrochemical processing technology of enrichment of tails of Yaroslavsky Mining Plant which are the real source of lithium products……..	371
Shajdulina A. A., Kondrasheva N. K., Georgieva E. Y., Ershova N. A.	Synthesis of LTA-type zeolite powder using the silicon-aluminate solution of nepheline concentrate processing…….	374
Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.	Sorption extraction of platinum group metals by fibrous sorbents FIBAN A–5 and FIBAN AK–22 from solutions of complex composition……	377
Shchukina E. S., Kuzmich Yu. V., Kiselev Yu. G., Gerasimova L. G., Maslova M. V., Samburov G. O.	Non-traditional method in the technology of obtaining titanium-containing functional materials……	380

SESSION 3. SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS IN MOLTEN SALTS

Arkhipov P. A., Kholkina A. S., Zaikov Y. P.	Anode processes on liquid metal electrode from lead alloys……..	386
Bushuyev A. N., Yel'kin O. V., Tolstobrov I. V., Kozulin D. A., Kondrat'yev D. A.	Obtaining an alloy-coating nickel–neodim in the equimol melt of sodium and potassium chlorides…….	389
Vetrova D. A., Kuznetsov S. A.	The composition of outer-sphere cations and the standard rate constants of charge transfer for the redox couple Nb (V) / Nb (IV) in chloride-fluoride melt	393
Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A.	Electrochemical synthesis of coatings of refractory metal carbides on different substrates and study of their properties……	399
Dubrovskii A. R., Okunev M. A., Makarova O. V., Makhaev E. A., Kuznetsov S. A.	Niobium electrolytic superconducting coatings for cryogyroscope…….	403
Kataev A. A., Tkacheva O. Yu., Redkin A. A., Arkhipov P. A., Zaikov Yu. P.	Physical and chemical properties of accretion and side ledge samples of active aluminum electrolyzers…….....	406
Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A.	The exact dependence for standard free energy of electrode reaction on overvoltage……	412
Krotov V. E.	Electrolytic syntesis and cathode UO_2 – ThO_2 deposits composition……	414
Kubíková B., Mlynáriková J., Boča M., Šimurda M., Mikšíková E., Netriová Z., Macková I., Gurišová V.	Comparison of phase equilibrium and volume properties of selected fluoride molten systems based on lanthanides……	417
Nikitina E. V., Kazakovtseva N. A., Nikonenko E. A., Molodih A. S., Filatov E. S.	Research of degradation processes of ceramics on the basis of magnesium oxide, aluminum oxide and silicon nitride in the melting of chlorides of lithium and potassium ……	421
Popova A. V., Vetrova D. A., Kuznetsov S. A.	Investigation of influence of strongly polarizing cations of barium and calcium on the behavior of Nb (V) / Nb (IV) redox couple in chloride-fluoride melts……	425
Potapov A. M., Karimov K. R., Shishkin V. Yu., Zaykov Yu. P.	UN + $CdCl_2$ interaction in molten LiCl–KCl eutectic. Experiment and thermodynamic simulation……	431
Rudenko A. V., Tkacheva O. Yu.	Solubility of transition metal oxides in molten potassium cryolite ……	434
Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A.	Application of plasma-electrolytic oxidation for formation of functional multicomponent coatings on metals and alloys	439

Skachkov V. M., Yatsenko S. P., Pasechnik L. A., Sabirzyanov N. A.	The production of alloys Al–Sc, Al–Y, Al–Zr, Al–Hf in molten salts and their enrichment ……..	443
Smolenski V. V., Novoselova A. V., Bovet A. L., Dokutovich V. N., Mushnikov P. N., Karfidov E. A.	Thermodynamics of triple alloys and the separation factor of U / Nd in fused Me(Ga–In) / 3LiCl — 2KCl system……..	448
Stepanova K. V., Iakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson H.	Anodization of titanium aluminide…….	451
Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A.	Influence of alkaline earth metal chlorides on charge transfer kinetic of the Cr (III) / Cr (II) redox couple in alkali chloride melts……..	455
Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A.	Investigation of the interactions in model system $M^{2+}\cdot[Ti(3)F_6]^{3-}$ + 12MCl_2 by quantumchemical methods……...	459
Tolstobrov I. V., El`kin O. V., Bushuev A. N., Kondrat'yev D. A., Kozulin D. A.	Recovery of ytterbium ions on a nickel substrate in a NaCl–KCl melt……	462
Shevyrev N. A., Skachkov V. M., Pasechnik L. A., Yatsenko S. P., Sabirzyanov N. A.	Solid composite alloys based on gallium. Mechanical and thermal properties…….	468
Filatov E. S., Chernov Ya. B., Nikitina E. V., Kazakovtseva N. A.	High-temperature synthesis of calcium hexaboride in soluble salts……	471
Kholkina A. S., Arkhipov P. A., Zaikov Y. P.	Purification coefficients during electrolysis of lead alloys with antimony and bismuth in chloride melt…….	476
Iakovleva N. M, Stepanova K. V., Kokatev A. N., Shulga A. M., Chupakhina E. A., Vasilyev S. G.	Electrochemical anodizing of metals and alloys sintered powders	479

SESSION 4. RESEARCH INTO SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF FUNCTIONAL MICRO- AND NANO-STRUCTURED MATERIALS

Abdullaev S. D., Kozlov A. A., Aksenov A. S., Ivanov A. V.	Development of functional metamaterials from polymeric nano- and microspheres for photonics and radio photonics……..	485
Aksenova S. V., Ivanenko V. I., Lokshin E. P., Kasikov A. G.	Electrode materials based on double phosphates of transition metals for litium-ion batteries	489

Aleshina L. A., Kadetova A. V., Sidorova O. V.	The structural characteristics of doped lithium niobate crystals……	493
Aleshina L. A., Sidorova O. V., Strunevskaya A. L.	Full-profile analysis of X-Ray pattern of nano-dimensional aluminum oxide obtained by hydrolysis……..	498
Aleshina L. A., Kadetova A. V.	The effect of zinc concentration in the melt on the structural characteristics of lithium niobate…….	502
Aulov V. F., Rozhkov Y. N., Ishkov A. V., Krivotulov N. T., Iwanicki V. V., Novikov V. S., Konevtsov L. A.	Experimental study of wear resistance of samples from steel 65G and samples coated with high-speed high-frequency current boriding…….	507
Barabanova E. V., Malyshkina O. V., Samsonova P. S., Vorob'eva Ya. V.	The polymer composite films with ferroelectric excipient…….	511
Beglaryan H. A., Melikyan S. A., Terzyan A. M., Hovsepyan T. H., Isahakyan A. R., Zulumyan N. H.	The formation of strontium silicates from their hydrated forms……..	514
Beglaryan H. A., Melikyan S. A., Terzyan A. M., Kazanchyan A. M., Isahakyan A. R., Zulumyan N. H.	Barium silicates formation based on silicagel produced from serpentines…	518
Vladimirova S. V., Aksenova S. V., Ivanenko D. V., Palatnikov M. N., Ivanenko V. I.	The production of powders of complex oxides of transition metals in aqueous media using inorganic precursors……...	522
Grishchenko D. N., Medkov M. A.	Injectable radiopaque calcium-phosphate cements for bone tissue repair	526
Bezdetnova A. E., Shashmurin Yu. G., Franz A. S., Markov V. F., Maskayeva L. N.	The influence of alloying additive of cadmium iodidum on sensory properties of PbS thin films to nitrogen dioxide…….	531
Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P.	Electrical conductivity of photocatalytically active nanocomposites based on titanium dioxide…….	534
Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P.	Photocatalytically active nanocomposites on the basis of titanium dioxide in visible light……...	538
Biryukova I. V., Efremov I. N., Palatnikov M. N.	Peculiarities of growing nominally pure and heavily doped lithium niobate single crystals by the Czochralski method…….	541

Bobreva L. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Investigation of the fine features of the structure of $LiNbO_3$: ZnO(0,04÷4,68 mol. % ZnO) by IR absorption spectra in the valence vibration range of hydrogen bonds……..	547
Bugaeva A. Yu., Loukhina I. V., Dudkin B. N., Beliy V. A.	Influence of stabilizing additives and armirating fibers on thermal transformations of composite material based on zirconium dioxide obtained by sol–gel method…….	551
Buzanov G. A., Zhizhin K. Yu., Kuznetsov N. T.	Hydride intercalation of lithium and magnesium in the synthesis of overstoichiometric spinels of the Li — Mg — Mn — O system……..	555
Valtsifer V. A., Shamsutdinov A. Sh., Valtsifer I. V., Starostin A. S.	Functional filler based on hydrophobized silica to improve rheological properties of powder composition……	557
Vartanyan M. A., Makarov N. A., Mararakin M. D., Nazarov E. E., Esin E. A.	Obtaining of eutectic sintering additives for ceramics based on silicon carbide by sol–gel process……	562
Vasiliev S. V., Svyrydova K. A., Mika T. M., Tkatch V. I.	Formation of the nanocomposite structure in the amorphous $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ soft magnetic alloy under the heat treatment ……	565
Vershinin D. I., Makarov N. A.	Low temperature ceramics in the system Li_2O — ZnO — TiO_2……..	570
Voskresensky V. M., Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Features of clustering of lithium niobate of different composition……..	575
Godneva M. M., Boroznovskaya N. N.	Complex compounds of titanium subgroup elements with potassium…….	580
Gorelik E. V., Ekimova T. A.	The defect structure of lithium niobate crystals dopped with magnesium studied by X-RAY diffraction ……	584
Gromov O. G., Tikhomirova E. L., Saveliev Yu. A., Belyaevsky A. T.	Influence of microwave burning on the properties of varistor powders and high-voltage ceramics……	588
Dabizha O. N., Pateyuk T. P.	Development and investigation of nanostructural materials based on clinoptilolite-containing rocks modified by ionic salts……	593
Elizarova I. R., Masloboeva S. M.	Optimization of operational parameters of ICP-MS laser ablation…….	598
Elizarova I. R., Masloboeva S. M.	Analysis of compound and homogeneity of doped powder samples based on niobium……..	602
Eremkin V. V., Smotrako V. G.	The PZT piezoceramics with the lowered sintering temperature……	607
Efremov V. V., Shcherbina O. B., Masloboeva S. M., Ivanenko D. V., Palatnikov M. N.	Investigations of structure and properties of lithium niobate ceramics received from the shield of various dispersity……..	612

Efremov I. N., Biryukova I. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N.	Production and photorefractive properties of highly doped $LiNbO_3$: Zn crystals grown from the melt of congruent composition…….	618
Zavjalov A. P., Zobov K. V.	The problem of determination of the particles disperse composition in nanoliquid……..	623
Zubarev J. Y., Nagaenko A. V., Shilkina L. A., Glazunova E. V., Andryushina I. N., Reznichenko L. A.	Features of the properties of superhigh-temperature materials synthesized with the use of mechanoactive procedures……	625
Ivanenko V. I., Vladimirova S. V., Lokshin E. P., Kunshina G. B., Beliaevskii A. T.	Synthesis and electrochemical properties of anode material based on lithium titanate …….	631
Ivanov V. I., Gordienko P. S., Konevtsov L. A.	On the influence of the energy parameters of spark discharges on the dispersion of the structure of the surface layer of metallic material …	636
Ivanov V. I., Kostyukov A. Yu., Gitlevich A. E., Konevtsov L. A., Velichko S. A.	The bases of the universality and efficiency of the ESA method and prospects for its development……..	641
Kalinkin A. M., Usoltsev A. V., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N.	Using of mechanical activation for synthesis of nanocrystalline $La_2Zr_2O_7$	646
Korableva E. A., Mayzik M. A., Haritonov D. V.	Ceramic materials and products based on ZrO_2 for metallurgical industry	651
Kunshina G. B., Bocharova I. V., Raskovalov A. A.	Study of synthesis methods and electrochemical characteristics of lithium-conducting $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ solid electrolyte……..	654
Loukhina I. V., Bugaeva A. Yu., Rocheva T. K., Nazarova L. Yu., Dudkin B. N., Belykh D. V.	Modification of magnesium silicate with Zn-tetra(*mezo*-phenyl) porphine ….	659
Lugovskaya L. A., Osaulenko R. N., Semin D. E.	Short-range order in metallic glasses on the basis of FeCoPB……	664
Makarov N. A., Antonov D. A., Tkalenko D. M., Savelev E. S.	Chemistry and technology of materials with controlled structure and assigned properties based on aluminum and zirconium oxides……..	668
Manukovskaya D. V.	Statistical separation of photoinduced light scattering layers excited in $LiNbO_3$: Zn crystals	673

Manukyan G. G., Kumkumajyan E. V., Gasparyan L. A., Matevosyan A. B., Knyazyan N. B.	The study of the process of crystallization of glasses and the properties of glass-ceramics based on zinc-aluminum boron fluorine-containing systems……	677
Malinenko V. P., Spirin O. V.	Excitation spectra of amorhous tantalum and niobium oxides……..	681
Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N.	Technical approaches to obtaining of lithium niobate double doped charge for growth of $LiNbO_3$: Mg, Zn crystals	685
Maslova M. V., Gerasimova L. G., Ryzhuk N. L.	A new method of preparation of titanium-containing ion-exchanger…….	689
Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.	Investigation of functional materials by mass-spectrometry method with laser samper……..	694
Osaulenko R. N., Yakovlev O. A., Orlov V. M.	Investigation of the structure of products of ammonolysis of mesoporic magnesiothermic tantalum powders……..	699
Pechenyuk S. I., Domonov D. P.	Thermolysis products of complex compounds as catalyst of ammonium perchlorate decomposition ……..	704
Prokopovich P. F., Kirillova E. S.	Perspectives of using cellulose matrix as a solid-state polymer electrolyte for photo- and electrochromic devices……	707
Pronin A. S., Semenov S. A., Tereshko I. G., Volchkova E. V., Dzhardimalieva G. I.	Synthesis and thermal transformations of unsaturated iron (III) monocarboxylates as the precursors of metal-polymeric nanocomposites ...	712
Prokhorova T. Yu., Orlov V. M.	Possibilities of reducing the leakage current of tantalum capacitors…….	717
Rodimov O. I., Kiselev M. M., Setrakova E. S., Vartanyan M. A.	Non-bismuth varistor ceramics based on zinc oxide……	721
Ryumin M. A., Nikiforova G. E., Khoroshilov A. V., Gavrichev K. S.	Study of phase formation in the $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ system…….	725
Senina M. O., Lemeshev D. O., Pedchenko M. S., Popova N. A., Lukin E. S.	Ceramics based on aluminum magnesium spinel with boron oxide additive ….	729
Skorikova N. S., Fofanov A. D., Krupyanskiy D. S.	Design and analysis of metal-silicate composites structure models …….	733
Steblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V., Medkov M. A.	Nanocomposites based on niobium, tantalum, and rare-earth elements: low-temperature synthesis and properties……	738

Tarasenko T. N., Linnik A. I., Valkov V. I., Burkhovetskii V. V., Kravchenko Z. F., Kamenev V. I., Mazur A. S.	Features of microstructure and magnetic properties of $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ solid solutions with weak bismuth alloying (x = 0,025–0,1)……..	743
Teplyakova N. A., Gabain A. A., Yanichev A. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Photoinduced and raman scattering in $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg crystals ..	748
Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Palatnikov M. N.	Optical uniformity and concentration rearrangement in structure of $LiNbO_3$: B crystals……	753
Titov S. V., Shilkina L. A., Verbenko I. A., Aleshin V. A., Shevtsova S. I., Khasbulatov S. V., Reznichenko L. A.	Changes in different scales in the structure of ceramics of bismuth ferrite during their modification by rare-earth elements……..	758
Tikhomirova E. L., Saveliev Yu. A., Gromov O. G.	Synthesis of nanopowders of zinc oxide doped with gallium, indium and alumina	764
Fazlitdinova A. G., Tyumentsev V. A.	The influence of pretreatment on structural transformations of polyacrylonitrile fiber……..	767
Feoktistov A. V., Popova N. A.	Materials from precursors of boron solid solutions in silicon carbide obtained by spark plasma sintering method……..	772
Kharitonov D. V., Anashkina A. A., Motornova M. S., Makarov N. A.	Research of "colloidal component" formation in the course of quartz glass slip preparation ……..	774
Tsarevskaya O. O., Vartanyan M. A., Anokhin A. A.	Superhard composites. Dependence of physico-mechanical properties on selected chemical composition……	779
Chuppina S. V., Larina M. V.	Synthesis and properties of ceramic chromium phosphate pigment for pigmentation of organosilicate coatings……	783
Shcherbina O. B., Masloboeva S. M., Efremov V. V., Kuznetsov V. Y., Palatnikov M. N.	Comparative research of structure and properties of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics synthesized by liquid-phase method from solutions of different genesis……	788
Shcherbina O. B., Aleshina L. A., Efremov V. V., Palatnikov M. N., Pasichnyj V. V.	Structure and properties of ceramic solid solutions $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ after hyper-hardening……	792

SESSION 5. TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS. RECOVERY OF MINERAL PROCESSING WASTES. ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF NEW PROCESSES

Agapova L. Ya., Abisheva Z. S., Kilibayeva S. K., Yakhiyaeva Zh. E., Altenova A. N., Ruzakhunova G. S.	Obtaining nickel-cobalt concentrate from wastes of heat-resistant nickel alloys……	798
Bastrygina S. V., Konokhov R. V., Zavertkin A. S.	Development of heat-resistant concretes on the basis of the talc-chlorite shales……	803
Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V.	Refractories from the foresterite concentrate of the Kovdorsky Mining and Processing Factory……	808
Belogurova T. P., Neradovsky Y. N., Mikhanoshina I. A.	Influence of high-energy impact on properties of coal fuel and ash waste of its burning……	814
Bibanaeva S. A., Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Sabirzyanov N. A., Lebedeva E. M., Koryukov V. N.	Physico-chemical fundamentals of leaching of red mud of aluminous production……	818
Denisova Yu. L., Svetlov A. V.	Copper-nickel ore dressing tailings of Kolskaya MMC, JSC and possible using ways……..	821
Gurgenyan N. V., Khachanova I. B.	Influence of the rock properties on the specific surface of the expanded filler and materials on its basis……	824
Gurevich B. I., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V.	Blended mechanically activated binding material based on calcium sulfate dehydrate……	828
Kalinkin A. M., Sanjay K., Gurevich B. I., Alex T. C., Kalinkina E. V., Nath S. K., Tyukavkina V. V., Rakesh K.	Influence of atmosphere of mechanical activation of non-ferrous metallurgy slags on their hydration	832
Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M., Tyukavkina V. V., Serova E. S.	Mechanically activated blends based on Portland cement and mineral additives……..	837
Kishibayev K. K., Nechipurenko S. V., Tokpayev R. R., Atchabarova A. A., Umirbekova Zh. T., Tassibekov Kh. S., Efremov S. A., Akhmetova K. Sh.	Recycling carbon-mineral and vegetable raw materials waste of Kazakhstan for the process of gold extraction……..	842

Korneikov R. I., Kesarev K. A., Zharov N. V., Ivanenko V. I.	Industrial wastewater treatment from the cations of heavy metals and arsenic……..	847
Kremenetskaya I. P., Ivanova T. K., Zulumyan N. H., Isahakyan A. R., Beglaryan H. A.	A study of the thertmal decomposition of chrysotile from Khalilovskoe deposit……..	852
Lashchuk V. V.,	Classification of the devices of the Monchegorsk platinum group minerals as raw materials for the production of construction materials……..	856
Leonenko N. A.	Laser processing of technogenic dispersed mineral media and formation of ordered gold structures…….	862
Mazuchina S. I., Masloboev V. A., Pozhilenko V. I., Sandimirov S. S., Gorbaveva T. T., Drogobuzhskay S. V., Ivanov S. V.	The chemical composition of groundwater of Apatity-Kirovsk Region……	867
Melkonyan R. G., Manakova N. K., Suvorova O. V., Makarov D. V.	Spanished glass materials from mineral rocks and technogenic raw materials……..	873
Pak A. A., Sukhorukova R. N.	Autofrettage in the technology of aerated concrete products……	877
Pak A. A., Sukhorukova R. N.	Features of the traditional technology of concrete products: advantages and disadvantages……	881
Pasechnik L. A., Medyankina I. S., Skachkov V. M., Surikov V. T., Yatsenko S. P.	Waste of alumina production is a promising resource for ferrous and nonferrous metallurgy	884
Popov R. Yu., Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Pogrebenkov V. M.	Influence of modifiing refractory and high-strength additives on physical and technical characteristics of mullite-cordierite ceramics……	889
Suvorova O. V., Manakova N. K.	Influence of technological regimes on properties and structure of foam silicates…….	894
Tyukavkina V. V., Brylyakov Yu. E., Gurevich B. I.	Building lime on the basis of carbonate concentrate……	897
Fedoseeva V. I., Ivanova M. I., Kremenetskaya I. P.	Adsorption affinity of the vermiculite and thermomodulated vermiculite to methylene blue	901
Kharitonova G. N., Ivanova L. V.	State management of mining production wastes: the new stage and tools ……	905
Shubabko O. E., Vladimirova D. D., Ovsyannikova G. E., Min Hein Htet, Vartanyan M. A.	Advantages of using ceramic matrixes for the immobilization of radioactive waste……..	911

СЕКЦИЯ 4

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.485-489
УДК 543.4 : 535.421

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МИКРОСФЕР ДЛЯ ФОТОНИКИ И РАДИОФОТОНИКИ

С. Д. Абдуллаев[1], А. А. Козлов[1], А. С. Аксенов[1], А. В. Иванов[2,3]

[1] Институт тонкой химической технологии Московского технологического университета (МИРЭА), г. Москва, Россия
[2] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[3] ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

Аннотация

Рассмотрено формирование структурированных материалов из полистирольных нано- и микросфер с периодической упаковкой. Разработаны принципы получения заданных структур. Предложенные функциональные материалы, построенные по принципу 3D-фотонных кристаллов с изменяющимся периодом упаковки, могут быть использованы как основа сенсорных матриц в химическом анализе (сферы диаметром 150–280 нм) и как малогабаритные антенные устройства в радиофотонике (сферы диаметром 6–200 мкм).

Ключевые слова:

фотонные кристаллы, метаматериалы, сенсоры, химический анализ, фотоника, радиофотоника.

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL METAMATERIALS FROM POLYMERIC NANO- AND MICROSPHERES FOR PHOTONICS AND RADIO PHOTONICS

S. D. Abdullaev[1], A. A. Kozlov[1], A. S. Aksenov[1], A. V. Ivanov[2,3]

[1] Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University (MIREA), Moscow, Russia
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[3] N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

Abstract

The formation of materials from polystyrene nano- and microspheres with a regular structure was considered. The principles of creation of the predefined structures were developed. The proposed functional materials, which were designed according to the principle of 3D-photonic crystals with alterated periodicity of structure, can be used as the basis of sensor arrays for chemical analysis (spheres with particle size 150–280 nm) and as compact antenna devices for radio photonics (spheres with particle size 6–200 microns).

Keywords:

photonic crystals, metamaterials, sensors, chemical analysis, photonics, radio photonics.

Функциональные материалы с заданной регулярной нано- и микроразмерной структурой находят все более широкое применение в областях физики, в электронике, технологии, например, в качестве оптических фокусирующих устройств и «суперпризм», волноводов, запоминающих устройств для компьютеров и т. д. Особый интерес представляют материалы, меняющие периодичность упаковки под внешним воздействием, что приводит к изменению отражения или излучения в определенном диапазоне длин волн в зависимости от размера частиц матрицы. Такие материалы могут быть использованы в качестве оптических сенсорных устройств для химического анализа или в качестве компактных перестраиваемых антенн. Целью настоящей работы является создание инновационных функциональных материалов для перспективных систем фотоники и радиофотоники на новых физических принципах. Материалы, состоящие из наноразмерных сфер, представляют интерес для применения в оптических методах химического анализа; микросферические материалы — для применения в радиолокации [1].

Фотонные кристаллы. Использование фотонных кристаллов (ФК) как структур, имеющих периодический коэффициент преломления, в качестве основы чувствительных датчиков перспективно для развития новых вариантов химического анализа. Фотонные кристаллы представляют собой упорядоченные системы, меняющие свои оптические свойства при отражении «белого света» от их поверхности. Одним из способов формирования ФК является самоорганизация из коллоидных частиц субмикронных размеров (для видимого диапазона 150–280 нм), в частности полимерных микросфер. В этом случае кристалл получается в результате испарения жидкой фазы при нанесении капли суспензии из полимерных микросфер на поверхность подложки. Оптические спектры проходящего и отраженного излучения для ФК имеют ряд максимумов, образующихся в результате дифракции и интерференции света на микросферах, составляющих упаковку ФК. Внутри структуры ФК формируются разрешенные и запрещенные зоны для фотонов с различной энергией. В запрещенной зоне плотность фотонов в материале становится минимальной, что приводит к избирательному отражению света, а в итоге — к батохромному сдвигу спектров зеркального и диффузного отражения ФК. Изменение коэффициента преломления под действием различных аналитов позволяет создавать сенсорные матрицы на основе ФК.

Исследованы упорядоченные структуры наноразмерных частиц, сформированные на различных подложках и покрытые полимерной матрицей. Регулярные структуры получали из полистирольных сфер с диаметрами 170, 230, 250 и 280 нм методом самоорганизации из водной или водно-изопропанольной суспензии [2]. Полученные структуры представляют собой поликристаллы, состоящие из фрагментов упорядоченных частиц, расположенных в узлах гранецентрированной кубической решетки. В качестве подложек использовали стекло, поликарбонат и полиэтилентерефталат. Упаковку полистирольных сфер закрывали матрицей из полидиметилсилоксана толщиной 350–400 мкм. Толщина пленки влияет на скорость отклика датчика за счет изменения времени диффузии аналита к фотонной структуре.

Метод спектроскопии диффузного отражения, как интегральный и экспрессный, предложено использовать для изучения воздействия ароматических неполярных растворителей (бензола, толуола, ксилола) на сенсорную матрицу на основе ФК [3]. Оценена скорость взаимодействия ФК с растворителями и их насыщенными парами в статических условиях. Выявлено закономерное увеличение времени отклика на кристаллах с диаметром сфер 170 и 280 нм на всех типах подложек в ряду неполярных растворителей: бензол, толуол и *о*-ксилол. Так, батохромный сдвиг максимума спектра для сенсорной матрицы происходит за 3–4 мин в случае бензола и за 6–8 мин в случае толуола и *о*-ксилола, для паров это время увеличивается до 30–200 мин. Наибольшую практическую ценность представляют структуры с диаметром сфер 170 нм, так как после взаимодействия с растворителем расположение запрещенной зоны изменяется с 450 до 610 нм, что позволяет задействовать весь диапазон области видимого света (рис. 1). Предположительно, за механизм спектрального сдвига отвечают два фактора: изменение среднего коэффициента преломления периодической структуры и набухание полимерного кристаллического коллоидного массива, приводящие к изменению периода решетки. Показана возможность практического применения сенсоров на основе фотонных кристаллов для селективного определения растворителей по кинетическим характеристикам (так называемая *кинетическая селективность*).

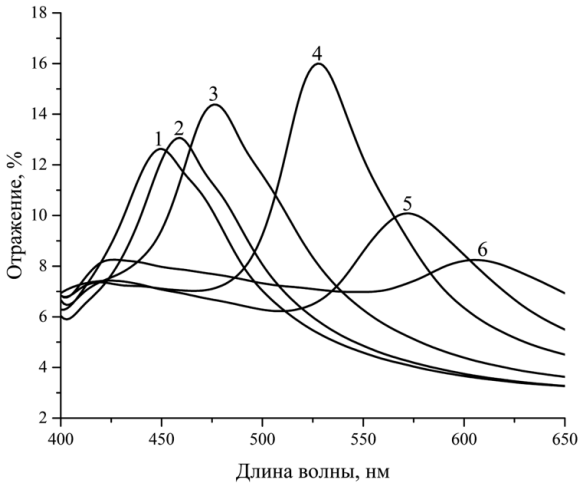


Рис. 1. Максимум спектра диффузного отражения ФК на поликарбонатной подложке: исходный (*1*) и после воздействия насыщенных паров *о*-ксилола в течение 15 (*2*); 30 (*3*); 60 (*4*); 120 (*5*); 240 (*6*) мин

Кратковременное воздействие (до 30–40 мин) неполярных растворителей на сенсорную матрицу полистирольных частиц приводит к значительному увеличению интенсивности отражаемого излучения, наибольшее увеличение наблюдали на подложке из поликарбоната. После более продолжительного воздействия, наряду с батохромным сдвигом запрещенной зоны, наблюдалось уширение максимума отражения. Обсуждены

возможные причины изменения спектральных характеристик фотонной структуры. Процессы, протекающие при этом в полимерном упорядоченном массиве, нуждаются в более детальном исследовании в проточной системе.

Визуально с помощью предложенных сенсорных материалов на основе фотонных кристаллов возможно обнаружить $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль толуола, с помощью спектроскопии диффузного отражения — до $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ моль.

Метаматериалы для радиофотоники. Функциональные материалы из сферических частиц диаметром до 200 мкм, регулярно упакованные в плоский монослой и перенесенные на подложку, формируются аналогично фотоннокристаллическим массивам. Они перспективны для систем радиолокации, использующих новые физические принципы. Подобные материалы, получившие название метаматериалов, лежат в основе создания и применения малогабаритных фазированных антенных решеток (ФАР) с возможностью перестройки частотных характеристик излучения.

Разработка ФАР в различных приложениях радиофотоники является одним из приоритетных направлений радиолокации будущего. Одной из таких возможностей является создание диэлектрических антенн терагерцового диапазона частот на основе упорядоченных упаковок из полимерных микросфер. Подобные структуры можно получить методом самоорганизации на площадках размерами в десятки квадратных сантиметров. Элементной базой таких структур являются полистирольные микросферы различных размеров от 3 до 300 мкм, для которых в качестве сшивающего агента используется дивинилбензол. Такие структуры могут являться аналогами рассмотренных выше фотонных кристаллов, селективно отражающих электромагнитные волны в оптическом (видимом) диапазоне. В этом случае длина волны таких резонансов определяется из условия дифракции Брэгга. Аналогичный принцип работы можно представить и для случая упаковок из микросфер размерами в десятки микрон (6–213 мкм).

В случае отражения широкополосного радиоизлучения от поверхности плотной упакованной структуры из микросфер, образуется волна с высоким коэффициентом отражения и селективной длиной, определяемой зависимостью: $m\lambda = 2d \sin\varphi$, где m — порядок дифракции; λ — длина волны; d — период дифракционной решетки; φ — угол падения и наблюдения отраженной волны. При подаче излучения через индивидуальные волноводы на каждый элемент диэлектрической антенны с определенной задержкой формируется дополнительная разность фаз между соседними элементами излучателей, приводящая к изменению угловых характеристик максимумов отраженного излучения. В предложенных экспериментальных условиях были получены упорядоченные структуры в виде монослоев из полимерных микросфер диаметрами 6, 20, 31, 55, 110 и 213 мкм. С их помощью также проводилось физическое моделирование условий работы фотонных кристаллов оптического (видимого) диапазона излучений (440–630 нм).

Изучение упорядоченных структур из микросфер субмиллимитровых размеров позволило сделать вывод о схожем поведении отраженного излучения радиочастотного диапазона длин волн от поверхности подобных упаковок по сравнению с фотонными кристаллами.

Достоинством радиофотонных антенных решеток является их компактность, механическая прочность и управляемость подложек с нанесенными на них упорядоченными структурами, высокая помехозащищенность и достаточно высокая спектральная селективность отраженного излучения. Использование полимерных материалов позволяет заполнять их различными веществами и менять относительную диэлектрическую проницаемость материала, таким образом, сдвигать резонансные частоты. На рис. 2 показано демонстрационное заполнение материала красителями.

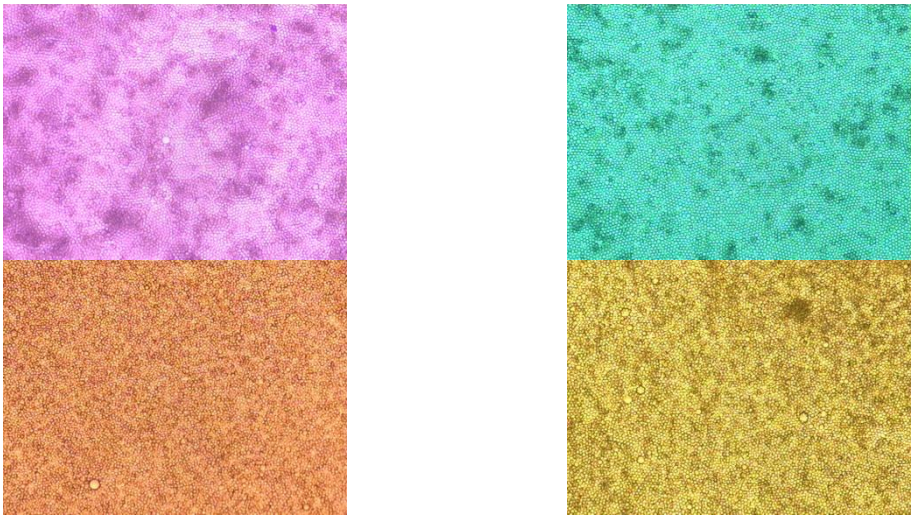


Рис. 2. Заполнение красителями упаковки полимерных микросфер d = 6 мкм

При этом воздействие лазерных импульсов на метаматериалы меняет их фотоконформацию, что, в свою очередь, изменяет относительную диэлектрическую проницаемость и сдвигает селективное отражение

радиоизлучения от поверхности упорядоченного массива (радиофотонного кристалла). Схема работы такой антенны показана на рис. 3.

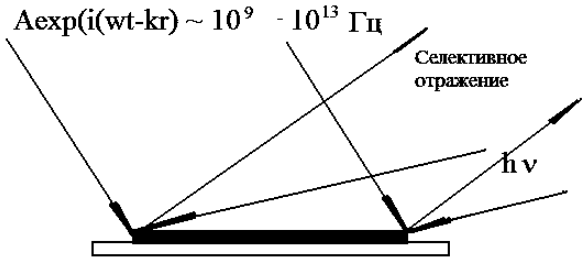


Рис. 3. Создание ФАР с перестраиваемой частотой

Одним из наиболее перспективных направлений исследований является возможность создания перестраиваемой элементарной ячейки упаковки таких радиофотонных кристаллов. Наши предварительные эксперименты показывают принципиальную возможность создания плотных гексагональных упаковок из полимерных сфер субмилимметровых размеров методом самоорганизации и их перестраивания в простые кубические упаковки при изменении условий образования.

Область терагерцового излучения находится между миллиметровыми волнами и инфракрасным диапазоном, в этом диапазоне сближаются радиоэлектроника и фотоника, в основе которых лежат классическая теория электромагнетизма с одной стороны и квантовая механика с другой. Свойства терагерцового излучения делают его интересным как для фундаментальных исследований, так и для практических применений в области физики, астрофизики, химии, медицины и биологии.

Вращательные, колебательные и колебательно-вращательные переходы многих молекул лежат в этом диапазоне частот, что позволяет использовать терагерцовый диапазон для исследования таких переходов; сюда входят методы парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса. Сегодня активно изучается взаимодействие терагерцового излучения с различными веществами, такими как: полимеры, биологические ткани, керамические материалы, сверхпроводники. Кванты терагерцового излучения обладают малой энергией, поэтому это излучение не является опасным для человека, следовательно, оно может применяться в томографии и других диагностических методах. В частности, это излучение является альтернативой рентгеновскому воздействию.

Благодаря высокой проникающей способности терагерцового излучения его можно использовать в целях обеспечения безопасности для обнаружения и распознавания скрытых предметов.

Другим чрезвычайно перспективным применением терагерцового излучения является его использование в астрофизике, в терагерцовых телескопах, которые активно применяются для спектроскопического анализа звезд. Кроме того, волны терагерцовой частоты нашли свое применение в радиолокации и телекоммуникации.

Широкие возможности использования излучений терагерцового диапазона делают актуальным это направление науки и техники, о чем свидетельствуют быстрые темпы его развития. Сюда включается не только исследование и применение самого терагерцового диапазона излучений, но также и разработка новых материалов и устройств, в частности, устройств для пассивной передачи излучения.

Таким образом, упорядоченные структуры из полимерных микросфер, полученные с помощью предложенного в настоящей работе метода быстрого формирования, могут быть использованы в качестве элементов ФАР для терагерцового диапазона излучений. Скорость формирования упорядоченных структур при этом не превышает нескольких секунд.

Литература

1. Получение и свойства упорядоченных структур из полимерных микросфер / С. Д. Абдуллаев и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 3. С. 756–758.
2. Механизм спектральных сдвигов в материалах химических сенсоров на основе фотонных кристаллов / А. А. Козлов и др. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10, № 6. С. 58–63.
3. Спектры отражения органических матриц на основе фотонных кристаллов из полистирольных микросфер диаметром 230 нм / А. В. Иванов и др. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57, № 6. С. 404–409.

Сведения об авторах

Абдуллаев Собир Дилшодович
Институт тонкой химической технологии Московского технологического университета (МИРЭА), г. Москва, Россия
sobirabd@yandex.ru

Козлов Андрей Аркадьевич
кандидат технических наук, Институт тонкой химической технологии Московского технологического университета (МИРЭА), г. Москва, Россия
anar42@yandex.ru
Аксенов Антон Сергеевич
Институт тонкой химической технологии Московского технологического университета (МИРЭА), г. Москва, Россия
aksen_a@mail.ru
Иванов Александр Вадимович
доктор химических наук, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия;
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
sandro-i@yandex.ru

Abdullaev Sobir Dilshodovich
Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University (MIREA), Moscow, Russia
sobirabd@yandex.ru
Kozlov Andrey Arkad'yevich
PhD (Engineering), Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University (MIREA), Moscow, Russia
anar42@yandex.ru
Aksenov Anton Sergeevich
Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University (MIREA), Moscow, Russia
aksen_a@mail.ru
Ivanov Alexander Vadimovich
Dr. Sc. (Chemistry), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia
sandro-i@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.489-493
УДК 54.057 : 661.635.234

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С. В. Аксенова, В. И. Иваненко, Э. П. Локшин, А. Г. Касиков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Разработан способ синтеза монофазных порошков на основе литированных фосфатов переходных металлов состава $LiMe^{II}PO_4$ (Me^{II} = Co, Ni, Mn) и их твердых растворов со структурой оливина в водной среде для использования в качестве высоковольтного катодного материала литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что проводимость материалов на основе синтезированных порошков превышает проводимость перспективного катодного материала на основе $LiFePO_4$.

Ключевые слова:

фосфаты переходных металлов, электродные материалы, синтез.

ELECTRODE MATERIALS BASED ON DOUBLE PHOSPHATES OF TRANSITION METALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

S. V. Aksenova, V. I. Ivanenko, E. P. Lokshin, A. G. Kasikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

There have been developed a method for synthesis of monophase, nano-size crystalline powders of the transition metals with the olivine structure of composition $LiMe^{II}PO_4$ (Me^{II} = Co, Ni, Mn) in aqueous media for use as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries. It was established that the conductivity of materials based on synthesized powders exceeds the conductivity of a promising cathode material based on $LiFePO_4$.

***Keywords*:**

phosphates of transition metals, electrode materials, synthesis.

В ряду различных электрохимических устройств литиевые системы характеризуются наиболее высокой плотностью энергии и представляют особый интерес. Однако развитие современной техники требует создания автономных источников энергии с повышенными рабочими параметрами.

Разрабатываемые аккумуляторы наряду с рядом достоинств по многим параметрам не соответствуют современным требованиям, поскольку существующие промышленные технологии анодных и катодных материалов для источников тока не обеспечивают необходимую мощность, количество рабочих циклов, взрывобезопасность источников энергии и другие требуемые для практического использования характеристики.

С целью повышения емкостных и мощностных характеристик аккумуляторов в последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке новых по составу и структуре электродных материалов и новых методов их синтеза. В качестве перспективных рассматриваются катодные материалы на основе ортофосфатов лития и переходных металлов.

Одним из наиболее освоенных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов является ортофосфат железа и лития состава $LiFePO_4$ со структурой оливина [1]. Однако, несмотря на относительно высокую удельную емкость, стабильность структуры в процессах заряда — разряда, $LiFePO_4$ обладает низкими значениями электронной проводимости и коэффициентами диффузии катионов Li^+, а также относительно невысоким рабочим потенциалом.

С целью разработки методов получения электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрофизическими характеристиками изучены условия синтеза материалов состава $LiMe^{II}PO_4$, а также их твердых растворов, содержащих катионы переходных металлов (Me^{II} — Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) и образующих аналогичную $LiFePO_4$ структуру. Катодные материалы на основе $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ характеризуются сравнимой электрохимической емкостью и более высоким значением удельной энергии [2, 3], поскольку окислительно-восстановительные пары Mn^{3+} / Mn^{2+}, Co^{3+} / Co^{2+} и Ni^{3+} / Ni^{2+} имеют больший окислительно-восстановительный потенциал относительно пары Li / Li^+ по сравнению с потенциалом пары Fe^{3+} / Fe^{2+}.

Для повышения рабочих характеристик электродного материала необходимо использовать порошки высокой степени дисперсности, монофазности и стехиометричности состава продукта. Улучшение этих показателей может быть достигнуто путём разработки методов синтеза, обеспечивающих получение необходимых материалов в виде хорошо закристаллизованных нанодисперсных порошков оптимального гранулометрического состава, а также разработки методов получения твердых растворов или допирования другими компонентами. При этом.

1. Уменьшение размеров частиц при получении материалов в виде порошков заданных узких гранулометрических классов и повышение совершенства их кристаллической структуры способствуют сокращению диффузионного расстояния для литий-ионного транспорта и увеличению площади контакта для переноса электронов между частицами.

2. Получение твердых растворов или легирование гетеровалентными ионами будет способствовать повышению катионной проводимости.

Такие подходы к синтезу электродных материалов позволят устранить анизотропию свойств материала, улучшить их характеристики, создать аккумуляторы с повышенным рабочим напряжением и высокой емкостью.

Формирование материала проводили в водных средах. Это обеспечивало высокую степень гомогенизации компонентов при синтезе порошков двойных фосфатов переходного металла и лития и, как результат, их монофазность и стехиометрию.

В основу разработки общих подходов к направленному синтезу порошков двойных фосфатов переходного металла и лития в водных средах положено изучение формирования аквагидрофосфантых комплексов переходных металлов и реорганизации в них внутренней координационной сферы при проведении процессов катионного замещения.

Аквагидрофосфатные комплексы переходных металлов обладают ионообменными свойствами и способны к катионному замещению. Поэтому они могут рассматриваться как перспективные прекурсоры для синтеза в водных средах гидратированных соединений с заданным соотношением лития, переходного металла и фосфора. В качестве таких прекурсоров для синтеза монофазных наноразмерных порошков двойныъх ортофосфатов состава $LiM^{II}PO_4$ (M^{II} — Co, Ni, Mn) предложено использовать комплексы общего состава $M^{II}HPO_4 \cdot aq$.

Их ионообменные свойства обусловлены сильной поляризацией бидентатного гидрофосфатного лиганда при вхождении его во внутреннюю координационную сферу иона переходного металла. В результате такой поляризации подвижность протона ацидолиганда увеличивается и появляется возможность его замещения на катион металла, например лития, по схеме: $M^{II}HPO_4 \cdot aq + Li^+ \leftrightarrow LiM^{II}PO_4 \cdot aq + H^+$.

Изучение условий образования аквагидрофосфатных прекурсоров в водных средах проводили в присутствии хлоридных и нитратных фоновых электролитов. Выбор фоновых электролитов обусловлен тем, что катионы переходных металлов образуют с хлорид- и нитрат-ионами гораздо менее устойчивые комплексы, чем с фосфат-ионами, и не препятствуют формированию соединения заданного состава. Кроме того, использование нитратных и хлоридных сред оказалось подходящим для предотвращения в процессе синтеза изменения степени окисления центрального иона кобальта (II), никеля (II) или марганца (II).

Изучены концентрационные и температурные условия формирования гидратированных ортофосфатов кобальта (II), никеля (II) и марганца (II). Установлено, что при введении в нитратный раствор, содержащий

катионы кобальта (II), никеля (II) или марганца (II), раствора фосфорной кислоты в соотношении P : Me (II) = 1–8 при 20 °C образуется монофосфатный комплекс состава $M^{II}HPO_4 \cdot aq$. Его выделение из раствора наблюдается при pH среды более 3–4. Нитрат-ионы не препятствуют образованию гидратированных гидрофосфатных комплексов Co (II), Ni (II) и Mn (II) с отношением P : Me (II), равным 1. Нейтрализация кислого нитратного раствора, содержащего катионы Me (II) и фосфат-ионы, до pH = 4 при соотношении P : Me (II) = 1–2 приводит к полному выделению Me (II) в виде гидратированного гидрофосфата состава $Me^{II}HPO_4 \cdot aq$. Дальнейшая обработка литиевым раствором приводит к замещению протона на катион лития с образованием $LiMe^{II}PO_4 \cdot aq$, при термообработке которого кристаллизуются $LiMe^{II}PO_4$. В то же время хлорид-ионы при комплексообразовании с катионами никеля (II) и кобальта (II) создают конкуренцию протонированным фосфат-ионам при вхождении во внутреннюю координационную сферу, чего не наблюдается в случае образования гидрофосфатных комплексов марганца (II).

При соотношении P (V) : Co (II) = 1–2 полное осаждение кобальта (II) из хлоридного раствора в виде гидратированного соединения состава $Co^{II}HPO_4 \cdot aq$ осуществляется при увеличении pH до 5–6. Неполное выделение Co (II) при pH = 4 может быть обусловлено образованием анионных хлоридных комплексов Co (II), когда анионы $H_2PO_4^-$ в растворе создают при образовании комплексов недостаточную конкуренцию хлорид-ионам. В то же время при больших значениях pH (7–9) и соотношении P (V) : Co (II) = 1–2 в результате образуются фазы с нестехиометрическим (меньшим, чем P (V) : Co (II) = 1) составом. Вероятно, при pH = 7–9 часть катионов кобальта (II) гидролизуется. Кроме того, повышение pH суспензии приводит к окислению кобальта (II) до кобальта (III). При нейтрализации солянокислых растворов никеля (II) осаждение последнего в виде $NiHPO_4 \cdot aq$ происходит лишь частично даже при pH = 7. Неполное выделение Ni (II) из хлоридного раствора может быть так же обусловлено образованием анионных хлоридных комплексов Ni (II). При значениях pH = 7–9 и соотношении P : Ni (II) = 1–2 в результате синтеза образуются фазы $LiNiPO_4$ и NiO. При данном соотношении P : Ni (II) и pH = 7–9 происходит частичный гидролиз катионов никеля, что приводит при термообработке к образованию оксидной фазы. Конкуренция комплексообразованию протонированным фосфат-ионам со стороны хлорид- и гидроксид-ионов увеличивается в ряду Mn (II) < Co (II) < Ni (II), что может быть обусловлено бóльшими значениями ионных потенциалов катионов никеля (II) и кобальта (II), чем катионов марганца (II).

Повышение температуры и понижение кислотности водной среды приводят к усилению взаимодействия между центральным ионом двухвалентного переходного металла и протонированным ацидолигандом, что может быть связано с усилением дегидратации однозамещенного монодентатного дигидрофосфатного лиганда, более легкого его вхождения во внутреннюю координационную сферу, депротонирования с образованием хелатного комплекса. Это способствует полноте осаждения гидратированного гидрофосфатного соединения. При этом конкуренция со стороны хлорид-ионов уменьшается. Так, увеличение температуры синтеза до 60–70 °C позволяет снизить отношение P : Me (II) до 1,2. При этом образуется менее гидратированный прекурсор.

Показано, что из хлоридных или хлоридно-сульфатных технологических растворов кобальтового и никелевого производств при подщелачивании раствором аммиака до pH 5,3–5,8 происходит полное выделение кобальта (II) и осаждение его в виде гидратированного двойного фосфата кобальта и аммония состава $NH_4CoPO_4 \cdot aq$. Выделение никеля (II) в виде гидратированного двойного фосфата $NH_4NiPO_4 \cdot aq$ происходит при pH 6,5. При таком же значении pH из хлоридных растворов марганца (II) выделяется $NH_4MnPO_4 \cdot aq$. Последующее замещение катиона аммония на катион лития в гидратированных фосфатных прекурсорах и их термическая обработка приводят к кристаллизации монофазных порошков двойных фосфатов соответствующего переходного металла и лития стехиометрического состава. Процессу катионного замещения протонов на катионы лития в гидрофосфатных прекурсорах способствует повышение температуры, величины pH и концентрации катионов лития. Вместе с тем при концентрации в растворе хлорида лития более 1 моль/л наблюдается частичное растворение прекурсора. Это может быть связано с образованием анионных комплексов при внедрении во внутреннюю координационную сферу хлорид-ионов, когда из-за высокой концентрации последние составляют конкуренцию другим лигандам.

Оптимальным условием катионного замещения является проведение процесса при повышенной (60–70 °C) температуре с концентрацией электролита 0,5–1,0 моль/л. В этом случае происходит количественное замещение H^+-ионов гидрофосфатного лиганда прекурсора на катионы лития.

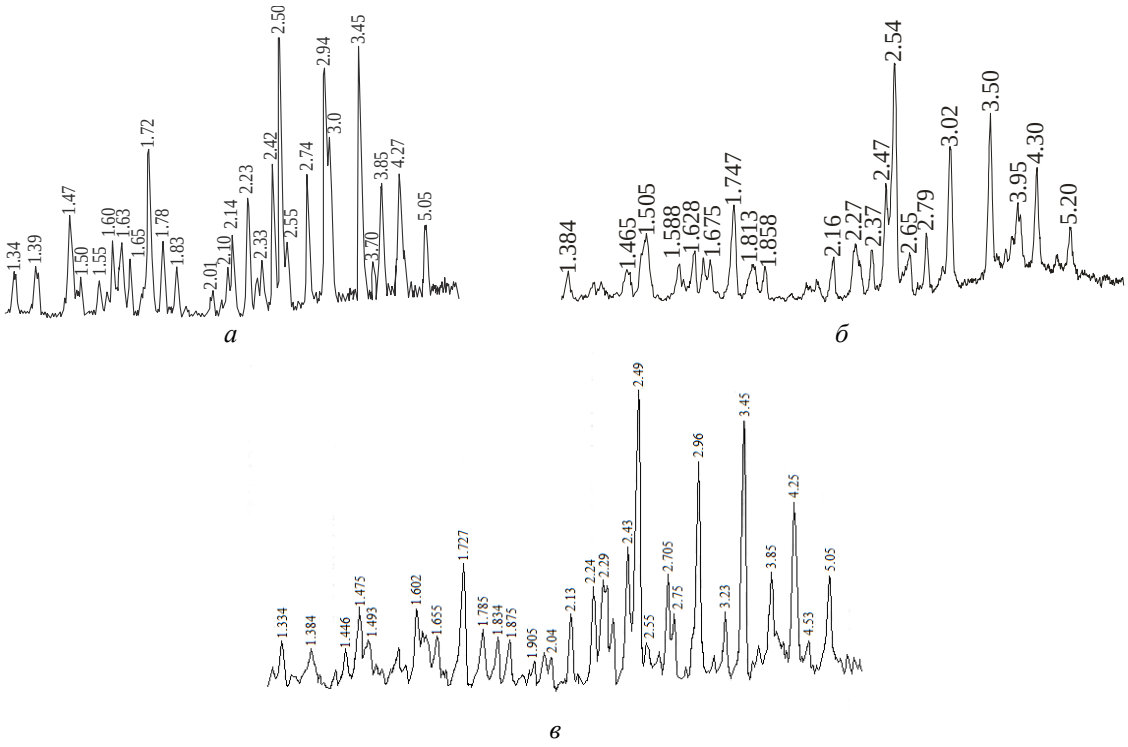
Изучены условия температурной обработки гидратированных прекурсоров, обеспечивающие кристаллизацию монофазных продуктов.

Увеличение температуры и времени выдержки при дегидратации и кристаллизации прекурсора приводит к укрупнению частиц образующихся монофазных порошков.

Проводимость керамики на основе порошков $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$ при 25 °C составляет $4{,}8 \cdot 10^{-7}$ и $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ См/см соответственно, что более чем на 2 порядка превышает проводимость перспективного катодного материала на основе $LiFePO_4$ (10^{-9} См/см).

Полученные результаты послужили основой синтеза гидратированных литий-фосфатных прекурсоров, содержащих два различных переходных металла. Изучена их дегидратация.

Термическая обработка гидратированных прекурсоров приводит к образованию монофазных порошков твердых растворов (рис.). Таким образом, высокогидратированные аквагидрофосфатные комплексы переходных металлов могут быть эффективными прекурсорами для получения монофазных порошков твердых растворов двойных фосфатов заданного состава.



Дифрактограммы монофазных порошков твердых растворов состава:
$LiNi_{0,5}Co_{0,5}PO_4$ (*а*), $LiCo_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ (*б*), $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ (*в*)

Показана возможность изменения крупности частиц синтезируемых порошков при изменении температуры обработки (табл.).

Изменение дисперсности частиц порошков твердых электролитов состава $LiCo_{0,5}Ni_{0,5}PO_4$ и $LiCo_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ от температуры (время обработки 1 ч)

Состав образцов	Температура обработки, °С	Удельная поверхность $S_{уд.}$, $м^2/г$	Средний диаметр частиц $d_{ср.}$, нм
$LiCo_{0,5}Ni_{0,5}PO_4$	650	4,56	350
	800	1,07	1490
	950	0,83	1920
$LiCo_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$	650	6,54	244
	800	1,41	1130
	950	0,59	2700

Кристаллизация таких образцов при термообработке и последующая их отмывка водой от электролита приводит к образованию монофазных кристаллических порошков стехиометрического состава. Для удаления из порошка примесей электролита водой с сохранением химического состава целевого продукта достаточно его полного обезвоживания. Разработанный метод получения указанных материалов не требует использования специальной атмосферы, длительной и высокотемпертурной обработки, что обеспечивает высокую дисперсность и узкий гранулометрический класс порошка.

В полученном твердом растворе возможно проведение процесса интеркаляции — деинтеркаляции лития с сохранением структуры. Следует ожидать, что такой материал может обеспечить хорошее циклирование литий-ионного источника тока при высоких скоростях в режиме заряд — разряд. Полагается, что легирование двойных фосфатов индивидуальных переходных металлов катионами других переходных металлов с образованием твердых растворов позволит повысить литий-ионную проводимость, расширить электрохимическое «окно» и целенаправленно изменять рабочее напряжение химических источников тока.

Литература

1. Zhang W.- J. Structure and performance of $LiFePO_4$ cathode materials: A review // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, no. 6. P. 2962–2970.
2. Howard W. F., Spotnitz R. M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 165, no. 2. P. 887–891.
3. Phosphates as lithium-ion battery cathodes: an evaluation based on high-throughput ab initio calculations / G. Hautier et al. // Chem. Mater. 2011. Vol. 23, no. 15. P. 3495–3508.

Сведения об авторах

Аксенова Светлана Владимировна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
aksenova@chemy.kolasc.net.ru
Иваненко Владимир Иванович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru
Локшин Эфроим Пинхусович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
lokshin.ep@gmail.com
Касиков Александр Георгиевич
кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

Aksenova Svetlana Vladimirovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
aksenova@chemy.kolasc.net.ru
Ivanenko Vladimir Ivanovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru
Lokshin Efroim Pinkhusovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
lokshin.ep@gmail.com
Kasikov Alexandr Georgievich
PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.493-498
УДК 548.736.442, 620.179.152.1

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Л. А. Алёшина, А. В. Кадетова, О. В. Сидорова

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Исследовалось структурное состояние легированных различными методами кристаллов $LiNbO_3$. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что во всех исследуемых образцах атомы примеси занимают вакантные позиции лития. Значительные изменения периодов решетки происходят в образцах, легированных редкоземельными элементами. Антиструктурные дефекты наблюдаются в образцах, легированных цинком. На рентгенограммах исследуемых образцов обнаружены отражения, принадлежащие другой фазе.

Ключевые слова:

ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики.

THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

L. A. Aleshina, A. V. Kadetova, O. V. Sidorova

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The structural state of $LiNbO_3$ crystals doped by different methods has been studied. The impurity atoms occupied the vacant positions of lithium in all samples. Cell parameters changed significantly in the samples doped with rare-earth elements. Antistructural defects were observed in the samples doped with zinc. Reflections related to another phase were found on the X-ray patterns of the samples.

***Keywords*:**

lithium niobate, X-ray diffraction study, defect structure, structural characteristics.

Применение сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития в оптоэлектронике, интегральной и квантовой оптике ограничено возникновением в них при прохождении лазерного луча фоторефрактивного эффекта. Фоторефрактивный эффект напрямую связан с дефектной структурой кристаллов и проявляется в локальном изменении показателя преломления в освещенной области [1].

Структурные исследования показали, что состав реальных кристаллов ниобата лития отличен от стехиометрического, и как результат такие кристаллы обладают большим количеством собственных дефектов [2]. Как правило, дефектность обусловлена избытком атомов ниобия и дефицитом атомов лития. Примесные и собственные дефекты участвуют в создании поля пространственного заряда при протекании фототока в освещённой области кристалла. Нескомпенсированные электрические поля являются причиной изменения показателя преломления [3].

С целью изменения степени дефектности варьируются условия синтеза кристаллов, а также легирование ниобата лития. Для получения стойких к оптическим повреждениям кристаллов их легируют нефоторефрактивными примесями (Zn, Mg, Er, Tb и т. д.). Легирование кристаллов может осуществляться различными методами, и в каждом отдельном случае необходим анализ модели внедрения примесных атомов в решётку кристалла и степени упорядочения катионной подрешётки [1].

Монокристаллы $LiNbO_3$ выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл–2». В настоящее время разработаны три основных метода легирования: твердофазный, прямой и гомогенный.

Целью данной работы было изучение структурных изменений, возникающих в кристаллах ниобата лития при легировании их различными катионами, и анализ влияния способа синтеза на степень дефектности структуры.

Порошковые образцы ниобата лития рентгенографировались на дифрактометре «ДРОН–6» в CuK_α-излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита. Кристалл-монохроматор устанавливался в первичных лучах. Рентгенограммы сканировались с шагом 0,02 º. Образцы для исследований были предоставлены Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов, полученных методом прямого легирования цинком, магнием, тербием и эрбием и гомогенным легированием цинком и магнием.

Кристаллы ниобата лития относятся к гексагональной сингонии ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90$ º, $\gamma = 120$ º), и первое отражение появляется под углом рассеяния 23,7 °, являясь при этом наиболее интенсивным. Однако на всех полученных рентгенограммах в области углов рассеяния от 11 до 22 ° и с 25,3 до 31 ° наблюдаются отражения от второй фазы. На рис. 2 показан первый из указанных выше интервалов для ниобата лития, легированного тербием, на рентгенограммах которого отражения данной фазы наиболее интенсивны. Индицирование, выполненное по 8 линиям, показало, что данная фаза относится к моноклинной сингонии: a = 5,39 (0,03) Å, b = 5,10 (0,02) Å, c = 7,32 (0,04) Å, β = 85,7 (0,6) °, V = 200 (1) Å^3. Критерий де Вольфа равен 20. Результаты индицирования приведены в табл. 1.

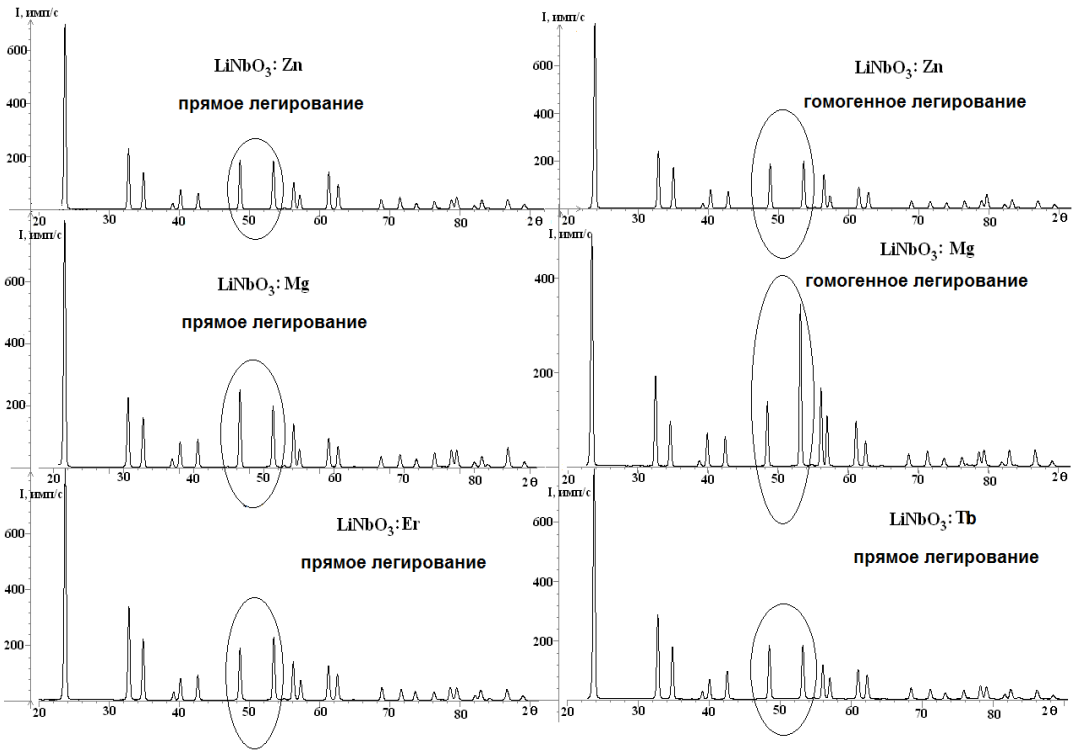


Рис. 1. Рентгенограммы легированного ниобата лития. Выделена область наиболее заметного взаимного перераспределения интенсивностей отражений

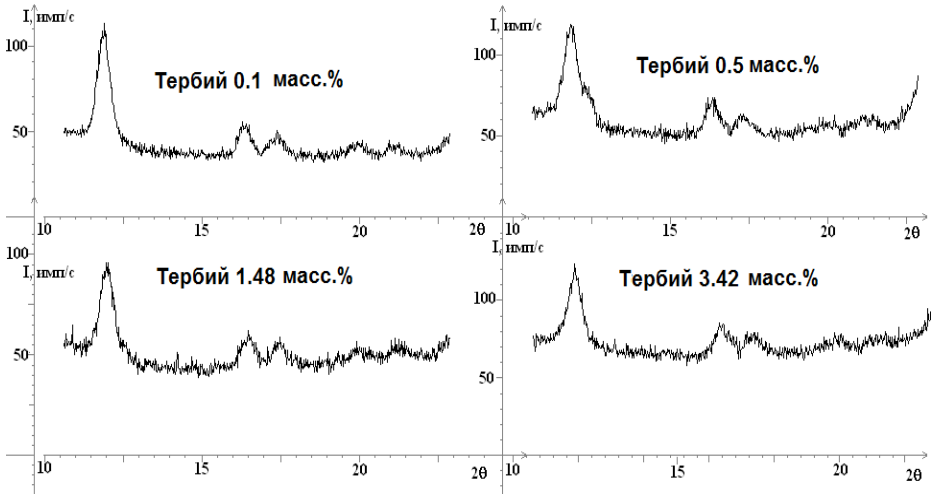


Рис. 2. Отражения второй фазы на рентгенограммах образцов, легированных тербием

Таблица 1

Результаты индицирования отражений, относящихся ко второй фазе

$2\theta_o$	$2\theta_c$	$2\theta_c$–$2\theta_o$	d_o, Å	d_c, Å	d_o–d_c, Å	h	k	l
11,95	12,11	-0,16	7,400	7,302	0,098	0	0	1
16,39	16,49	-0,10	5,403	5,372	0,031	1	0	0
17,43	17,36	0,07	5,085	5,104	-0,019	0	1	0
19,85	19,75	0,11	4,468	4,491	-0,024	1	0	1
21,20	21,22	-0,02	4,187	4,183	0,004	0	1	1
26,35	26,41	-0,06	3,380	3,372	0,008	1	1	1
27,59	27,56	0,03	3,230	3,234	-0,004	-1	1	1
28,49	28,48	0,01	3,130	3,131	-0,001	1	0	2

Следует отметить, что в исследованных ранее образцах [4], полученных методом твердофазного синтеза, на рентгенограммах конгруэнтного, стехиометрического и легированных Y, Er, Cs, Mg и Zn не наблюдалось даже следов второй фазы.

Структурные характеристики исследуемых образцов уточнялись методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. Результаты уточнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уточнённые значения периодов, координат атомов (x/a, y/b, z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах ниобата лития, легированных Zn, Er и Tb

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
(1-й образец) $LiNbO_3$: Zn 5,84 мол. % прямое легирование (R_{wp} (%) = 10,93, R_p (%) = 7,9) a = 5,149 (6) Å, c = 13,859 (9) Å					(2-й образец) $LiNbO_3$: Zn 6,58 мол. % гомогенное легирование (R_{wp} (%) = 8,52, R_p (%) = 9,28) a = 5,149 (3) Å, c = 13,860 (3) Å				
Nb	0,98	0	0	0	Nb1	0,95	0	0	0
O	1	0,056	0,3433	0,079	O1	1	0,059	0,3532	0,066
Li	0,931	0	0	0,279	Li1	0,9	0	0	0,281
Nb_{Li}	0,009	0	0	0,282	Nb_{Li}	0,008	0	0	0,278
Zn_{Li}	0,056	0	0	0,279	Zn_{Li}	0,034	0	0	0,279
(3-й образец) $LiNbO_3$: Er прямое легирование (R_{wp} (%) = 6,72, R_p (%) = 6,24) a = 5,160 (4) Å, c = 13,832 (6) Å					(4-й образец) $LiNbO_3$: Tb прямое легирование (R_{wp} (%) = 5,75, R_p (%) = 5,29) a = 5,155(8) Å, c = 13,843 (4) Å				
Nb	1	0	0	0	Nb1	0,975	0	0	0
O	1	0,054	0,350	0,065	O1	1	0,056	0,350	0,065
Li	0,87	0	0	0,281	Li1	0,92	0	0	0,280
Er_{Li}	0,024	0	0	0,269	Tb_{Li}	0,02	0	0	0,266

Из анализа данных, представленных в табл. 2, следует, что цинк в обоих случаях (гомогенное и прямое легирование) занимает вакантные позиции лития в решётке кристалла $LiNbO_3$, однако уточнённый коэффициент заполнения позиции цинка в случае гомогенного легирования примерно в два раза меньше, чем указанная заказчиком концентрация. В случае прямого легирования указанная заказчиком и рассчитанная по рентгенограмме концентрации практически совпадают. В обоих исследуемых образцах присутствуют антиструктурные дефекты, атомы ниобия в вакантных позициях лития, концентрация которых около 0,01. Таким образом, в кристаллах LiNbO : Zn, полученных гомогенным легированием, увеличивается количество вакансий по ниобию и литию в сравнении с кристаллами, полученными прямым легированием.

При легировании редкоземельными элементами, в частности эрбием и тербием, период элементарной ячейки *a* возрастает, *c* уменьшается. Примесные атомы (Tb и Er) занимают вакантные позиции лития, при этом координаты лития и внедряемой примеси различаются примерно на ~ 0,015. Антиструктурные дефекты по ниобию отсутствуют, однако в образце, легированном тербием, присутствуют вакансии по ниобию. Их концентрация составляет $G = 0{,}025$.

Для оценки достоверности полученных результатов, кроме стандартно используемых и указанных в таблице факторов недостоверности (R_p и R_w), был выполнен расчет электронейтральности с учётом заселённости и расположения примесных атомов в решётке исследуемых кристаллов. Для удовлетворения условию электронейтральности необходимо, чтобы: $A + B + C = 6$, где A, B, C — полное число катионов лития, ниобия и легирующей примеси в химической формуле. Соответствующие расчеты для легированных кристаллов приведены ниже по данным табл. 2.

1) $[Li_{0,931}Zn_{0,056}Nb_{0,009}\square_{0,009}]\,[Nb_{0,98}\square_{0,02}]O_3$; 0,931 + 5*0,989 + 2*0,056 = 0,931 + 4,945 + 0,112 = 5,99
2) $[Li_{0,9}Zn_{0,0335}Nb_{0,008}\square_{0,0585}]\,[Nb_{0,95}\square_{0,05}]O_3$; 0,9 + 5*0,958 + 2*0,0335 = 0,9 + 4,79 + 0,067 = 5,76
3) $[Li_{0,87}Er_{0,024}\square_{0,106}]\,[Nb_1]O_3$; 0,87 + 5*1 + 3*0,024 = 0,87 + 5 + 0,072 = 5,942
4) $[Li_{0,92}Tb_{0,013}\square_{0,067}]\,[Nb_{0,975}\square_{0,025}]O_3$; 0,92 + 5*0,975 + 4*0,02 = 0,92 +4,875 + 0,08 = 5,875

Проверка на электронейтральность показала, что для 1 и 3 образцов (легирование Zn и Er соответственно) количество катионов соответствует условию электронейтральности. Для образцов 2 и 4 (гомогенное легирование Zn и прямое Tb соответственно) соотношение $A + B + C < 6$. Наибольшее отклонение от шести наблюдается в образце, полученном гомогенным легированием.

Расчёты межатомных расстояний в октаэдрах и вдоль полярной оси выполнялись по уточнённым значениям координат атомов и периодов элементарной ячейки. В табл. 3 приведены значения кратчайших расстояний M–O в октаэдрах.

Таблица 3

Рассчитанные межатомные расстояния в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 для исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_3$, легированных цинком, тербием, эрбием, и литературные данные для кристаллов конгруэнтного состава

Пары атомов	Конгруэнтный кристалл	Номера образцов			
		прямое легирование			гомогенное
		4	3	1	2
		M = Tb	M = Er	M = Zn	M = Zn
Концентрация ZnO в расплаве					
Мол. %, рассчит. из C_p, мас. %		2,6 мол. %	2,6 мол. %	6,58 мол. %	5,84 мол. %
Расстояния Nb–O в октаэдрах NbO_6 основного мотива					
Nb–O	2,102 (3)	2,09	2,09	1,971 (5)	2,064 (8)
Nb–O	1,885 (3)	1,901	1,91	1,980 (1)	1,919 (0)
Расстояния Li –O в октаэдрах LiO_6 основного мотива					
Li–O	2,273 (6)	2,243	2,246	2,411 (9)	2,238 (0)
Li–O	2,072 (4)	2,081	2,069	2,035 (4)	2,084 (0)
Расстояния M_{Li}–O в октаэдрах $M_{Li}O_6$					
M_{Li}–O	–	2,392	2,371	2,412 (9)	2,256 (0)
M_{Li}–O	–	2,024	2,02	2,035 (0)	2,076 (0)
Расстояния Nb_{Li}–O в октаэдрах $Nb_{Li}O_6$					
Nb_{Li}–O	2,263 (3)	–	–	2,401 (3)	2,265 (0)
Nb_{Li}–O	2,076 (7)	–	–	2,038 (6)	2,072 (0)

Анализируя табл. 3, можно констатировать, что наиболее сильные изменения длин связей M–O в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 основного мотива в сравнении с соответствующими данными для конгруэнтного кристалла происходят в образце, полученном прямым легированием ниобата лития атомами цинка при концентрации оксида цинка в расплаве выше критической (обр. 1). В данном конкретном случае октаэдры NbO_6 основного мотива имеют практически правильную форму, однако при этом возрастают искажения октаэдров LiO_6 основного мотива. Октаэдры $Zn_{Li}O_6$ (примесный дефект Zn в позиции Li) одинаковы по форме и размерам с октаэдрами LiO_6 основного мотива. Октаэдры $Nb_{Li}O_6$

(антиструктурный дефект Nb в позиции Li) по форме и размерам близки к октаэдрам LiO_6, но заметно сильнее искажены по сравнению с аналогичными октаэдрами в конгруэнтном кристалле.

В образце 2, полученном гомогенным легированием атомами цинка, и в образцах 3, 4 (прямое легирование эрбием и тербием соответственно) тенденции изменения формы октаэдров LiO_6 и NbO_6 основного мотива по сравнению с соответствующими данными для кристаллов конгруэнтного состава одинаковы: уменьшаются длинные и возрастают короткие связи M–O, но форма указанных октаэдров далека от правильной.

Октаэдры $M_{Li}O_6$ (примесные катионы в позиции Li) в кристаллах, легированных тербием и эрбием, практически одинаковы и меньше по размерам, чем таковые в кристаллах, легированных цинком.

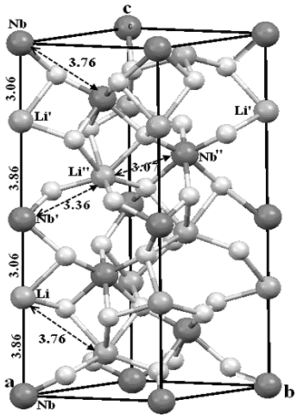
В легированных цинком кристаллах октаэдр $Nb_{Li}O_6$ (антиструктурный дефект Nb в позиции Li) в образце 2 (гомогенное легирование) по размерам и форме практически совпадает с таковым в конгруэнтном кристалле. В образце 3 (прямое легирование) октаэдр $Nb_{Li}O_6$ имеет более высокие значения длинных и более низкие значения коротких связей.

Значения расстояний металл — металл приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рассчитанные межатомные расстояния для исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_3$, легированных цинком, тербием, эрбием, и литературные данные для кристалла $LiNbO_3$ конгруэнтного состава

Пары атомов	Конгр. кристалл	Номер образцов			
		4	3	2	1
		M = Tb	M = Er	M = Zn (гомог.)	M = Zn (прямое)
Концентрация Zn в образце					
Мол. %		2,6	2,6	6,58	5,84
Расстояния между атомами металла вдоль полярной оси					
Nb–Li, Li– Nb'					
Nb – Li	3,869 (7)	3,883	3,885	3,895 (0)	3,874 (1)
Li – Nb'	3,065 (7)	3,039	3,031	3,035 (0)	3,056 (0)
Расстояния между атомами металла в области дефекта по цинку					
$Nb–M_{Li}$, M_{Li}–Nb';					
$Nb – M_{Li}$	–	3,682	3,717	3,870 (0)	3,872 (5)
M_{Li} – Nb'	–	3,239	3,199	3,060 (0)	3,057 (1)
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию:					
$Nb–Nb_{Li}$, Nb_{Li}–Nb';					
$Nb –Nb_{Li}$	3,883 (1)	–	–	3,857 (0)	3,887 (7)
$Nb_{Li} –Nb'$	3,051 (1)	–	–	3,073 (0)	3,042 (1)
Обозначения расстояний Nb – Li', Li '– Nb', Nb' – Li'', Li'' – Nb'' даны на рисунке справа. В круглых скобках указана погрешность в последнем знаке					



Характер чередования коротких и длинных расстояний металл — металл вдоль полярной оси в конгруэнтном кристалле ниобата лития

Из данных табл. 4 следует, что расстояния Nb – Li вдоль полярной оси во всех легированных кристаллах выше, чем в конгруэнтном, при этом расстояния Li – Nb' — ниже. Минимальные расхождения с соответствующими данными для конгруэнтного кристалла имеют место в образце, полученным прямым легированием.

Расстояния между катионом Nb основного мотива и катионами цинка не зависят от способа легирования. Аналогичные расстояния в кристаллах, легированных катионами Er и Tb, максимальные ниже, а минимальные выше, чем в легированных цинком кристаллах.

Расстояния между катионом Nb основного мотива и катионами Nb_{Li} в легированных цинком кристаллах при прямом легировании фактически совпадают с таковыми для конгруэнтного кристалла. При гомогенном легировании максимальное расстояние меньше, а минимальное выше, чем таковые для конгруэнтного кристалла.

Таким образом, наряду с примесными и собственными дефектами, возникающими при легировании ниобата лития, происходят изменения ближайших межатомных расстояний как в октаэдрах, так и между катионами металлов. Оба эффекта, согласно [2, 5], влияют на нелинейные оптические свойства кристаллов. Расчет нелинейно-оптических свойств в каждом конкретном случае и является конечной целью данной работы.

Литература

1. Симонов В. И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять // Природа. 2003. № 11. С. 4–10.
2. Iyi N. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi et al. // Journal of Solid State Chemistry. 1992. № 101. P. 340–352.
3. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: уч. пособие для вузов. М.: МИСИС, 2013. 432 с.
4. Упорядочение катионов в кристаллах $LiNbO_3$ и твёрдых растворах на его основе / Е. П. Фёдорова и др. // Неорг. материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247–252.
5. Schlarb U., Betzler K. Influence of the defect structure on the refractive indices of undoped and Mg-doped lithium niobate // Phys. Rev B. 1994. Vol. 50, no. 2. P. 751–757.

Сведенья об авторах

Алёшина Людмила Александровна
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
alkftt@mail.ru
Кадетова Александра Владимировна
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
ttyc9@mail.ru
Сидорова Ольга Владимировна
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
solvak@yandex.ru

Aleshina Ludmila Aleksandrovna
Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
alkftt@mail.ru
Kadetova Alexandra Vladimirovna
Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
ttyc9@mail.ru
Sidorova Olga Vladimirovna
Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
solvak@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.498-502
УДК 548.736.39, 620.179.152.1

ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОГРАММЫ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЛИЗОМ

Л. А. Алешина[1], О. В. Сидорова[1], А. Л. Струневская[2]

[1] Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
[2] ИП Кокконен М. А.

Аннотация

Методом Ритвельда показано, что наноразмерный порошок оксида алюминия, полученный гидролизом растворенного в изопропиловом спирте гранулированного алюминия с последующей прокалкой, содержит три фазы. Две из них кубические пр. гр. $Fd\bar{3}m$ с периодами элементарной ячейки *a* = 7,909 (2) и 7,944 (4) Å, третья — тетрагональная фаза пр. гр. $I4_1/amd$ с периодами *a* = 5,649(2) Å и *c* = 7,826(4) Å в процентном соотношении 40 : 27 : 33. Факторы недостоверности составили: R_{wp} = 6,48 %, R_p = 5,1 %, R_e = 6,38%, *GofF* = 1,02.

Ключевые слова:

оксид алюминия, метод Ритвельда, рентгеноструктурный анализ, гидролиз.

FULL-PROFILE ANALYSIS OF X-RAY PATTERN OF NANO-DIMENSIONAL ALUMINUM OXIDE OBTAINED BY HYDROLYSIS

L. A. Aleshina[1], O. V. Sidorova[1], A. L. Strunevskaya[2]

[1] Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
[2] Sole Proprietorship Kokkonen M. P.

Abstract

Rietveld's method showed that a nanosized aluminum oxide powder obtained by hydrolysis of granular aluminum dissolved in isopropyl alcohol, followed by calcination, contains three phases. Two of them are the cubic (Space gr. $Fd\bar{3}m$) phases with the periods of the unit cell a = 7,909(2) and 7,944(4) Å, the third is the tetragonal phase (Space gr. $I4_1/amd$) with periods *a* = 5,649 (2) Å and *c* = 7,826 (4) Å in a percentage of 40 : 27 : 33. *R*-factors were: R_{wp} = 6,45 %, R_p = 5,1%, R_e = 6,4 %, GofF = 1,0.

Keywords:

alumina, Rietveld's method, X-ray diffraction analysis, hydrolysis.

Поскольку наноразмерный оксид алюминия широко используется как катализатор химических процессов, адсорбент и основа для производства сложных оксидных керамик [1–10], то актуальной задачей современной техники является получение оксида с заданными размерами и формой кристаллов с низким содержанием примесей. Субмикронные и наноразмерные порошки особо чистого оксида γ–Al_2O_3 применяют как катализаторы, носители для катализаторов, осушители, наполнители при создании теплоизолирующих панелей, адсорбенты, основы для создания пористой керамики, люминофоры [11].

Наиболее известными и широко используемыми методами получения наноразмерного оксида алюминия являются плазмохимический метод, метод гидролиза и метод импульсного лазерного испарения [12].

От способа и путей синтеза зависят структурные особенности и свойства нанопорошка Al_2O_3 [1–8], а значит, и область их применения. В настоящее время большое внимание уделяется целенаправленному синтезу нанопорошкового оксида алюминия и нанокомпозитов на его основе, причем варьируются как методика, так и условия синтеза. В каждом отдельном случае одним из обязательных методов характеризации материала является рентгеновский структурный анализ [1–10].

Целью данной работы было рентгеноструктурные исследования высокочистых наноразмерных порошков оксида алюминия, полученных гидролизным методом.

Сверхчистый нанопорошковый Al_2O_3 (99,999 %) был получен гидролизом гранулированного алюминия, растворенного в изопропиловом спирте, с последующей прокалкой в ООО «Нанокорунд» (г. Саров) и предоставлен для исследований Институтом теплофизики им. Кутателадзе г. Новосибирска.

Для проведения рентгенографического эксперимента порошок был спрессован в тонкую пластинку. Картина рассеяния рентгеновских лучей регистрировалась на дифрактометрах «ДРОН–6.0», “ARLX’TRA” и в камере Гинье. Использовалось монохроматизированное CuKα-излучение.

Для определения фазового состава, уточнения профильных параметров рентгенограмм и структурных характеристик фаз использовался метод полнопрофильного анализа, реализованный в программе «Метод Ритвельда» (Rietveld) [13]. Надежность результата определялась по значениям *R*-факторов:

взвешенный профильный: $R_{wp} = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i^{э} - I_i^{в})^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i^{э})^2}$, профильный: $R_p = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} (I_i^{э} - I_i^{в})}{\sum_{i=1}^{N} I_i^{э}}$, где w_i — вес точки; $I_i^{э}$ — наблюдаемые; $I_i^{в}$ — вычисленные значения интенсивностей в каждой точке; N — число точек на рентгенограмме.

Входными данными программы служили структурные характеристики фаз оксида алюминия, приведенные в cif-файлах, хранящихся в базе данных icsd [14].

Дифракционная картина (рис. 1) исследованных образцов соответствовала рентгенограммам, типичным для класса низкотемпературных переходных оксидов [1–10]. Низкотемпературные фазы оксида алюминия относятся к структурному типу шпинели, в которой кислород образует плотнейшую гранецентрированную кубическую (ГЦК) упаковку. В шпинели $MgAl_2O_4$ ионы магния занимают восемь конкретных тетраэдрических пустот кислородной упаковки из 64, а ионы алюминия — 16 тоже вполне определенных октаэдрических из 32. Таким образом, на 32 аниона приходится 24 катиона. Заполненные катионами пустоты называют «шпинельными». Так же как и анионы кислорода, катионы магния и алюминия образуют ряд простых ГЦК решеток, начала координат которых сдвинуты относительно друг друга.

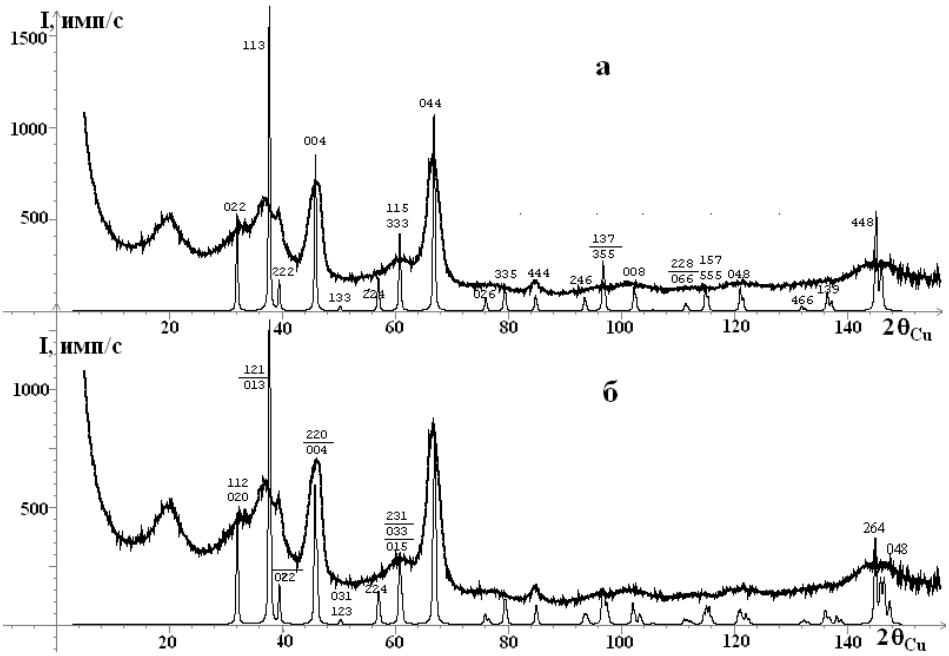


Рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма оксида алюминия — и рентгенограммы, рассчитанные для модификаций Al_2O_3 шпинельного типа —, пространственные группы симметрии (*а*) $Fd\bar{3}mS$ и (*б*) $I4_1/amdS$

На элементарную ячейку ГЦК фазы γ–Al_2O_3 также приходится 32 аниона кислорода. Для сохранения стехиометрии количество катионов должно составлять $21\frac{1}{3}$. Это означает, что в ГЦК кислородной упаковке не все «шпинельные» позиции катионов будут заняты. Вариантов размещения катионов может быть несколько: а) все тетра- позиции заняты, а часть окта- свободна, причем в силу того, что свободны будут восемь позиций на 3 элементарных ячейках, то можно предполагать, что они будут распределены хаотически, т. е. вводится коэффициент заполнения окта-позиций, равный 0,833; б) вакантные места есть в обоих типах «шпинельных» позиций, тогда коэффициент заполнения обеих будет равен 0,889; в) если неполностью заполнены только тетра-позиции, то их коэффициент заполнения должен быть 0,667.

На рисунке 1, *а* с экспериментальной рентгенограммой сравнивается рентгенограмма, рассчитанная для кубической фазы γ–Al_2O_3 шпинельного типа, в которой заполнены все разрешенные тетраэдрические позиции 8*a* ($Al_т$) — табл. 1, а коэффициент заполнения (*G*1) октаэдрических ($Al_{ок}$, 16*d*) равен 0,833.

Таблица 1

Координаты атомов (*x*/*a*, *y*/*b*, *z*/*c*) в кубической и тетрагональной ячейках оксида алюминия

ID	icsd 68770, куб., пр. гр. $Fd\bar{3}m$S η						icsd 6877, тетр., пр. гр. $I4_1/amdS$ γ					
	a = 7,9056 (4) Å [2]						*a* = 5,6 Å *c*=7,854 Å [2]					
	$Al_{21,333}O_{32}$						$Al_{10,666}O_{16}$					
	*G*1	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	B_{is}	*N*	*G*1	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	B_{is}	*N*
O1	1	0,37	0,37	0,37		32*e*	1	0	0,74	0,37		16*h*
$Al_{ок}$	1	0	0	0		16*d*	1	0	0	0		4*a*
$Al_т$	0,833	0,625	0,625	0,625		8*a*	0,833	0	0,25	0,625		8*d*

Примечание. Указаны номера карточек базы данных icsd. Обозначения как в табл. 2.

Как следует из рис. 1, *а*, на рентгенограмме фазы шпинельного типа отсутствует максимум при значениях угла рассеяния ~20 °. Предложенная модель тетрагональной фазы (табл. 1) с заполнением катионами только пустот «шпинельного» типа не приводит к появлению данного отражения (рис. 1, *б*).

Исследования полученных разными способами порошковых оксидов алюминия показали, что, наряду со шпинельными позициями, катионы могут занимать еще и часть «нешпинельных». Отражение под углом 2θ ~ 20 °, индексы которого на рентгенограмме кубической фазы (111), появляется только тогда, когда часть атомов алюминия занимает нешпинельные позиции (рис. 2).

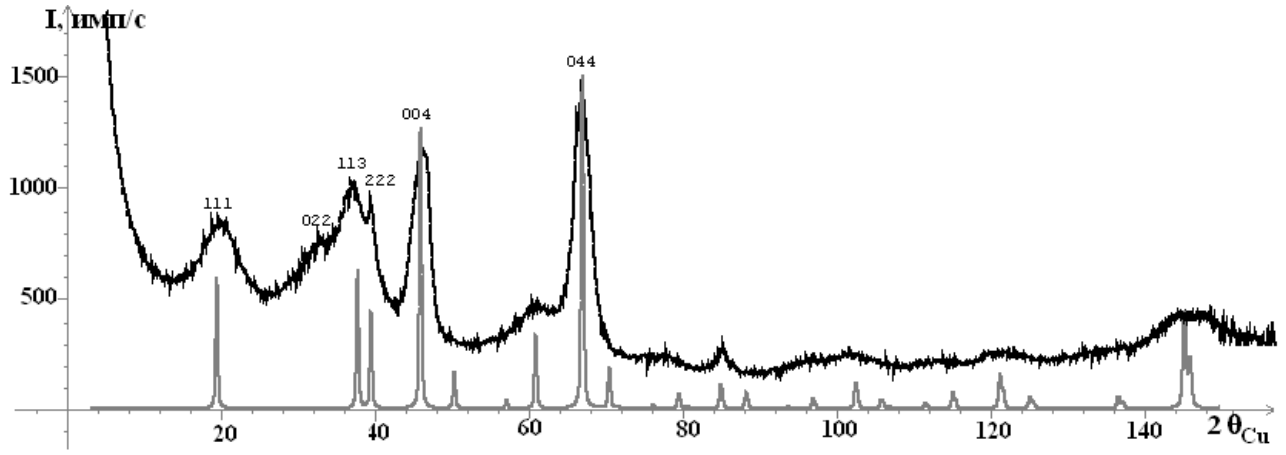


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма оксида алюминия — и рентгенограмма, рассчитанная по координатам атомов, приведенным в cif-файле 66558 базы данных icsd [3] —, пространственные группы симметрии $Fd\bar{3}m$

Дальнейший анализ рентгенограммы нанопорошкового образца проводился методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (методом Ритвельда). Графический результат уточнения представлен на рис. 3.

Уточнение полнопрофильным анализом показало, что исследуемый нанопорошок окисла алюминия представляет собой смесь нанокристаллов двух кубических и тетрагональной фаз Al_2O_3.

Входными данными в программу служили значения структурных параметров, содержащиеся в cif-файлах базы данных icsd. Окончательный вариант приведен в табл. 2.

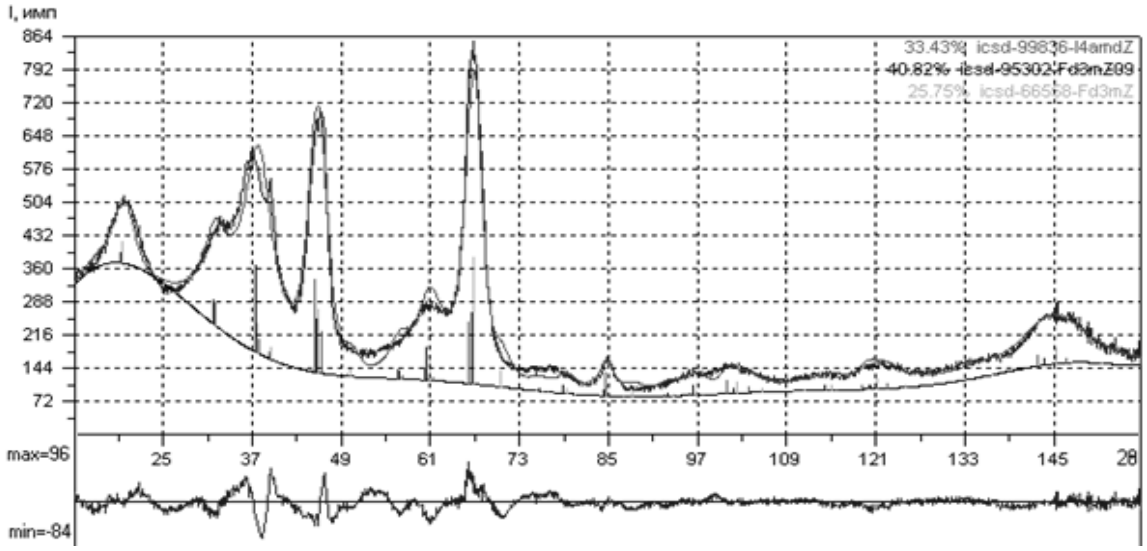


Рис. 3. Дифрактограммы образца(—) и модели (—); разностная кривая внизу

Таблица 2

Координаты атомов (*x*/*a*, *y*/*b*, *z*/*c*) в кубической и тетрагональной ячейках оксида алюминия

	icsd 99836 $I4_1/amd$ [5]						icsd 95302 $Fd\bar{3}m$ [4]						icsd 66558 $Fd\bar{3}m$ [3]					
ID	*G*1	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	B_{is}	*N*	*G*1	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	B_{is}	*N*	*G*1	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	B_{is}	*N*
O1	1,00	0	0,0076	0,2516	1,4	16*h*	1,0	0,255	0,255	0,255	1,0	32*e*	1,00	0,2549	0,2549	0,2549	1,0	32*e*
Al1	0,78	0	0,7500	0,1250	2,2	4*a*	1,0	0,125	0,125	0,125	1,0	8*a*	0,68	0,5000	0,5000	0,5000	0,5	16*d*
Al2	0,36	0	0,0000	0,0000	2,3	8*c*	0,83	0,500	0,500	0,500	1,0	16*d*	0,16	0,3511	0,1250	0,1250	0,5	48*f*
Al3	0,58	0	0,0000	0,5000	2,3	8*d*							0,09	0,0699	0,0699	0,0699	0,5	32*e*

Примечание. Указаны номера карточек базы данных icsd. Окончательные входные данные в программе «Метод Ритвельда». B_{is} — значения изотропного фактора Дебая — Валлера в Å^2, *N* — кратность позиций.

Уточненные (ут.) значения периодов элементарных ячеек в сравнении с исходными (исх.), величины *R*-факторов и процентное соотношение (*C*) фаз в образце приведены в табл. 3.

Таблица 3

Периоды *a*, *c* и объем (*V*) ячеек, концентрации фаз (*C*) и *R*-факторы

Фаза	Исходные	*a*, Å исх.	*a*, Å ут.	*c*, Å исх.	*c*, Å ут.	*V*, Å^3	*C*, %
Кубическая	95302–$Fd\bar{3}m$	7,887	7,944(4)			501,3(8)	40,8
Кубическая	66558–$Fd\bar{3}m$	7,914(2)	7,909(2)			494,8(3)	25,8
Тетрагональная	99836–$I4_1/amd$	5,6452	5,649(2)	7,8271(2)	7.826(4)	249,8(2)	33,4
R_{wp} = 6,48 %, R_p = 5,1 %, R_e = 6,38 %, *GofF* = 1,02							

Таким образом, исследованный нанопорошковый оксид алюминия, полученный гидролизом, включает в себя 3 фазы. Одна из них — кубическая фаза шпинельного типа (icsd 95302, $Fd\bar{3}m$ [4]), структура которой была обоснована теоретически в [4]. Однако следует отметить, что заселенность позиций отличается от данных, приведенных в табл. 2. В результате расчета было получено, что вакантные места есть в обоих типах «шпинельных» позиций и коэффициент заполнения равен 0,9. Структура второй кубической фазы (icsd 66558, $Fd\bar{3}m$ [3]) соответствует данным работы [3] для фазы η-Al_2O_3, полученной дегидроксилированием байерита. В данной фазе тетраэдрические позиции плохо заселены и являются позициями нешпинельного типа. Третья фаза (icsd 99836, $I4_1/amd$ [5]) — тетрагональная, в которой тетраэдрические позиции 4*a* заселены на 78 % (*G*1 = 0,78). Октаэдрически координированный алюминий заполняет, кроме шпинельных 8*d*, еще и нешпинельные позиции 8*c* с коэффициентами 0,58 и 0,36 соответственно. Данная модель была получена уточнением методом Ритвельда структуры γ-Al_2O_3, синтезированной из бемита.

Значения концентраций фаз, указанные в табл. 3, и значения распределения алюминия по окта- и тетраэдрическим позициям кислородной упаковки (табл. 2) свидетельствуют о том, что преобладают фазы, в которых разупорядочена тетрагональная подрешетка алюминия.

Литература
1. Lippens B. C., de Boer J. H. Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction // ActaCryst. 1964. Vol.17. P. 1312–1321.
2. Structural models of eta- and gamma-aluminas by X-ray Rietveld refinement / D.-L. Li et al. // Actacryst. A. 1990. Vol. 46. P. 61.
3. Zhou R.-S., Snyder R. Structures and transformation mechanisms of the η, γ and θ transition aluminas // ActaCryst. B. 1991. Vol. 47. P. 617–630.
4. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of gamma-(Al_2O_3) // Physical Review, Serie 3. B-Condensed Matt. 2002. Vol. 65. P. 1012101/1–012101/4.
5. Tetragonal structure model for boemite-derived gamma-alumina / G. Paglia et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 144110/1−144110/11.
6. Boehmite derived γ-alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ'-alumina / G. Paglia et al. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 220–236.
7. Smrcok L., Langer V., Krestan J. Gamma-alumina: a single-crystal X-ray diffraction study //ActaCryst. C. 2006.Vol. 62, Issue 9. P. 83–84.
8. Tsybulya S. V., Kryukova G. N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of X-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al_2O_3 polymorphs // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 024112-1–024112-13.
9. Крушинская Л. А., Стельмах Я. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2010. Т. 8, № 4. С. 1003–1014.
10. Coherent 3D nanostructure of γ-Al_2O_3: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern / V. P. Pakharukova et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2017. Vol. 246. P. 284–292.
11. Козерожец И. В. Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей: автореф. дис. … к. х. н. М., 2011.
12. Миттова И. Я, Томина Е. В., Лаврушина С. С. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов: учеб. пособие // под ред. А. П. Ворониной. Воронеж, 2007. 36 с.
13. Программа «Уточнение методом Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Програмный комплекс PDWin–4.0. НПО «Буревестник». СПб., 2004. 24 с.
14. Hellenbrandt M. The inorganic crystal structure database (ICSD) — Present and future // Crystallography Reviews. 2014 [Электронный ресурс] // doi: сайт. URL: https://doi.org/10.1080/08893110410001664882 (дата обращения: 12.02.2018).

Сведения об авторах

Алешина Людмила Александровна
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
alkftt@mail.ru
Сидорова Ольга Владимировна
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
solvak@yandex.ru
Струневская Алина Леонидовна
физик, специалист, ИП Кокконен М. А.

Aleshina Liudmila Aleksandrovna
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
alkftt@mail.ru
Sidorova Olga Vladimirovna
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
solvak@yandex.ru
Strunevskaia Alina Leonidovna
Physicist, Expert, Sole Proprietorship Kokkonen M. P.

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.502-507
УДК 548.736.442, 620.179.152.1

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА В РАСПЛАВЕ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТА ЛИТИЯ

Л. А. Алёшина, А. В. Кадетова

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Рентгенографическими методами исследовалось изменение структурного состояния кристаллов $LiNbO_3$: Zn, выращенных в широком концентрационном диапазоне ZnO в расплаве. Были установлены модели внедрения и характер распределения примесных и собственных

дефектов в кристаллах. Установлено, что в кристаллах, полученных в области критических концентраций ZnO в расплаве (~ 6,99 мол. %), наблюдаются значительные структурные искажения, аномально изменяются периоды, длины связей в октаэдрах и вдоль полярной оси.
Ключевые слова:
ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики.

THE EFFECT OF ZINC CONCENTRATION IN THE MELT ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM NIOBATE

L. A. Aleshina, A. V. Kadetova

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The change of $LiNbO_3$: Zn crystals structure, has been studied by X-ray. The crystals were grown from melts and doped by 4,0÷8,9 mol. % of ZnO. We established the models of impurity localization and the distribution of defects in the crystals. It was determined that there were significant structural distortions in the crystals doped in the region of prethreshold concentration of ZnO in the melt (~ 6,99 mol. %). The lattice constants and the lengths of bonds in octahedra and along the polar axis changed.
***Keywords*:**
lithium niobate, X-ray diffraction study, defect structure, structural characteristics.

На широкое применение кристаллов ниобата лития в нелинейной оптике большое влияние оказывает степень их дефектности. В связи с этим, чтобы получать кристаллы с нужными оптическими характеристиками, необходимо контролировать их дефектность [1]. Для повышения степени упорядочения катионной подрешётки вдоль полярной оси, а также подавления эффекта фоторефракции кристаллы легируют нефоторефрактивными примесями (Zn^{+2}, Mg^{+2} и др.) [1, 2].

Прямыми, неразрушающими методами исследования атомной структуры являются рентгенографические методы. Использование данных методов позволяет определить возникающие при вхождении примеси в решётку кристалла искажения структуры. Авторы работы [3] предположили, что изменения структуры и физико-химических свойств кристаллов, являющиеся результатом легирования, зависят не только от метода синтеза шихты и способа легирования, но и от физико-химических свойств расплава. Выполненные ими исследования физико-химических свойств расплава и образцов конгруэнтного ниобата лития, легированного цинком при концентрациях ZnO в расплаве 4,02÷8,91 мол. %, показали, что существует область концентраций (5,4÷7 мол. %), в которой физико-химические свойства расплава меняются аномально, и, как следствие, происходят изменения характеристик выращенных кристаллов.

Задачей данной работы было исследование методами рентгенографии структурного состояния кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных цинком при концентрациях ZnO в расплаве 4,02÷8,91 мол. %. Образцы были предоставлены Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН (КНЦ РАН). Кристаллы были выращены методом Чохральского. В табл. 1 приведены значения концентраций оксида цинка в расплаве и цинка в исследуемых кристаллах.

Таблица 1

Концентрации оксида цинка в расплаве ($C_р$) и цинка в верхней части исследуемых в данной работе кристаллов ниобата лития ($C_в$)

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_р$, мол. %	4,03	5,38	6,12	6,67	6,76	6,88	6,99	7,8	8,91
$C_в$, мол. %	3,43	3,95	4,54	5,07	5,19	4,68	4,76	5,19	5,84

Рентгенограммы регистрировались в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145 ° на дифрактометре «ДРОН–6» в CuKα-излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Для расчетов методом полнопрофильного анализа рентгенограмма разбивалась на области регистрации линий и фона. Области пиков были отсняты с шагом 0,02 °, а области фона с шагом 0,2 °.

На рисунке 1 представлены зависимости уточнённых методом Ритвельда, на первом этапе полнопрофильного анализа, периодов (*a, c*) кристаллической решётки легированных цинком образцов ниобата лития от концентрации ZnO в расплаве.

Как видно из рис. 1, образцы, полученные в концентрационном диапазоне 6,67–6,99 мол. % ZnO в расплав, характеризуются резким уменьшением периодов. Согласно данным работы [3], в этом же диапазоне на плавной зависимости концентрации цинка в кристалле от концентрации цинка в расплаве и зависимости отношения концентрации примеси в твёрдой фазе к ее концентрации в расплаве от концентрации цинка в расплаве имеются максимумы. Эта область названа областью критических концентраций цинка в расплаве.

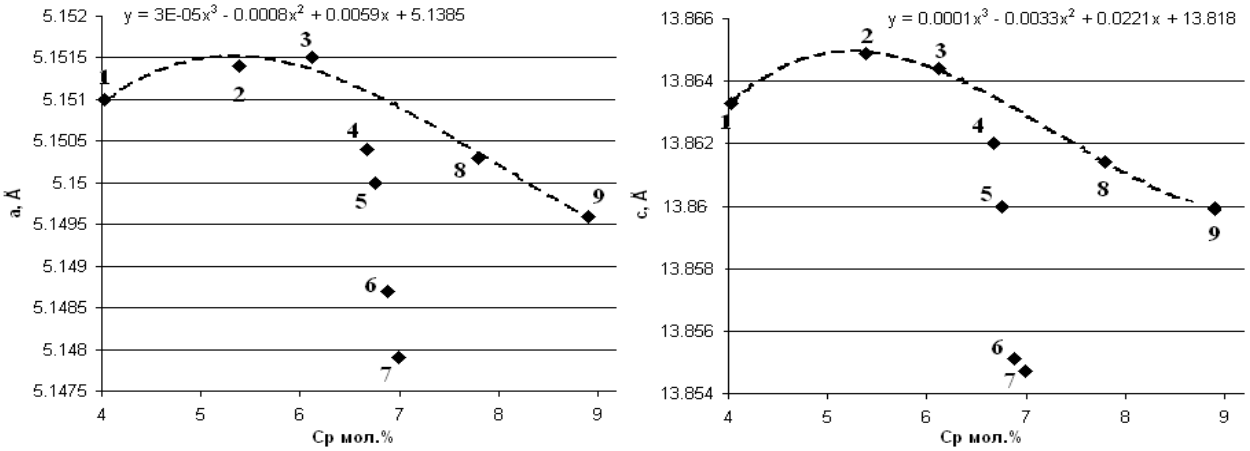


Рис. 1. Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки.
Пунктиром показана аппроксимирующая кривая

Увеличение концентрации ZnO в расплаве до 8,9 мол. % сопровождается изменением периодов таким образом, что вне области минимума их зависимости от концентрации можно аппроксимировать полиномом третьей степени.

Результаты уточнения структурных характеристик (координат атомов, коэффициентов заполнения позиций) исследуемых кристаллов ниобата лития приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уточнённые значения координат атомов (*x*/*a*, *y*/*b*, *z*/*c*) и коэффициентов заполнения позиций *G* в кристаллах ниобата лития

	G	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*		*G*	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*
Образец 1 (R_{wp} (%) = 17, R_p (%) = 12,07)					Образец 2 (R_{wp} (%) = 16,19, R_p (%) = 13,10)				
Nb	0,975	0	0	0	Nb1	0.99	0	0	0
O	1,00	0,0650	0,3310	0,0689	O1	1,00	0,0625	0,3372	0,0708
Li	0,95	0	0	0,2790	Li1	0,94	0	0	0,2843
Nb_{Li}	0,005	0	0	0,2800	Nb_{Li}	0,014	0	0	0,2800
Zn_{Li}	0,045	0	0	0,2800	Zn_{Li}	0,05	0	0	0,2800
Образец 3 (R_{wp} (%) = 15,09, R_p (%) = 11,04)					Образец 4 (R_{wp} (%) = 15,31, R_p (%) = 11,57)				
Nb	0,98	0	0	0	Nb1	0,98	0	0	0
O	1,00	0,0638	0,3408	0,0745	O1	1,00	0,070	0,3367	0,0733
Li	0,95	0	0	0,2800	Li1	0,945	0	0	0,2790
Nb_{Li}	0,007	0	0	0,2790	Nb_{Li}	0,006	0	0	0,2700
Zn_{Li}	0,045	0	0	0,2790	Zn_{Li}	0,046	0	0	0,2740
Образец 5 (R_{wp} (%) = 8,28, R_p (%) = 6,16)					Образец 6 (R_{wp} (%) = 14,7, R_p (%) = 10,51)				
Nb	0,98	0	0	0	Nb1	0,99	0	0	0
O	1,00	0,0525	0,3493	0,0705	O1	1,00	0,0690	0,3328	0,0740
Li	0,94	0	0	0,2800	Li1	0,95	0	0	0,2827
Nb_{Li}	0,009	0	0	0,2706	Nb_{Li}	0,004	0	0	0,2899
Zn_{Li}	0,049	0	0	0,2794	Zn_{Li}	0,046	0	0	0,2816
Образец 7 (R_{wp} (%) = 6,62, R_p (%) = 4,84)					Образец 8 (R_{wp} (%) = 11,87, R_p (%) = 8,77)				
Nb	0,98	0	0	0	Nb1	1	0	0	0
O	1,00	0,0486	0,3439	0,0712	O1	1,00	0,057	0,3442	0,0730
Li	0,936	0	0	0,2931	Li1	0,94	0	0	0,2879
Nb_{Li}	0,013	0	0	0,2927	Nb_{Li}	0,002	0	0	0,2761
Zn_{Li}	0,049	0	0	0,2812	Zn_{Li}	0,058	0	0	0,2790
Образец 9 (R_{wp} (%) = 10,93, R_p (%) = 7,9)									
Nb	0,98	0	0	0					
O	1	0,0559	0,3433	0,0788					
Li	0,931	0	0	0,2795					
Nb_{Li}	0,009	0	0	0,2805					
Zn_{Li}	0,056	0	0	0,2794					

Анализ данных табл. 1 позволяет отметить следующее: 1) во всех исследованных образцах заселенность (коэффициент заполнения) позиций лития соответствует ее значению в кристаллах конгруэнтного состава; 2) количество атомов ниобия в позиции лития (антиструктурный дефект Nb_{Li}) максимально в образцах 2 и 7; 3, примесные дефекты Zn также распределяются по вакантным позициям лития; 4) вакансии ниобия наблюдаются во всех образцах кроме 8-го; 5) уточненные значения координат ионов кислорода и *z*/*c*-координаты литиевых позиций отличаются друг от друга для различных образцов. Поскольку координаты указаны в долях периодов элементарной ячейки, а сами периоды тоже не постоянны от образца к образцу, для дальнейшего анализа структурных изменений рассчитывали межатомные расстояния.

Межатомные расстояния рассчитывались из уточнённых значений координат ионов и периодов элементарной ячейки. В основе структуры ниобата лития лежит плотнейшая гексагональная упаковка ионов кислорода. Октаэдрические пустоты, образованные атомами кислорода, на 1/3 заняты атомами ниобия, на 1/3 атомами лития, 1/3 остаётся пустой. В результате вдоль полярной оси (оси *c*) катионы чередуются следующим образом: Li, Nb, вакансия, Li, Nb (рис. 2), т. е. имеют место короткие и длинные расстояния Nb–Li, Li–Nb.

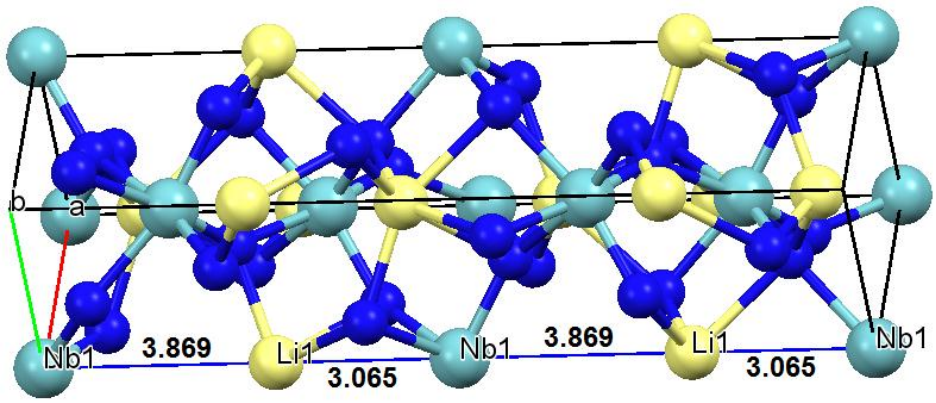


Рис. 2. Расположение катионов в элементарной ячейке конгруэнтного ниобата лития

Также следует отметить, что в заполненных катионами октаэдрах есть три короткие длины связей металл — кислород и три длинные. На рис. 3 продемонстрировано изменение длинных и коротких связей в октаэдрах NbO_6 при увеличении концентрации ZnO в расплаве. При увеличении концентрации ZnO в расплаве до концентраций, соответствующих критическим значениям, деформация кислородных октаэдров NbO_6 уменьшается. В области критических концентраций (6,67–6,99 мол. %) изменение расстояний носит скачкообразный характер. В образце 9, полученном при концентрации ZnO в расплаве, равной 8,91, форма октаэдра стремится к правильной: короткие и длинные расстояния практически равны.

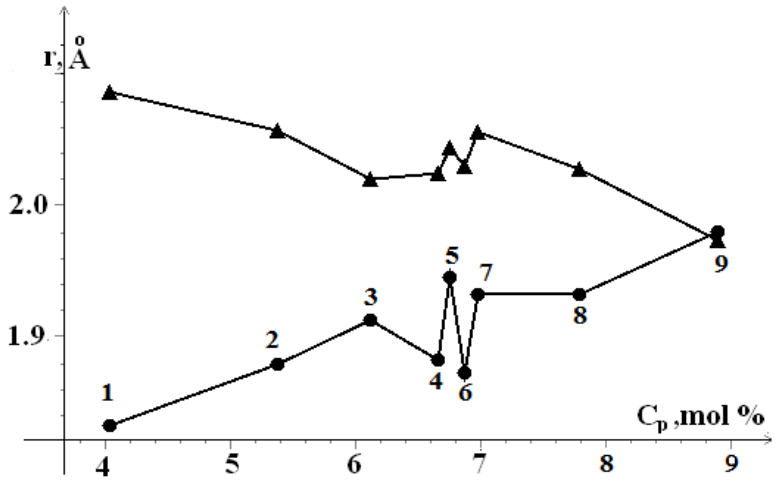


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний Nb–O в октаэдрах NbO_6 от концентрации ZnO в расплаве

Зависимости длин связей металл — кислород в октаэдрах LiO_6, $Zn_{Li}O_6$, $Nb_{Li}O_6$ от концентрации ZnO в расплаве для исследуемых кристаллов представлены на рис. 4. Как и в октаэдрах NbO_6, в области критических концентраций наблюдается аномальное поведение длин связей.

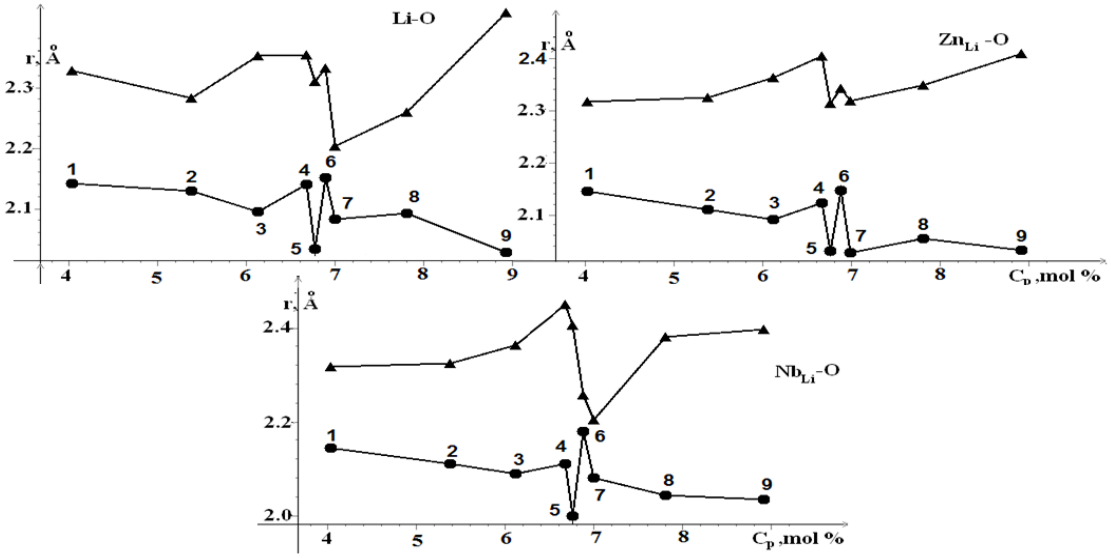


Рис. 4. Зависимость межатомных расстояний Li–O, Zn_{Li}–O, Nb_{Li}–O
в соответствующих октаэдрах от концентрации ZnO в расплаве

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что с возрастанием концентрации ZnO в расплаве происходят изменения длин связей металл — кислород как в октаэдрах, в центре которых находится цинк или ниобий ($Zn_{Li}O_6$, $Nb_{Li}O_6$), так и в октаэдрах основного мотива LiO_6, NbO_6. В области критических концентраций во всех рассмотренных октаэдрах наблюдается аномальное изменение длин связей.

Вдоль полярной оси значительные изменения расстояний между катионами как в области основного мотива структуры, так и в областях дефектов Zn_{Li} и Nb_{Li} наблюдаются у образцов, полученных в области критической концентрации ZnO в расплаве.

Вдоль полярной оси длинные расстояния Nb–Li основного мотива максимальны для образца 7 (C_p = 6,99 мол. %, 4,059 Å), а короткие — минимальны (2,867 Å) — рис. 5, *а*. Аналогичная ситуация имеет место и в области дефекта по ниобию Nb_{Li}. Следует отметить, что в области дефекта по ниобию изменения выражены более резко, чем изменения в области основного мотива (рис. 5, *в*).

В области дефекта по цинку Zn_{Li} длины связей Nb–Zn_{Li} вдоль полярной оси для всех образцов, кроме 4 (C_p = 6,67 мол. %), практически равны расстояниям Nb–Li для конгруэнтного кристалла. В образце 4 минимальные значения длинных расстояний Nb–Zn_{Li} равны 3,743 Å, а максимальные коротких — 3,132Å (рис. 5, *б*).

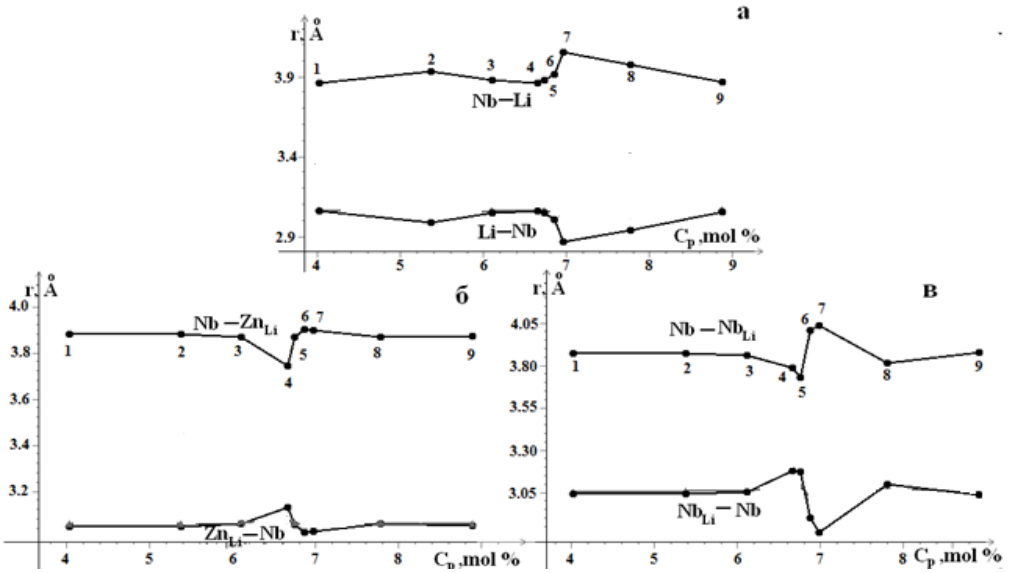


Рис. 5. Зависимости межатомных расстояний металл — металл
вдоль полярной оси от концентрации оксида цинка в расплаве:
а — основной мотив; *б* — область дефекта по цинку; *в* — область антиструктурного дефекта по ниобию

Таким образом, установлено, что в области критических концентраций цинка в расплаве не просто уменьшаются значения периодов элементарной ячейки ниобата лития, но и наблюдается аномальный ход зависимостей как длин связей металл — кислород в октаэдрах, так и расстояний между ближайшими соседями в подрешетке металла.

Литература

1. Симонов В. И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять // Природа. 2003. № 11. С. 4–10.
2. Атучин В. В. Зависимость показателя преломления ниобата лития от химического состава кристалла // Вестник СибГУТИ. 2009. № 2. С. 39–44.
3. Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ <Zn> / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. Т. 51, № 4. 2015. С. 428–432.

Сведения об авторах

Алёшина Людмила Александровна
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
alkftt@mail.ru
Кадетова Александра Владимировна
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
ttyc9@mail.ru

Aleshina Ludmila Aleksandrovna
Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
alkftt@mail.ru
Kadetova Alexandra Vladimirovna
Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
ttyc9@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.507-511
УДК 620.178.16; 621,793

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ 65Г И С ПОКРЫТИЕМ СКОРОСТНЫМ ТВЧ-БОРИРОВАНИЕМ

В. Ф. Аулов[1], Ю. Н. Рожков[1], А. В. Ишков[2], Н. Т. Кривочуров[2], В. В. Иванайский[2], В. С.Новиков[3], Л. А. Коневцов[4]

[1] ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
[2] Алтайский государственный аграрный университет (АГАУ), г. Барнаул, Россия
[3] ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева, г. Москва, Россия
[4] ФБГУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия

Аннотация

Авторами проведены испытания на износостойкость образцов из стали 65Г и образцов с покрытием скоростным ТВЧ-борированием. Показано, что упрочненный слой имеет износостойкость в 2,5 выше основного материала. Дана методика проведения эксперимента.

Ключевые слова:

бор, борирование, структура, износостойкость.

EXPERIMENTAL STUDY OF WEAR RESISTANCE OF SAMPLES FROM STEEL 65G AND SAMPLES COATED WITH HIGH-SPEED HIGH-FREQUENCY CURRENT BORIDING

V. F. Aulov[1], Y. N. Rozhkov[1], A. V. Ishkov[2], N. T. Krivotulov[2], V. V. Iwanaiski[2], V. S. Novikov[3], L. A. Konevtsov[4]

[1] Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
[2] Altai State Agrarian University (ASAU), Barnaul, Russia
[3] Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, Russia
[4] Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia

Abstract

The authors have conducted tests on wear resistance of samples of steel 65G and the samples coated with high speed high-frequency current boriding. It has been shown that the hardened layer has a wear resistance of 2,5 above the base material. The methodology of the experiment is given.

Keywords:

bor, boriding, structure, durability.

Введение

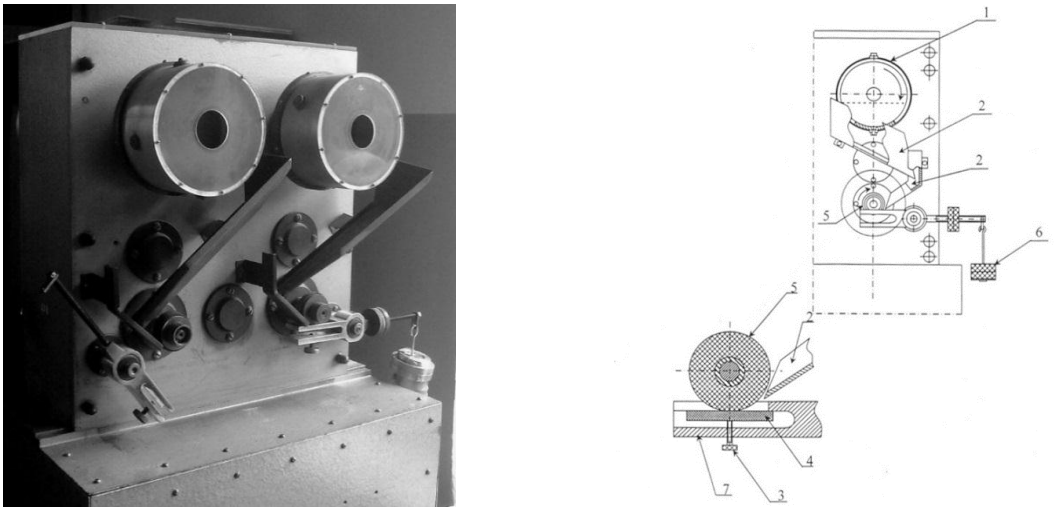
Абразивный износ деталей сельскохозяйственной техники и, в частности, рабочих органов почвообрабатывающих орудий и машин, является одной из основных причин преждевременного выхода из строя лемехов-плоскорезов, долотообразных лемехов, стрельчатых лап, дисковых борон, полевых досок, а также высоконагруженных деталей сельскохозяйственных машин. Разработка и применение новых типов и конструкций износостойких наплавляемых покрытий для рабочих органов почвообрабатывающих орудий и машин [1–4] позволит не только обозначить новое направление в агроинженерной науке, но и практически решить актуальную проблему повышения износостойкости высоконагруженных деталей.

Методика эксперимента

Подготовлены образцы из стали 65Г (4 шт.) в виде прямоугольной пластины толщиной 3 мм размером 32 на 46 мм. Термообработка 900 °С и закалка в масло. Из них два образца подверглись скоростному борированию с использованием ТВЧ-установки [5]. После борирования охлаждение до 900 °С и закалка в масло. Травление макрошлифов и выявление структуры осуществлялось 4 %-м раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Образцы подготовлены для сравнительных испытаний на износостойкость

Долговечность деталей и рабочих органов машин определяется, прежде всего, износостойкостью материалов, из которых они изготовляются. Под износостойкостью понимается величина, обратная скорости или интенсивности изнашивания этих материалов.

Для оценки износостойкости наплавленных электродуговых покрытий использовали установку «ИМ–01». Схема и внешний вид прибора представлены на рис. 1.



а *б*

Рис. 1. Установка «ИМ–01»: *а* — внешний вид; *б* — схема устройства: *1* — барабан с абразивом; *2* — желоб; *3* — винт; *4* — испытуемый образец; *5* — эластичный ролик; *6* — груз; *7* — держатель

Образцы материалов для испытаний на износостойкость представляют собой плоские пластины размером 35х25 мм и толщиной 3–5 мм. Согласно ГОСТ 6996-66 на образцы наплавляется не менее 5–6 слоев исследуемого покрытия любым из выбранных способов.

Испытуемый образец (*4*) зажимается винтом (*3*) в держателе (*7*). Абразивные частицы из вращающегося барабана (*1*) через систему дозаторов желобов (*2*) попадают на образец. Частицы, внедряясь в эластичный материал вращающегося ролика (5), протаскиваются им через область контакта, в результате чего происходит износ материала.

Выбраны следующие режимы испытания: среднее контактное давление в зоне трения — 0,33 МПа; расход абразивного материала — 7,0 г/мин; длительность испытания — 15 мин, что при скорости вращения ролика 115 мин$^{-1}$ и его диаметре 50 мм соответствует пути трения 270 м. В качестве абразивного материала использовали частицы кварца размером 0,16–0,32 мм. Повторность испытания одного образца двукратная. Каждый образец перед и после испытания взвешивали на аналитических весах с точностью 0,1 Мг.

Разность в показаниях веса образца использовали для определения относительной износостойкости по формуле:

$$m = \frac{A_{qn}}{A_{qi}}, \tag{1}$$

где Aq_n — величина износа ненаплавленного образца, г; Aqi — величина износа наплавленного образца, г. Взвешивание проводили на аналитических весах.

Статистическая обработка экспериментальных данных выполнялась с помощью компьютерных программ Microsoft Office Excel 2003 и Statistica v6.0.437.0. Для оценки значений, полученных при измерениях, использовали математическое ожидание m:

$$m = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1} x_i , \tag{2}$$

где x_i — результат i-го измерения из n результатов.

В качестве характеристики разброса значений использовали среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1} \left(x_i - m \right)^2} . \tag{3}$$

Для получения представления о существенности разброса определяли коэффициент вариации:

$$v = \frac{\sigma}{m} \cdot 100\% . \tag{4}$$

Для исключения из экспериментальных данных грубых ошибок использовали критерий Стьюдента:

$$t_{on} = \frac{\left| x_i - m \right|}{\sigma}, \tag{5}$$

где x_i — значение предполагаемого промаха.

Если экспериментальное значение критерия t_{on} больше табличного значения $t_{0,05}$ при уровне значимости 0,05, то это значение считается грубой ошибкой и устраняется из выборки.

Образцы, прошедшие испытания, представлены на рис. 2.

а *б*

Рис. 2. Изображение образцов стали 65Г после испытаний на износ:
а — образцы без покрытия, контрольные; *б* — образцы с ТВЧ-борированием

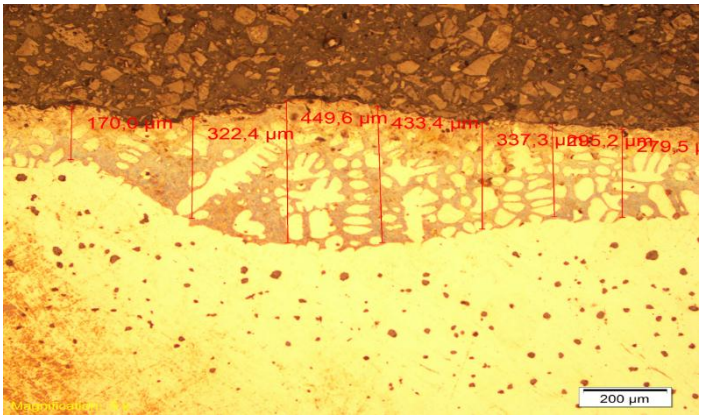


Рис. 3. Микроструктуры образца с борированием. Увеличение в 100 раз

Из рисунка 3 видно, что минимальная толщина покрытия превышает значение 0,15 мм, что достаточно для проведения эксперимента.

Результаты испытаний

Результаты испытаний по сравнительной оценке износостойкости материала стали 65Г и покрытия высокоскоростным ТВЧ-борированием представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1

Результаты испытаний после борирования

№ эксперимента	Твердость основы, HRC	Среднее значение, HRC	Отклонение, HRC	Среднее квадратичное отклонение	Вес до испытаний, г	Вес после испытаний, г	Износ, г	Среднее значение, г	Отклонение, г	Среднее квадратичное отклонение
Образец № 1 без борирования										
1	53,0	52,5	-0,5	0,5	40,9056	40,8956	0,0100	0,0125	-0,0025	0,0025
2	52,0	52,5	0,5	0,5	40,8956	40,8806	0,0150	0,0125	0,0025	0,0025
Образец № 2 без борирования										
3	59,0	59,0	0	0	42,5226	42,5075	0,0151	0,0183	-0,0032	0,0032
4	59,0	59,0	0	0	42,5075	42,4860	0,0215	0,0183	0,0032	0,0032
Среднее значение (математическое ожидание)								0,0154		0,0040

Таблица 2

Сравнение образцов № 3 и 4

Образец № 3										
1	50,0	49,5	-0,5	0,5	40,9174	40,9091	0,0083	0,0059	0,0035	0,0059
2	49,0	49,5	0,5	0,5	40,9091	40,9056	0,0035	0,0059	-0,0083	0,0059
Образец № 4										
3	54,0	52,0	-2,0	2,0	42,5354	42,5290	0,0064	0,0064	0	0
4	50,0	52,0	2,0	2,0	42,5290	42,5226	0,0064	0,0064	0	0
Среднее значение (математическое ожидание)								0,00615		0,0017

Примечание. Шапка как в таблице 1.

Таблица 3

Относительная износостойкость (*E*) стали 65Г

Материал	*E*
Сталь 65Г	
без борирования (эталон)	1,0000
с борированием	2,5040

Вывод

Проведены сравнительные испытания стойкости металла к абразивному износу стали 65Г без борирования и с борированием. На основании результатов расчета по приведенным выше формулам для определения относительной износостойкости (табл. 3) получено, что относительная износостойкость (*E*) стали 65Г, выбранной в качестве эталона, меньше стали 65Г с борированием (*E* = 2,5040).

Литература

1. Лялякин В. П., Соловьев С. А., Аулов В. Ф. Состояние и перспектива упрочнения и восстановления деталей почвообрабатывающих машин сварочно-наплавочными методами // Труды ГОСНИТИ. 2014. Т. 115. С. 96–104.
2. Получение износостойких композиционных боридных покрытий на стали 65Г при ТВЧ-нагреве / В. Ф. Аулов и др. // Технология машиностроения. 2015. № 2. С. 30–34.
3. Комбинированные функциональные покрытия для деталей сельхозмашин сложной формы: конструкция и технология получения / А. В. Ишков и др. // Аграрная наука — сельскому хозяйству: сб. ст. В 3 кн. 2015. С. 59–60.
4. Верхотуров А. Д., Иванов В. И., Коневцов Л. А. Оценка эффективности формирования легированного слоя при ЭИЛ карбидами вольфрамосодержащих твердых сплавов // Труды ГОСНИТИ. 2017. Т. 127. С. 190–201.
5. Влияние природы борирующего агента, флюсов и активаторов на характеристики покрытий, полученных при скоростном борировании легированных сталей / А. В. Ишков и др. // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 142–146.

Сведения об авторах

Аулов Вячеслав Федорович
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
gosniti@mail.ru
Рожков Юрий Николаевич
инженер, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
gosniti@mail.ru
Ишков Алексей Владимирович
кандидат химических наук, доктор технических наук, профессор, Алтайский государственный аграрный университет (АГАУ), г. Барнаул, Россия
olg168@rambler.ru
Кривочуров Николай Тихонович
кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой, Алтайский государственный аграрный университет (АГАУ), г. Барнаул, Россия
krivochurov_nt@mail.ru
Иванайский Виктор Васильевич
доктор технических наук, профессор, Алтайский государственный аграрный университет (АГАУ), г. Барнаул, Россия
alekseyyishk@rambler.ru
Новиков Владимир Савельевич
доктор технических наук, профессор , ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева, г. Москва, Россия
gosniti@mail.ru
Коневцов Леонид Алексеевич
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФБГУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия
konevts@narod.ru

Aulov Vyacheslav Fedorovich
PhD (Engineering), Leading Researcher, Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
gosniti@mail.ru
Rozhkov Yuri Nikolaevich
Engineer, Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
gosniti@mail.ru
Ishkov Aleksey Vladimirovich
PhD (Chemistry), Dr. Sc. (Engineering), Professor, Altai State Agrarian University (ASAU), Barnaul, Russia
olg168@rambler.ru.
Krivochurov Nikolay Tikhonovich
PhD (Engineering), Associate Professor, Head of Department, Altai State Agrarian University (ASAU), Barnaul, Russia
krivochurov_nt@mail.ru
Ivanaysky Vikror Vasil'evich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, Altai State Agrarian University (ASAU), Barnaul, Russia
alekseyyishk@rambler.ru
Novikov Vladimir Savel'evich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, Russia
gosniti@mail.ru
Konevtsov Leonid Alekseevich
PhD (Engineering), Researcher, Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia
konevts@narod.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.511-514
УДК 538.9

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Е. В. Барабанова, О. В. Малышкина, П. С. Самсонова, Я. В. Воробьева

Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

Аннотация

Рассматривается получение композитных пленок на основе полистирола с сегнетоэлектрическим наполнителем. Представлены результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости данных композитов.

Ключевые слова:

полимерные композиты, тонкие пленки, диэлектрическая проницаемость.

THE POLYMER COMPOSITE FILMS WITH FERROELECTRIC EXCIPIENT

E. V. Barabanova, O. V. Malyshkina, P. S. Samsonova, Ya. V. Vorob'eva

Tver State University, Tver, Russia

Abstract

This paper considers the preparation of the composite films based on polystyrene with ferroelectric filler. The results of the investigation of the complex dielectric permittivity of these composites, are presented.

***Keywords*:**

polymer composites, thin films, dielectric permittivity.

Получение композитных материалов, в частности на основе полимеров, — одно из актуальных направлений развития науки на сегодняшний день. В результате совмещения различных по свойствам материалов возникает новый материал, свойства которого не равны простой суперпозиции свойств компонентов системы. Так, диэлектрическая проницаемость полимеров не высока, но они имеют ряд преимуществ перед кристаллами и керамическими материалами, в частности, они более пластичные и прочные, при этом они могут существовать в виде тонких пленок без подложек [1]. Но активные диэлектрики, обладающие практически важными сегнетоэлектрическими характеристиками, являются именно кристаллами или керамикой [2]. Поэтому вызывает как практический, так и теоретический интерес создание композиционных материалов на основе полимеров и сегнетоэлектриков. Ожидается, что такой композит будет обладать высокими диэлектрическими параметрами, пьезоэлектриескими свойствами и одновременно механическими свойствами полимеров [3].

В качестве матрицы для композиционных пленок был выбран полистирол. Это практически важный полимер, который обладает малыми диэлектрическими потерями в широком интервале частот и температур и высоким пробойным напряжением [4, 5]. В связи с этим в литературе рассматривают различные варианты его наполнения частицами порошка диоксида кремния, диоксида титана, титаната бария и др. [3, 6, 7]. В нашей работе в качестве наполнителя использовалась готовая сегнетоэлектрическая керамика ЦТССт–3. Она обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 1200$) и не имеет релаксационных диэлектрических процессов в диапазоне частот 100–10^6 Гц.

Для получения композиционных пленок порошкообразный полистирол $(C_8H_8)_n$ растворяли толуолом в соотношении 1/4. Сегнетоэлектрическую керамику измельчали в ступке. При измельчении таким способом достаточно трудно добиться высокой однородности гранулометрического состава порошка. Как видно из данных, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), размер частиц варьируется от 100 нанометров до 4 микрометров (рис. 1).

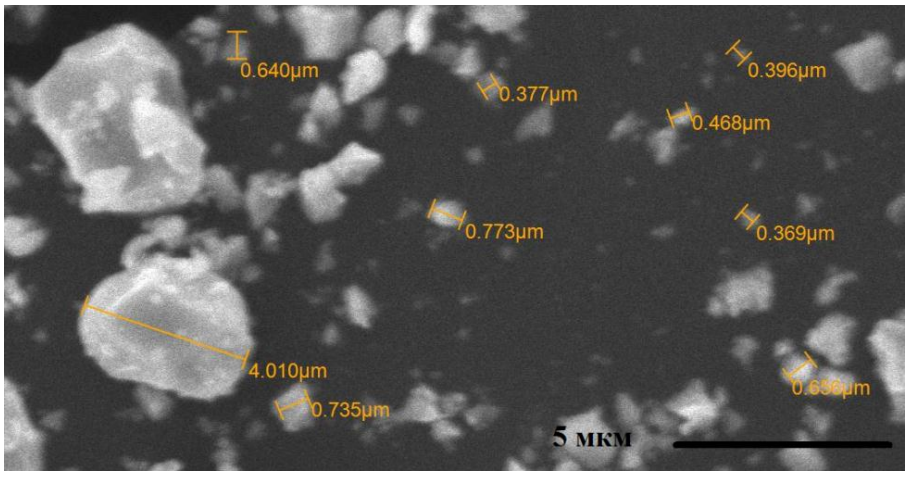


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц порошка измельченной керамики ЦТССт–3

Полученный порошок вводили в раствор полистирола в следующих объемных процентах: 10, 20, 35, 50. Смесь раскатывали по подложке из фторопласта и высушивали при комнатной температуре в вытяжном шкафу до полного прекращения потери массы. Отсутствие подогрева пленок в процессе сушки обусловлено тем, что при нагреве происходит интенсивное испарение толуола, вследствие чего в пленке появляются множественные поры. Толщина полученных описанным выше способом композитных пленок составляла 60–100 мкм (тонкие) и 0,6–1,2 мм (толстые). По мере увеличения процентного содержания наполнителя возрастала хрупкость пленок.

Для исследования диэлектрических свойств из полученных пленок вырезались небольшие образцы, на которые наносились электроды при помощи серебросодержащей пасты. Частотная зависимость комплексной

диэлектрической проницаемости исследовалась при комнатной температуре в диапазоне частот 0,1–10^6 Гц. На рисунке 2, *а* представлена зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты для тонких пленок с наполнителем и чистой полистирольной пленки. Увеличение процентного содержания порошка керамики ЦТССт–3 приводит к увеличению величины диэлектрической проницаемости. В исследуемом диапазоне частот дисперсии диэлектрической проницаемости обнаружено не было. Частотные зависимости для толстых пленок имеют аналогичный характер. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации наполнителя практически линейная.

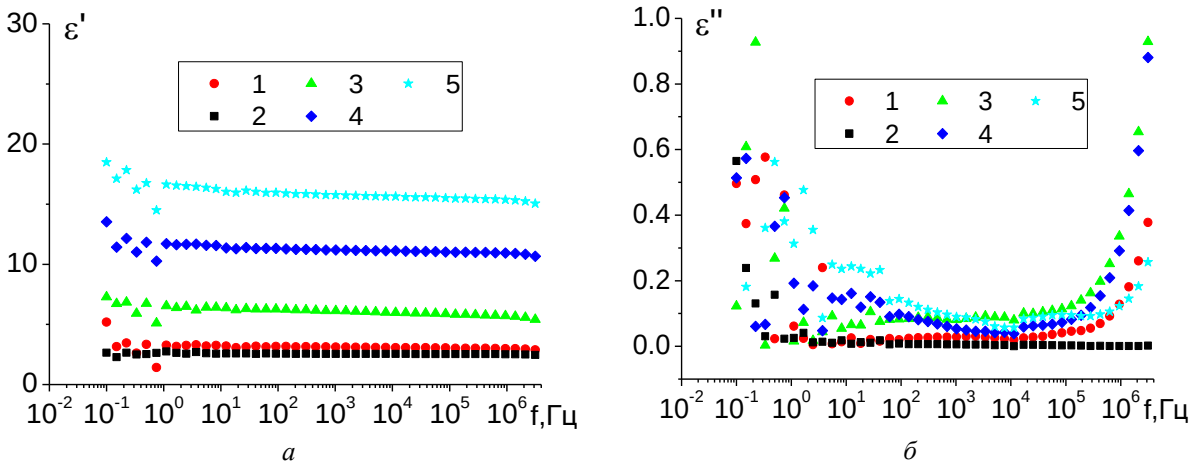


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (*а*) и мнимой (*б*) части диэлектрической проницаемости для пленки чистого полистирола (*1*), композита с содержанием наполнителя 10 % (*2*); 20 % (*3*), 35 % (*4*); 50 % (*5*). Толщина пленок 40–100 мкм

Коэффициент диэлектрических потерь имеет сложную зависимость от концентрации наполнителя и от частоты поля. Стоит отметить, что частотные дисперсии для различных пленок имеют как общие черты, так и отличительные особенности. Общие закономерности для зависимостей ε″(*f*): уменьшение коэффициента потерь на низких (менее 100 Гц) и рост на высоких частотах (более 10^5 Гц) при увеличении частоты поля.

Для чистого полистирола зависимость ε″(*f*) в диапазоне частот 1–10^6 Гц представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс. При введении порошка сегнетоэлектрической керамики она начинает испытывать сильную дисперсию (рис. 2, *б*). Это, по всей видимости, обусловлено тем, что проводимость полистирола мала (10^{-10}–10^{-9} Ом·м$^{-1}$) и слабо зависит от частоты в отличие от проводимости керамики. Дисперсия проводимости керамики ЦТССт–3 выражается в росте электропроводности при увеличении частоты (10^{-8}–10^{-4} Ом·м$^{-1}$). Также ведет себя проводимость полученных композитных пленок. Таким образом, рост потерь в пленках на высоких частотах связан с увеличением их проводимости, вызванной введением более высокопроводящего наполнителя в полистирол.

На низких частотах (меньше 100 Гц) в композитных пленках растут потери при уменьшении частоты. Аналогичное поведение ε″(*f*) характерно для твердых керамических сегнетоэлектриков [2] и связано с поляризацией Максвелла — Вагнера, возникающей на границах зерен керамики. Согласно данным РЭМ, размер частиц порошка наполнителя меньше или равен размерам зерен данной керамики. Также на низких частотах (меньше 1 Гц) дополнительный вклад в диэлектрические потери вносит полимерная матрица: начинаются подвижки молекулярных диполей под влиянием внешнего поля [4, 8]. В случае композита заряды при миграционной поляризации накапливаются на границе раздела полимер — порошок. Сосуществование этих процессов поляризации и их взаимное влияние приводят к наблюдаемому скачкообразному росту потерь: при приложении переменного поля эти медленные процессы не успевают следовать за ним, но время его действия достаточно, чтобы вывести из равновесного положения связанные заряды.

В диапазоне частот 100–10^5 Гц величина ε″ более сложно зависит от частоты и соотношения компонент. Только в районе 100 Гц прослеживается зависимость величины диэлектрических потерь от объемной доли наполнителя: с ростом концентрации наполнителя увеличиваются потери таким образом, что в пленках с содержанием керамики 35 и 50 % появляется максимум на данной частоте. Далее эта зависимость не соблюдается. Отсутствие подобного максимума для керамики ЦТССт–3 и его зависимость от концентрации наполнителя говорят о том, что подобное поведение комплексной диэлектрической проницаемости связано не с тепловой поляризацией сегнетоэлектрического порошка, а с еще одним механизмом миграционной поляризации. При увеличении концентрации наполнителя появляется еще одна неоднородность в композите — граница между частицами порошка.

Повторяемость результатов у разных композитных пленок при измерении диэлектрической проницаемости говорит о том, что среднее электрическое поле в гетерогенной системе определяется свойствами наполнителя. На него мало влияет форма и размер частиц и однородность их гранулометрического состава. Следовательно, однородность порошка-наполнителя не влияет на диэлектрическую проницаемость композитных пленок, но существенна для диэлектрических потерь.

Литература
1. Электрические свойства полимеров / под ред. В. И. Сажина. Изд. 2-е, пер. Л.: Химия, 1977. 192 с.
2. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П., Раевский И. П. Физика активных диэлектриков. Р. н/Д.: ЮФУ, 2009. 480 с.
3. Лущейкин Г. А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы // ФТТ. 2006. Т. 48, вып. 6. С. 963–966.
4. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.
5. Сажин Б. И., Орлова Т. П., Лобанов А. М. Исследование диэлектрических потерь полистирола и некоторых сополимеров стирола в стеклообразном состоянии // Высокомолекулярные соединения А. 1968. № 8. С. 1921–1929.
6. Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А. Исследование релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола с включениями диоксида титана // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2011. № 141. С. 25–33.
7. Диэлектрические свойства композитных материалов на основе стабилизированных наночастиц $BaTiO_3$ / А. С. Сизов и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. 2014. № 3. С. 80–86.
8. Лущейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.

Сведения об авторах

Барабанова Екатерина Владимировна
кандидат физико-математических наук, Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
pechenkin_kat@mail.ru
Малышкина Ольга Витальевна
доктор физико-математических наук, Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
Olga.Malyshkins@mail.ru
Самсонова Полина Сергеевна
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
polinasamsonova01@mail.ru
Воробьева Яна Валерьевна
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
vorobeva_yana_95@mail.ru

Barabanova Ekaterina Vladimirovna
PhD (Physics & Mathematics), Tver State University, Tver, Russia
pechenkin_kat@mail.ru
Malyshkina Olga Vital'evna
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tver State University, Tver, Russia
Olga.Malyshkins@mail.ru
Samsonova Polina Sergeevna
Tver State University, Tver, Russia
polinasamsonova01@mail.ru
Vorob'eva Yana Valer'evna
Tver State University, Tver, Russia
vorobeva_yana_95@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.514-518
УДК 54.057 : 546.284 + 546.42'284 + 549.671/.64 + 544.344.016.2 : 543.572.3 + 543.442.2

ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ИХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМ

А. А. Бегларян[1,2], С. А. Меликян[1], А. М. Терзян[1], Т. А. Овсепян[1], А. Р. Исаакян[1], Н. О. Зулумян[1]

[1] Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
[2] Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

Аннотация

Исследуется взаимодействие в водной среде между гидросиликагелем, выделенном из серпентинов $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, гидроксидом натрия NaOH и хлоридом стронция $SrCl_2$. Установлено, что перемешивание в условиях атмосферного давления в течение 2 ч кипящей водной суспензии, приготовленной из одновременно смешанных указанных реагентов, приводит главным образом к образованию гидратированной формы силиката стронция $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, которая при нагреве до 700 °C превращается в ортосиликат стронция Sr_2SiO_4. Обработка при более высоких температурах способствует формированию метасиликата стронция $SrSiO_3$.

Ключевые слова:

серпентинит, гидросиликагель, $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$, термообработка, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$.

THE FORMATION OF STRONTIUM SILICATES FROM THEIR HYDRATED FORMS

H. A. Beglaryan[1,2], S. A. Melikyan[1], A. M. Terzyan[1], T. H. Hovsepyan[1], A. R. Isahakyan[1], N. H. Zulumyan[1]

[1] Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
[2] Yerevan State University, Yerevan, Armenia

Abstract

In the paper the interaction among the hydrosilicagel recovered from serpentines $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, sodium hydroxide NaOH and strontium chloride $SrCl_2$ in aqueous medium, has been investigated. It has been revealed that two-hour stirring of the boiling aqueous suspension prepared from the mentioned reagents jointly mixed in air at ambient pressure largely results in the formation of hydrated species of strontium silicate like $Sr_3Si_2O_7{\cdot}4H_2O$ that transforms into strontium orthosilicate Sr_2SiO_4 on heating up to 700 °C. Subsequent heating up to higher temperatures leads to the formation of strontium metasilicate $SrSiO_3$.

***Keywords*:**

serpentine, hydrosilicagel, $Sr_3Si_2O_7{\cdot}4H_2O$, $Sr_3Si_2O_7{\cdot}3H_2O$, heat-treatment, Sr_2SiO_4, $SrSiO_3$.

Силикаты стронция находят широкое применение при изготовлении люминофоров. В этом аспекте особое внимание исследователей привлекает ортосиликат стронция Sr_2SiO_4, который, благодаря наличию изолированных тетрагональных SiO_4 групп в его структуре, отличается стабильной кристаллической структурой, механической прочностью и высокотемпературной стабильностью [1–5]. Кроме традиционного твердофазного многочасового высокотемпературного синтеза (1200 °C и выше), осуществляемого путем прямого взаимодействия карбоната стронция $SrCO_3$ с диоксидом кремния SiO_2 [3–7], разрабатываются также двухстадийные способы, основанные на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия солей стронция (нитрат $Sr(NO_3)_2$ или хлорид стронция $SrCl_2$) с кремнеземсодержащими реагентами (силикагель, тетраэтоксисилан или силикат натрия $Na_2SiO_3{\cdot}9H_2O$) и дальнейшем обжиге полученных веществ [8–11], которые также отличаются технологической сложностью и требуют большие расходы энергии. При атмосферном давлении, а также в гидротермальных условиях при взаимодействии различных форм диоксидов кремния или $Na_2SiO_3{\cdot}9H_2O$ и гидроксида стронция $Sr(OH)_2{\cdot}8H_2O$ в жидкой среде очень часто образуются гидратированные силикаты стронция (например, $3SrO{\cdot}2Si0_2{\cdot}3H_2O$ или $3SrO{\cdot}2Si0_2{\cdot}4H_2O$) [12], которые представляют большой интерес, поскольку они могут выступать в роли интермедиантов, иначе говоря, промежуточных соединений, при синтезе силикатов стронция [13].

С помощью нового подхода к кислотной обработке термообработанных серпентинитов[1] удалось получить гидросиликагель, содержащий до 5,8 % SiO_2 [14]. Исследования показали, что в отличие от известных традиционных форм SiO_2 он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в Si–O–Si-мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных Si–O(Si)-связей в структуре кремнезема [15, 16]. Применение его в качестве исходного реагента позволило не только упростить методику получения некоторых веществ (корунда, кремния, β-волластонита), но и понизить температуру начала их твердофазного синтеза [17–19].

Принимая во внимание вышеуказанный факт, данная работа посвящена исследованию взаимодействия между реагентами в системе SiO_2–NaOH–$SrCl_2$–H_2O, где в качестве SiO_2 использовался гидросиликагель, выделенный из серпентинов, посредством дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

По разработанной методике из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения), синтезировался образец гидросиликагеля, содержащий 5,6 % SiO_2. Затем в 50 мл дистиллированной воды одновременно помещали навеску гидросиликагеля, NaOH и гексагидрат хлорида стронция $SrCl_2{\cdot}6H_2O$, взятые в мольном соотношении 1 : 9 : 2,5. Подготовленный образец суспензии нагревался до температуры кипения (95 °C) и кипящий раствор перемешивался приводной мешалкой в течение 2 ч. Пульпа, образующаяся после обработки каждого образца, отделялась от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывалась дистиллированной водой для удаления Na^+- и Cl^--ионов. Полученный осадок выдерживался при температуре 80–100 °C в течение 24 ч в сушильном шкафу “KBC G–100/250” производства фирмы “Premed” (Варшава, Польша). Затем высушенный образец подвергался РФА на дифрактометре «ДРОН–3» (Россия) с использованием никелевого фильтра при скорости движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$ и ДТА на дериватографе “Q–1500 D” фирмы “MOM” (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10 °C·мин$^{-1}$. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 г.

Результаты РФА образца, высушенного при температуре 100 °C, показали, что перемешивание в течение 2 ч кипящего водного раствора, приготовленного из выделенного из серпентинов гидросиликагеля, NaOH и $SrCl_2$, приводит к образованию гидратированной формы силиката стронция типа $Sr_3Si_2O_7{\cdot}4H_2O$ ($3SrO{\cdot}2Si0_2{\cdot}4H_20$).

[1]Серпентинит — горная порода, состоящая в основном из минерала серпентина $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Доказательством этого являются дифракционные пики, соответствующие $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ (Card № 06–0473), на рентгенограмме синтезированного промежуточного образца (рис. 1).

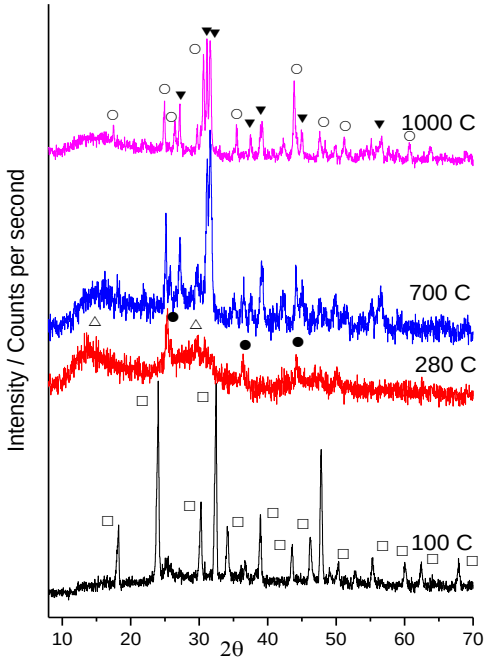


Рис. 1. Дифрактограммы образца, синтезированного перемешиванием 2 ч кипящей водной суспензии из SiO_2, NaOH и $SrCl_2$, взятых в мольном соотношении 1 : 9 : 2,5 и термообработанного в температурном интервале от 100 до 1000 °C: □ — $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$; ● — $SrCO_3$; △ — $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$; ▼ — Sr_2SiO_4; ○ — $SrSiO_3$

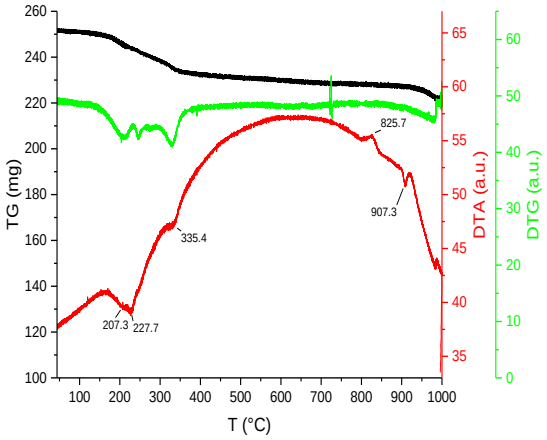


Рис. 2. Кривые TG, DTG и DTA образца, полученного перемешиванием в течение 2 ч кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO_2, NaOH и $SrCl_2$, взятых в мольном соотношении 1 : 9 : 2,5

Кривая ДТА (DTA) образца в области низких температур 200–350 °C демонстрирует три эндотермических эффекта с минимумами 207,3; 227,7 и 335,4 °C, что свидетельствует о поэтапном выделении связанной воды из синтезированного интермедианта (рис. 2). Термогравиметрическая кривая (TG) показывает, что этот процесс протекает со значительной потерей массы и продолжается вплоть до 400 °C (рис. 2). Известно, что ход кривой DTA с двухстадийным выделением воды характерен для $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, а с одностадийным — для $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ [12]. Согласно результатам РФА, промежуточным соединением, полученным в данном случае, является в основном $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ (рис. 1). Поэтому неудивительно, что на кривой DTA этого образца до 250 °C наблюдается два эндотермических пика (рис. 2), свидетельствующих о двухстадийном выделении воды из $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$. Третий эндотермический эффект с минимумом 335,4 °C скорее всего вызван удалением воды из $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ и косвенно указывает на незначительное его количество, образованное в интермедианте. Постадийное выделение воды подтверждается также ходом дифференциальной термогравиметрической кривой (DTG). После удаления воды на кривой DTA выше 800 °C прослеживается слабый, едва заметный, экзотермический пик со значением максимума 825,7 °C, который, согласно данным TG и DTG, протекает без каких-либо существенных количественных изменений (рис. 2).

Для выяснения всех термически индуцированных процессов и фазовых превращений, протекающих в промежуточном соединении при нагреве, был проведен детальный РФА анализ образцов $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, полученных после термообработки при 280, 700 и 1000 °C. Значения температур обжига устанавливались и контролировались с помощью муфельной печи “Wise Therm F digital” (China).

После выдержки образца $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ при 280 °C на рентгенограмме рефлексы отражения $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ исчезают и регистрируются едва заметные дифракционные пики, характерные для гидрата силиката стронция $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ (Card № 06–0424) (рис. 1), присутствие которого было обнаружено также ДТА (рис. 2). На дифрактограмме образца $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, обработанного при 280 °C, прослеживаются также слабые рефлексы отражения карбоната стронция (Card № 01–0556) (рис. 1). Термообработка до 700 °C приводит к полному выделению связанной воды, разложению $SrCO_3$ и формированию кристаллов ортосиликата стронция, на что указывает полное исчезновение рефлексов отражения, свойственных гидратированным формам силиката стронция $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ и $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$, а также $SrCO_3$, и появление интенсивных дифракционных пиков, характерных для Sr_2SiO_4 (Card № 39–1256) (рис. 1). Дальнейший его нагрев до 1000 °C уже приводит к увеличению интенсивности рефлексов отражения метасиликата стронция $SrSiO_3$ (Card № 30–1302) (рис. 1).

Из экспериментальных данных следует, что на кривой DTA образца слабый экзотермический пик в области выше 800 °C вызван только процессом образования метасиликата стронция $SrSiO_3$, а все фазовые переходы в температурном интервале от 400 до 800 °C протекают без каких-либо тепловых явлений и массовых изменений (рис. 2).

Анализируя полученные данные, можно заключить следующее. Двухчасовое перемешивание кипящей водной суспензии, приготовленной одновременно из NaOH, $SrCl_2$ и гидросиликагеля, заранее полученного из серпентина, приводит к образованию гидратированного силиката стронция типа $Sr_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, который при нагреве начиная с температуры 350 °C после удаления воды начинает постепенно кристаллизоваться в Sr_2SiO_4. При этом наиболее сформированные кристаллы ортосиликата стронция наблюдаются для образцов, обработанных до 700 °C. Нагрев выше 700 °C нецелесообразен, поскольку он приводит к формированию метасиликата стронция $SrSiO_3$ наряду с Sr_2SiO_4.

Итак, благодаря применению в системе SiO_2–NaOH–$SrCl_2$–H_2O в качестве исходного реагента гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, удается не только синтезировать силикаты стронция, в частности ортосиликат стронция, при низких температурах, но и значительно упростить процедуру их получения.

Эти исследования представляют большой практический интерес, поскольку позволяют найти оптимальные параметры для дальнейшей разработки эффективной методики получения ортосиликата стронция и люминофоров на его основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Литература

1. White light-emitting diodes of GaN-based Sr_2 SiO_4: Eu and the luminescent properties / J. K. Park et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82, no. 5. P. 683–685.
2. Dosimetric features of strontium orthosilicate (Sr_2 SiO_4) doped with Eu^{2+} / J. Barzowska et al. // Radiat. Phys. Chem. 2014. Vol. 104. P. 31–35.
3. Lee J. H., Kim Y. J. Photoluminescent properties of Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} phosphors prepared by solid-state reaction method // Materials Science and Engineering: B. 2008. Vol. 146, no. 1. P. 99–102.
4. Photoluminescence spectra tuning of Eu^{2+} activated orthosilicate phosphors used for white light emitting diodes / H. He et al.// Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2009. Vol. 20, no. 5. P. 433–438.
5. Hsu C.-H., Jagannathan R., Lu C.-H. Luminescent enhancement with tunable emission in Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} phosphors for white LEDs // Materials Science and Engineering: B. 2010. Vol. 167, no. 3. P. 137–141.
6. Preparation mechanism and luminescence of Sr_2SiO_4 : Eu phosphor from (Sr, Eu) CO_3@ SiO_2 core-shell precursor Hu Y. et al. // Open Journal of Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 2, no. 1. P. 6.
7. Effect of NH_4F flux on structural and luminescent properties of Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} phosphors prepared by solid-state reaction method / H. Guo et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, no. 8. P. J310–J314.
8. Hsu W.-H., Sheng M.-H., Tsai M.-S. Preparation of Eu-activated strontium orthosilicate ($Sr_{1,95}SiO_4$: $Eu_{0,05}$) phosphor by a sol-gel method and its luminescent properties // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 467, no. 1. P. 491–495.
9. Kamei S., Kojima Y., Nishimiya N. Preparation and fluorescence properties of novel red-emitting Eu^{3+}-activated amorphous alkaline earth silicate phosphors // J. Lumin. 2010. Vol. 130, no. 11. P. 2247–2250.
10. Structure and site selective luminescence of sol-gel derived Eu : Sr_2SiO_4 / S. K. Gupta et al. // J. Lumin. 2012. Vol. 132, no. 6. P. 1329–1338.
11. Nanorods of white light emitting Sr_2SiO_4 : Eu^{2+}: microemulsion-based synthesis, EPR, photoluminescence, and thermoluminescence studies / S. K. Gupta et al. // Journal of Experimental Nanoscience. 2015. Vol. 10, no. 8. P. 610–621.
12. Carlson E. T., Wells L. S. Hydrothermal Preparation of Some Strontium Silicates // Journal of ResEarch of the National Bureau of Standards. 1953. Vol. 51, no. 2. P. 73–80.
13. Osamu Y., Yoshifumi I., Kiyoshi S. Formation of Sr_2SiO_4 and $SrSiO_3$ from Strontium Silicate Hydrate Prepared by the Alkoxy Method // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. Vol. 53, no. 1. P. 275–276.
14. Пат. Рос. Федерация 2407704 C2. Способ комплексной обработки серпентинитов; опубл. 2010.
15. An IR spectroscopic study of amorphous silicas / A. R. Isahakyan et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 85, no. 1. P. 72–75.
16. The structural characteristics of amorphous silicas / N. O. Zulumyan et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84, no. 4. P. 700–702.
17. Torosyan A., Zulumyan N., Hovhannisyan Z., Ghazaryan S. EPD Congress 2005 as held at the 2005 TMS Annual Meeting, 2005. P. 779–785.
18. The influence of mechanical activation on the process of thermal reduction of Silica by Magnesium powder / N. Zulumyan et al. // Magnesium Technology 2006. 2006. P. 351–354.
19. The Influence of NaOH on the Synthesis of Calcium Silicates / N. Zulumyan et al. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2017. Vol. 27, no. 5. P. 1323–1332.

Сведения об авторах

Бегларян Айк Алексанович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения;
Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения
Hayk_b@ysu.am

Меликян Стелла Артуровна
Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Stella.melikyan@mail.ru
Терзян Анна Мигрaновна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
AnnaMir1985@mail.ru
Овсепян Тамара Акоповна
Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
tamara.hovsepyan.47@mail.ru
Исаакян Анна Рафаэловна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Isahakyananna@yahoo.com
Зулумян Ншан Оганесович
доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Zulumnshan@rambler.ru

Beglaryan Hayk Aleksanovich
PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia; Yerevan State University, Yerevan, Armenia
Hayk_b@ysu.am
Melikyan Stella Arthurovna
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Stella.melikyan@mail.ru
Terzyan Anna Mihranovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
AnnaMir1985@mail.ru
Hovsepyan Tamara Hakopovna
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
tamara.hovsepyan.47@mail.ru
Isahakyan Anna Raphaelovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Isahakyananna@yahoo.com
Zulumyan Nshan Hovhannesovich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Zulumnshan@rambler.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.518-522
УДК 54.057 : 546.284 + 546.43'284 + 549.671/.64 + 544.344.016.2 : 543.572.3 + 543.442.2

ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТОВ БАРИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ

А. А. Бегларян[1,2], С. А. Меликян[1], А. М. Терзян[1], А. М. Казанчян[1], А. Р. Исаакян[1], Н. О. Зулумян[1]

[1] Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
[2] Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

Аннотация

Исследуется взаимодействие в водной среде между гидросиликагелем, выделенном из серпентинов $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, гидроксидом натрия NaOH и хлоридом бария $BaCl_2$. Установлено, что одночасовое перемешивание в условиях атмосферного давления кипящей водной суспензии, приготовленной из указанных реагентов, приводит к образованию BaH_2SiO_4, который при нагреве до 800 °C кристаллизуется в силикаты бария типа $BaSiO_3$ и Ba_2SiO_4.

Ключевые слова:

серпентин, гидросиликагель, BaH_2SiO_4, термообработка, $BaSiO_3$, Ba_2SiO_4.

BARIUM SILICATES FORMATION BASED ON SILICAGEL PRODUCED FROM SERPENTINES

H. A. Beglaryan[1,2], S. A. Melikyan[1], A. M. Terzyan[1], A. M. Kazanchyan[1], A. R. Isahakyan[1], N. H. Zulumyan[1]

[1] Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
[2] Yerevan State University, Yerevan, Armenia

Abstract

In the paper the interaction among the hydrosilicagel recovered from serpentines $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, sodium hydroxide NaOH and barium chloride $BaCl_2$ in aqueous medium, has been investigated. It has been revealed that one-hour stirring of the boiling aqueous suspension prepared from the mentioned reagents in air at ambient pressure results in the formation of BaH_2SiO_4 crystallizing into $BaSiO_3$ и Ba_2SiO_4 on heating up to 800 °C.

***Keywords*:**

serpentine, hydrosilicagel, BaH_2SiO_4, heat-treatment, $BaSiO_3$, Ba_2SiO_4.

Высокая химическая и термическая стабильность, структурное разнообразие делает силикаты бария (Ba_2SiO_4, $BaSiO_3$, $BaSi_2O_5$, Ba_3SiO_5, $Ba_5Si_8O_4$) весьма привлекательным материалом при изготовлении люминофоров для светоизлучающих диодов, флуоресцентных ламп, плазменных экранов и т. д. [1–3]. Одним из наиболее широко распространённых способов получения люминофоров на основе силикатов бария, в частности ортосиликата бария Ba_2SiO_4, является твердофазный многочасовой высокотемпературный синтез (1200 °C и выше), осуществляемый путем прямого взаимодействия карбоната бария $BaCO_3$ с диоксидом кремния SiO_2 [1–6]. Предлагаются также двухстадийные способы, основанные на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия солей бария (нитрат $Ba(NO_3)_2$ или хлорид бария $BaCl_2$) с кремнеземсодержащими реагентами (силикагель, тетраэтоксисилан или силикат натрия $Na_2SiO_3{\cdot}9H_2O$), обычно осуществляемые в гидротермальных условиях, и дальнейшем длительном обжиге полученных веществ [7–10]. Следует отметить, что все эти способы отличаются технологической сложностью и требуют больших расходов энергии.

С помощью нового подхода к кислотной обработке дегитратированных серпентинитов[1] удалось получить гидросиликагель, содержащий до 5,8 % SiO_2 [11]. Исследования показали, что в отличие от известных традиционных форм SiO_2 он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в Si–O–Si-мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных Si–O(Si)-связей в структуре кремнезема [12, 13]. Применение его в качестве исходного реагента позволило не только упростить методику получения некоторых веществ (корунда, кремния, β-волластонита), но и понизить температуру начала их твердофазного синтеза [14–16].

Принимая во внимание вышеуказанный факт, данная работа посвящена исследованию взаимодействия между реагентами в системе SiO_2–NaOH–$BaCl_2$–H_2O, где в качестве SiO_2 использовался гидросиликагель, выделенный из серпентинов, посредством дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

По разработанной методике из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения), синтезировался образец гидросиликагеля, содержащий 5,6 % SiO_2. NaOH растворяли в 50 мл дистиллированной воды. В реакционный сосуд вносили отдельно навеску гидросиликагеля и добавляли раствор гидроксида натрия. Полученный раствор нагревали до температуры кипения (95 °C) и перемешивали 10 мин. Затем в кипящий раствор добавляли $BaCl_2$, который перемешивали приводной мешалкой еще 1 ч. Исходные реагенты брались в мольном соотношении SiO_2 : NaOH : $BaCl_2$ = 1 : 4 : 2. Пульпа, образующаяся после обработки каждого образца, отделялась от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывалась дистиллированной водой для удаления Na^+- и Cl^--ионов. Полученный осадок выдерживался при температуре 80–100 °C в течение 24 ч в сушильном шкафу “KBC G–100/250” производства фирмы “Premed” (Варшава, Польша). Затем высушенный образец подвергался РФА на дифрактометре «ДРОН–3» (Россия) с использованием никелевого фильтра при скорости движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$ и ДТА на дериватографе “Q–1500 D” фирмы “MOM” (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10°C·мин$^{-1}$. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 г.

Результаты РФА образца, высушенного при температуре 100 °C, показали, что перемешивание в течение 1 ч кипящего водного раствора, приготовленного из выделенного из серпентинов гидросиликагеля, NaOH и $BaCl_2$, приводит к образованию BaH_2SiO_4. Доказательством этого являются дифракционные пики, соответствующие BaH_2SiO_4 (Card № 75–1429), на рентгенограмме синтезированного промежуточного образца (рис. 1). Кроме того, регистрируются рефлексы карбоната бария (Card № 71–2394) (рис. 1).

Кривая ДТА (DTA) образца демонстрирует ряд эндотермических эффектов — два в области 300–450 °C, один выше 800 °C и еще два около и выше 900 °C. (рис. 2). Термогравиметрическая кривая (TG) показывает, что вплоть до 400 °C процессы в интермедианте протекают с незначительной потерей массы и лишь нагрев выше 900 °C приводит к резкому уменьшению веса вещества (рис. 2), что подтверждается также ходом дифференциальной термогравиметрической кривой (DTG). Согласно данным TG и DTG, эндотермический пик на кривой DTA выше 800 °C протекает без каких-либо существенных количественных изменений (рис. 2).

Для выяснения всех термически индуцированных процессов и фазовых превращений, протекающих в промежуточном соединении при нагреве, был проведен РФА анализ образцов BaH_2SiO_4, полученных после термообработки при 620, 700, 800 и 1000 °C. Значения температур обжига устанавливались и контролировались с помощью муфельной печи “Wise Therm F digital” (China).

[1] Серпентинит — горная порода, состоящая в основном из минерала серпентина $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$.

После выдержки образца BaH_2SiO_4 при 620 °C на рентгенограмме рефлексы отражения BaH_2SiO_4 исчезают и остаются только дифракционные пики, характерные для карбоната бария (рис. 1). Термообработка до 700 °C приводит к разложению $BaCO_3$ и переходу интермедианта в аморфное состояние, на что указывает уменьшение интенсивностей дифракционных пиков карбоната бария и полное исчезновение всех остальных рефлексов на рентгенограмме. Однако дифрактограмма образца, обработанного при 800 °C, уже демонстрирует интенсивные дифракционные пики, характерные для Ba_2SiO_4 и $BaSiO_3$. Дальнейший его нагрев до 1000 °C способствует увеличению интенсивностей рефлексов отражения $BaSiO_3$ (Card № 30–1302) (рис. 1).

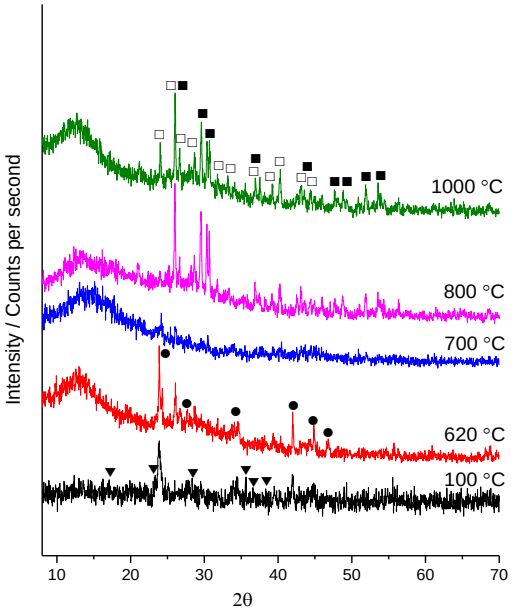


Рис. 1. Дифрактограммы образца, синтезированного перемешиванием в течение 1 ч кипящей водной суспензии из SiO_2, NaOH и $BaCl_2$, взятых в мольном соотношении 1 : 4 : 2 и термообработанного в температурном интервале от 100 до 1000 °C: ▼ — BaH_2SiO_4;, ● — $BaCO_3$; ■ — Ba_2SiO_4;

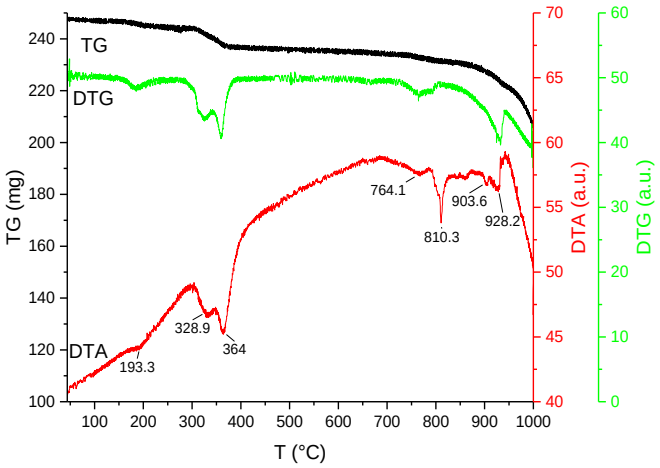


Рис. 2. Кривые TG, DTG и DTA образца, полученного перемешиванием в течение 1 ч кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO_2, NaOH и $BaCl_2$, взятых в мольном соотношении 1 : 4 : 2

Из экспериментальных данных следует, что на кривой DTA образца эндотермический пик в области выше 800 °C вызван процессами образования Ba_2SiO_4 и $BaSiO_3$ (рис. 2). При этом фазовый переход синтезированного BaH_2SiO_4 в аморфное состояние в температурном интервале от 400 до 800 °C практически протекают без каких-либо тепловых явлений и заметных массовых изменений; а незначительная потеря веса в области 750 °C, едва прослеживаемая на кривых TG и DTG, вызвана разложением $BaCO_3$ (рис. 2).

Анализируя полученные данные, можно заключить следующее. Одночасовое перемешивание кипящей водной суспензии, приготовленной из гидросиликагеля, заранее полученного из серпентина, NaOH и $BaCl_2$, приводит к образованию BaH_2SiO_4, который в процессе термообработки после разложения в интервале температур 300–400 °C переходит в аморфное состояние и находится в нем при нагреве до 700 °C, а затем при 800–820 °C кристаллизуется в силикаты бария типа Ba_2SiO_4 (Card № 77–0150) и $BaSiO_3$ (Card № 70–2112), дальнейший нагрев выше 800 °C лишь способствует увеличению доли $BaSiO_3$ в синтезированном продукте.

Итак, благодаря применению в системе SiO_2–NaOH–$BaCl_2$–H_2O в качестве исходного реагента гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, удается не только синтезировать силикаты бария, включая ортосиликат бария, при низких температурах, но и значительно упростить процедуру их получения, минуя стадию автоклавной обработки и сокращая длительность многочасового обжига.

Эти исследования представляют большой практический интерес, поскольку позволяют создать все предпосылки для дальнейшей разработки эффективной методики получения силикатов бария и люминофоров на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Литература

1. Pires A. M., Davolos M. R., Malta O. L. Eu^{3+}–O^{2-} associates luminescence in Ba_2SiO_4 // J. Lumin. 1997. Vol. 72–74, N Supplement C. P. 244–246.

2. Red, Green, and Blue Photoluminescence of Ba(2)SiO(4):M (M = Eu(3+), Eu(2+), Sr(2+)) Nanophosphors / H. C. Streit et al. // Materials. 2013. Vol. 6, no. 8. P. 3079–3093.
3. Ferracin L. C., Davolos M. R., Nunes L. A. O. Mn_4^{3-} NIR lminescence in Ba_2SiO_4 // J. Lumin. 1997. Vol. 72–74. N Supplement C. P. 185–187.
4. Luminescence characteristics of yellow emitting $Ba_3SiO_5 : Eu^{2+}$ phosphor / J. K. Park et al. // Journal of Materials Science. 2005. Vol. 40, no. 8. P. 2069–2071.
5. Herrmann A., Simon A., Rüssel C. Preparation and Luminescence Properties of Eu^{2+}-Doped $BaSi_2O_5$ Glass-Ceramics, 2012.
6. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses / L. Mishra et al. // J. Lumin. 2016. Vol. 169, Part A. P. 121–127.
7. Controlled synthesis of Eu^{2+}-doped barium silicate nanostructures and their optical properties / Z. Lu et al. // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, no. 6. P. 5305–5310.
8. Particle morphology and luminescence properties of green emitting $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ through a hydrothermal reaction route / J. K. Han et al. // J. Lumin. 2015. Vol. 161, N Supplement C. P. 20–24.
9. Yao Y., Zhou Z., Ye F. Properties of a novel $Ba_5Si_8O_{21}:Eu^{2+}$, Nd^{3+} phosphor: Bulk and 1D nanostructure with PVP synthesized by sol-gel and electrospinning // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 712, N Supplement C. P. 213–218.
10. Kamei S., Kojima Y., Nishimiya N. Preparation and fluorescence properties of novel red-emitting Eu^{3+}-activated amorphous alkaline earth silicate phosphors // J. Lumin. 2010. Vol. 130, no. 11. P. 2247–2250.
11. Пат. Рос. Федерация 2407704 C2. Способ комплексной обработки серпентинитов; опубл. 2010.
12. An IR spectroscopic study of amorphous silicas / A. R. Isahakyan et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 85, no. 1. P. 72–75.
13. The structural characteristics of amorphous silicas / N. O. Zulumyan et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84, no. 4. P. 700–702.
14. Torosyan A., Zulumyan N., Hovhannisyan Z., Ghazaryan S. EPD Congress 2005 as held at the 2005 TMS Annual Meeting, 2005. P. 779–785.
15. The influence of mechanical activation on the process of thermal reduction of silica by magnesium powder / N. Zulumyan et al. // Magnesium Technology 2006. 2006. P. 351–354.
16. The Influence of NaOH on the Synthesis of Calcium Silicates / N. Zulumyan et al. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2017. Vol. 27, no. 5. P. 1323–1332.

Сведения об авторах

Бегларян Айк Алексанович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения;
Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения
Hayk_b@ysu.am
Меликян Стелла Артуровна
Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Stella.melikyan@mail.ru
Терзян Анна Мигрануовна
кандидат технических наук,Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
AnnaMir1985@mail.ru
Казанчян Аида Мартиросовна
Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
aida.kazanchyan@mail.ru
Исаакян Анна Рафаэловна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Isahakyananna@yahoo.com
Зулумян Ншан Оганесович
доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Zulumnshan@rambler.ru

Beglaryan Hayk Aleksanovich
PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia; Yerevan State University, Yerevan, Armenia
Hayk_b@ysu.am
Melikyan Stella Arthurovna
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Stella.melikyan@mail.ru
Terzyan Anna Mihranovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
AnnaMir1985@mail.ru
Ghazanchyan Aida Martirosovna,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
aida.kazanchyan@mail.ru

Isahakyan Anna Raphaelovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Isahakyananna@yahoo.com
Zulumyan Nshan Hovhannesovich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Zulumnshan@rambler.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.522-526
УДК 546.882-33”34

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

С. В. Владимирова, С. В. Аксенова, Д. В. Иваненко, М. Н. Палатников, В. И. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

На основе закономерностей ионного обмена в водных средах разработаны общие подходы к направленному синтезу сегнетоэлектрических материалов в виде монофазных наноразмерных порошков сложных оксидов ниобия и щелочных металлов стехиометрического состава.

Ключевые слова:

метаниобаты щелочных металлов, ионный обмен, синтез, функциональные материалы.

THE PRODUCTION OF POWDERS OF COMPLEX OXIDES OF TRANSITION METALS IN AQUEOUS MEDIA USING INORGANIC PRECURSORS

S. V. Vladimirova, S. V. Aksenova, D. V. Ivanenko, M. N. Palatnikov, V. I. Ivanenko

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Abstract

On the basis of regularities of complexation and ion exchange in aqueous media, there have been developed a strategy and principles of directed synthesis of ferroelectric materials as monophase nano-size powders of complex niobium and alkali metal oxides of stoichiometric composition.

***Keywords*:**

metaniobate of alkali metals, ion exchange, synthesis, functional materials.

Метаниобаты щелочных металлов, обладая уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, являются перспективными сегнето-, пьезо-, пиро- и оптическими материалами, находящими широкое применение в различных областях электронной техники [1]. В последние десятилетия возрос интерес к наноразмерным порошкам сегнетоэлектрических материалов. Такие порошки используются для производства электротехнических керамик различного назначения. Для миниатюризации элементной базы, обеспечения высоких, однородных и стабильных характеристик получаемых материалов с целью наиболее полного использования присущих им свойств необходимы монофазные наноразмерные порошки строго заданного стехиометрического состава узких гранулометрических классов. Керамики, полученные с использованием таких порошков, имеют наилучшее качество с точки зрения их электрофизических и механических свойств.

Для получения качественных ультрадисперсных порошков сложных оксидов, удовлетворяющих всему комплексу характеристик, наиболее подходит золь-гель способ синтеза с использованием неорганических прекурсоров. Синтез в жидких средах позволяет обеспечить высокую степень дисперсности и гомогенизации компонентов в системе и управлять процессами формирования твердых фаз на молекулярном уровне.

Золь-гель метод получения порошков метаниобатов щелочных металлов основан на том, что в результате гидролиза соответствующих солей переходного элемента в качестве промежуточных продуктов образуются высокогидратированные оксогидроксокомплексы ниобия (V) состава $NbO_2(OH)\cdot nH_2O$. Предполагается, что замещение протонов содержащихся в них OH^--групп на катионы щелочных металлов должно приводить к образованию гидратированных комплексов с необходимым соотношением содержания в них металлов. Однако при протекании реакций оляции — оксоляции, характерных для оксогидроксосоединений элементов V группы Периодической системы, мольное отношение OH : Nb (V) уменьшается и может быстро оказаться < 1, что

приводит к нарушению стехиометрии синтезируемых целевых соединений и появлению примесных фаз. Таким образом, определение условий получения прекурсоров редких элементов со стабильной необходимой величиной катионообменных групп является определяющим для обеспечения эффективности процесса синтеза сложных оксидов в водных средах.

Реакции оляции — оксоляции могут быть предотвращены, если использовать прекурсоры, в которых ионообменные центры заполнены не протонами, а катионами щелочного металла или аммония, т. е. прекурсоры состава $NbO_{2-x}(OM^I)_{1+x}\cdot aq$ (M^I : Nb (V) ≥ 1), где M^I — NH_4^+, Li^+, Na^+ или K^+. Использование таких прекурсоров в водных средах позволяет сохранить ионообменные центры, а следовательно, и способность к катионному замещению с образованием целевого соединения с необходимым соотношением металлов. Последующая корректировка условий синтеза при необходимости проведения процесса протонирования (в случае M^I : Nb (V) > 1) обеспечивает образование соединения с целевым мольным соотношением содержания металлов. Высокая степень гидратации твердой фазы обеспечивает объемный характер протекания процесса а, следовательно, и высокую степень гомогенизации компонентов.

Ранее [2, 3] было изучено влияние концентрационного и температурного факторов на процесс замещения катионов щелочного металла M^+ ионами водорода в гидратированных прекурсорах ниобия (V). Определены характеристики процесса и области доминирования индивидуальных форм. Показано, что увеличение концентрации щелочного металла смещает область существования гидратированных метаниобатов щелочных металлов в сторону меньших значений pH и существенно препятствует образованию гидроксидов. Установлено, что сродство катионов щелочных металлов к гидратированному прекурсору ниобия (V) определяется величиной кристаллохимического радиуса катионов и зависит от степени гидратации катиона щелочного металла. Значения константы катионного замещения $K_{обм.} = [HR][M^+]/[MR]a_{H+}$ реакции $MR + H^+ \leftrightarrow HR + M^+$, где R — оксогидроксидная матрица ниобия (V), увеличиваются в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+$, и зависимость имеет линейный характер от ионного радиуса. Определены условия образования в водных суспензиях твердых фаз с отношением M : Nb (V) = 1 (M — Li, Na, K), соответствующих составу гидратированных метаниобатов щелочных металлов. При термической обработке этих прекурсоров образуются монофазные кристаллические наноразмерные или ультрадисперсные порошки метаниобатов щелочных металлов стехиометрического состава. Таким образом, получение метаниобатов золь-гель методом в водных средах можно осуществить непосредственно гетерогенным замещением катионами щелочных металлов протонов гидроксильных групп гидратированных оксогидроксидных матриц ниобия (V). Однако технологически предпочтительнее осуществлять предварительное получение ниобата аммония, который затем можно использовать для синтеза целевых продуктов.

В настоящей работе показана возможность и определены условия получения метаниобата лития в виде монофазных ультрадисперсных порошков стехиометрического состава непосредственным замещением катионов аммония на катионы щелочного металла в высоко гидратированных оксогидроксидных аммониевых прекурсорах.

Экспериментальное исследование гидролиза гидратированных ниобатов аммония, особенно при повышенной температуре, осложнено высокой летучестью аммиака и, как следствие, невозможностью сохранения в течение эксперимента точного состава суспензии. Учитывая линейный характер зависимости константы равновесия процесса катионного замещения от величины ионного радиуса, проведена экстраполяция термодиамических характеристик на значение, соответствующее ионному радиусу катиона аммония. Оценку термодинамических данных для ниобатов и танталатов аммония проводили, приняв величину кристаллохимического радиуса иона NH_4^+, равной 0,142 нм [4]. Проведена оценка возможного состава гидратированных прекурсоров метаниобатов щелочных металлов и аммония и оксогидроксида. При проведении расчетов использовали значения концентрации катионов с учетом величин степени диссоциации гидроксидов. Они показали, что синтез метаниобата аммония предотвращает протекание реакции оксоляции.

При синтезе гидратированного метаниобата лития уже при pH = 9,5 доля незамещённых катионом лития ионогенных групп составляет $1{,}4\cdot10^{-3}$. Синтез метаниобатов натрия и калия протекает труднее, и его необходимо проводить при более высоких значениях pH, которые, однако, не должны превышать значений, при которых может начаться образование гидратированных ортониобатов. Кроме того, остаточное содержание гидроксил-ионов и катионов аммония в продуктах, содержащих катионы щелочного металла, может быть значительно уменьшено увеличением концентрации катионов щелочного металла в жидкой фазе суспензии. Увеличение температуры также значительно повышает эффективность катионного замещения.

Свежеосажденный гидратированный ниобат аммония получали путем постепенного приливания подогретого исходного кислого фторидного раствора ниобия (V) к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке (~ 30 %) от стехиометрии. Синтез проводили при постоянном перемешивании и при pH не ниже 10–11. После выдерживания суспензии в течение ~ 30 мин образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали и отмывали от фторид-ионов репульпацией в ~ 3 %-м растворе аммиака.

Изучение процесса замещения катионов аммония на катионы лития проводили в интервале pH = 8–11 при температуре 20–95 °C. С этой целью твердую фазу гидратированного аммонийного прекурсора предварительно отмывали от избытка аммиака репульпированием. Полученный замещнный литием прекурсор отделяли фильтрованием. Установлено, что оптимальной для получения прекурсора ($LiNbO_3\cdot aq$) в виде гидратированного сложного оксида с заданным соотношением Li : Nb (V) = 1 является гидрохимическая обработка при температуре 90–95 °C и pH = 9,0–9,5.

При изучении продуктов синтеза прекурсора установлено, что твердая фаза, образующаяся в водной среде в результате катионообменного взаимодействия при 90–95 °С, рентгеноаморфна. Ее термическое разложение, согласно термограмме, носит ступенчатый характер и сопровождается несколькими тепловыми эффектами (рис. 1). При термолизе в интервале температур 50–300 °С наблюдается эндотермический эффект, отвечающий удалению координационной воды и разложению нитрата аммония (рис. 1). Экзотермический эффект в интервале температур 460–500 °С обусловлен кристаллизацией целевого продукта, а потеря массы может быть, вероятно, связана с разрушением нитрата лития, выделением диоксида азота и конституционной воды. В этой области температур завершается кристаллизация продукта.

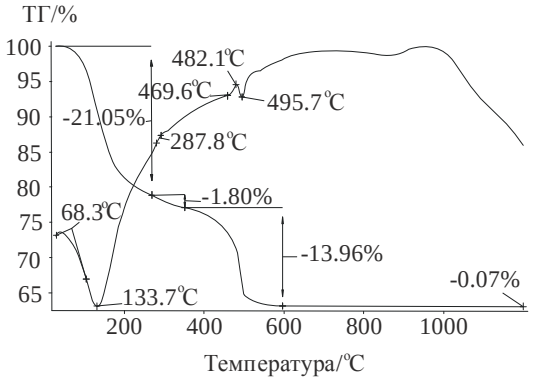


Рис. 1. ДТА и ТГА прекурсора $LiNbO_3$·aq

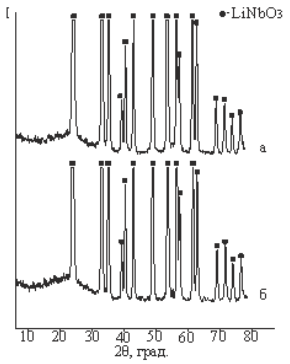


Рис. 2. Дифрактограмма порошка метаниобата лития, полученного при T = 95 °С и pH = 9,0. Термообработка: *а* — 500 °С; *б* — 700 °С

Термическая обработка гидратированного прекурсора позволяет, удалив воду и аммиак, получить монофазные порошки метаниобата лития стехиометрического состава без посторонних фаз. Рентгенофазовый анализ подтверждает монофазность получаемых порошов: на дифрактограммах (рис. 2) при температуре выше 500 °С присутствует только одна фаза — $LiNbO_3$.

Отсутствие на дифрактограмме посторонних рефлексов, связанных с кристаллизацией индивидуальных оксидов, подтверждает, что при использовании высокогидратированного аммониевого прекурсора происходит химическое взаимодействие между компонентами в суспензии с образованием гидратированного аморфного продукта, содержащего заданное соотношение Li : Nb = 1.

Разработанные подходы по сравнению с традиционным керамическим способом позволяют значительно (более чем на 400 °С) снизить температуру и время синтеза $LiNbO_3$, увеличить гомогенизацию компонентов в целевом продукте. Это объясняется высокой химической активностью исходных прекурсоров, а также низкой температурой распада переходного комплекса с последующим образованием метаниобата лития.

Вероятно, образование гидратированногго литийзамещенного прекурсора сводится к формированию внутрисферного комплексного соединения, близкого по составу к целевому продукту, с одновременным количественным замещением в нем катионов аммония, предотвращающих процессы оляции — оксоляции, на катионы лития.

Увеличение температуры и времени термообработки приводит к росту размера частиц порошков. В таблице приведены результаты влияния температуры обработки на величину удельной поверхности порошков. Таким образом, показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков.

Зависимость удельной поверхности ($S_{уд.}$) и среднего диаметра частиц (d) порошков метаниобата лития от температуры обработки

Температура термообработки, °С	Состав порошка	$S_{уд.}$, м^2/г	d, нм
500	$LiNbO_3$	10,67	121,0
700	$LiNbO_3$	4,96	261,0
900	$LiNbO_3$	1,71	758,0

Сравнением ИК-спктров образцов установлено, что порошок метаниобата лития, полученный при 500 °С, при подготовке его к анализам и хранении на воздухе поглощает углекислый газ и воду (CO_2, H_2O), что может быть обусловлено высокой энергией поверхности порошков с небольшим размером частиц. Так, на ИК-спектрах отожженных образцов обнаружены полосы поглощения воды — в области валентных колебаний 3600–3300 см$^{-1}$ и в области деформационных колебаний 1640–1630 см$^{-1}$; а полосы поглощения CO_3^{2-} — в области валентных колебаний 1500–1400 см$^{-1}$ (рис. 3). Таким образом, для получения высококачественных порошков с высокой дисперсностью требуются специальные условия, предотвращающие сорбцию газовых компонентов из атмосферы воздуха на поверхности частиц.

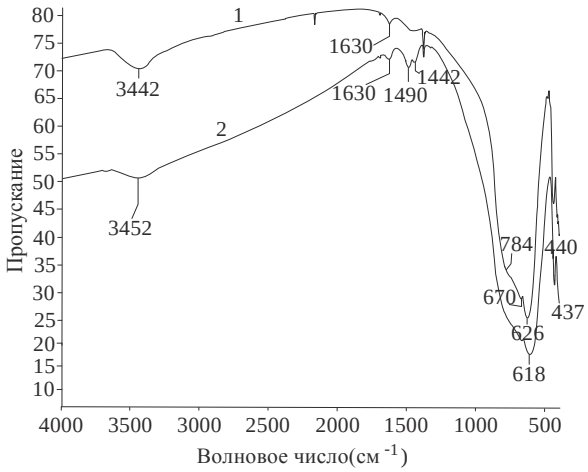


Рис. 3. ИК-спектры порошка прекурсора метаниобата лития после термообработки при температуре 500 °С:
1 — в день термообработки; *2* — через 4 дня после термообработки

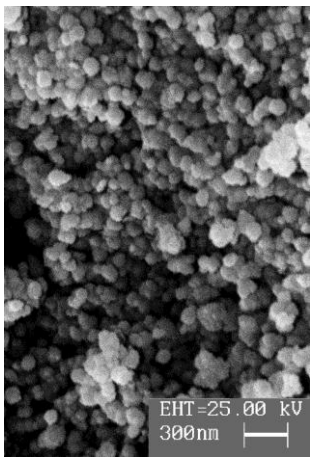


Рис. 4. SEM-изображение порошка метаниобата лития

Таким образом, высокогидратированный аммонийный оксогидроксидный комплекс ниобия (V) является эффективным прекурсором для синтеза монофазных наноразмерных порошков метаниобата лития стехиометрического состава узких гранулометрических классов. Показана возможность и определены оптимальные условия прямого количественного замещения катионов аммония на катионы лития. Термическая обработка гидратированного литийзамещенного прекурсора позволяет получать монофазные, высокодисперсные порошки стехиометрического состава $LiNbO_3$ при значительном (более чем на 400 °С) снижении температуры и времени синтеза.

Литература

1. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов / В. И. Иваненко и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. 153 с.
2. Процессы катионного замещения в оксогидроксидных матрицах ниобия (V) / В. И. Иваненко и др. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, № 2. С. 191–196.
3. Синтез микро- и наноразмерных порошков метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов / В. И. Иваненко и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 6. С. 753–761.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1967. 182 с.

Сведения об авторах

Владимирова Светлана Васильевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
vladi_sv@chemy.kolasc.net.ru
Аксенова Светлана Владимировна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
aksenova@chemy.kolasc.net.ru
Иваненко Дмитрий Владимирович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenkodv@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru
Иваненко Владимир Иванович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Vladimirova Svetlana Vasilevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
vladi_sv@chemy.kolasc.net.ru

Aksenova Svetlana Vladimirovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
aksenova@chemy.kolasc.net.ru
Ivanenko Dmitrii Vladimirovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ivanenkodv@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru
Ivanenko Vladimir Ivanovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.526-531
УДК 616.71; 61 – 089.844

ИНЪЕКЦИОННЫЕ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ

Д. Н. Грищенко, М. А. Медков

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация

Получены композиционные кальций-фосфатные цементы для восстановления костной ткани, содержащие рентгеноконтрастные вещества — Ta_2O_5 или $(BiO)_2CO_3$. Их присутствие в цементе позволит отслеживать процесс регенерации костной ткани. За счет многокомпонентного состава цемента, при котором одни фазы резобируются медленно, а другие быстро, достигается пролонгированное предоставление организму материала, участвующего в остеогенезе. Полученные цементные пасты способны инжектироваться через иглу шприца с внутренним диаметром 2 мм, не расслаиваясь, благодаря введению в нее полиэтиленгликоля.

Ключевые слова:

остеопластические материалы, кальций-фосфатные цементы, рентгеноконтрастные вещества, полиэтиленгликоль.

INJECTABLE RADIOPAQUE CALCIUM-PHOSPHATE CEMENTS FOR BONE TISSUE REPAIR

D. N. Grishchenko, M. A. Medkov

Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Abstract

The composition calcium-phosphate cements for osteoplasty containing an radiopaque substances — Ta_2O_5 or $(BiO)_2CO_3$ — have been obtained. Their presence in the cement will let to control the process of the bone tissue regeneration. Due to the multicomponent composition of the cement when some phases are resorbed slowly and others rapidly, it was achieved the prolonged delivery of a material participating in osteogenesis to organism. The cement pastes prepared can be injected through a syringe needle with the internal diameter 2 mm without cleavage due to inclusion of polyethylene glycol.

Keywords:

osteoplastic materials, calcium-phosphate cements, radiopaque substances, polyethylene glycol.

Создание биологически активных материалов, способных заменить поврежденные участки костной ткани, по-прежнему является приоритетным направлением современного медицинского материаловедения. В настоящее время широко применяется регенеративный подход, заключающийся в восстановлении структурной и функциональной целостности костных тканей за счёт стимуляции собственных остеогенных клеток и активизации их синтетической и секреторной способности. В травматологии и челюстно-лицевой хирургии в качестве костнозамещающих материалов применяют композиционные кальций-фосфатные цементы. Регенерация костной ткани при их использовании происходит благодаря постепенной резорбции ортофосфатов кальция с вовлечением минеральных компонентов в остеогенез. К преимуществам биоактивных цементов

следует отнести следующие: восстановление участков кости, минуя предварительную подготовку импланта (формовка, обжиг и т. д.); способность цементной пасты заполнять любые геометрически сложные костные дефекты; возможность введения материала при помощи малоинвазивных хирургических манипуляций; возможность добавления различных лекарственных веществ во время подготовки пасты.

Один из возможных способов получения кальций-фосфатного цемента — смешивание трикальцийфосфата (ТКФ), монокальцийфосфата моногидрата и воды. Конечным продуктом реакции $Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7H_2O \rightarrow 4CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ является дикальцийфосфат дигидрат — брушит. Экспериментальные исследования указывают на то, что брушитовые кальций-фосфатные цементы имеют более высокую скорость резорбции в организме по сравнению с апатитовыми [1, 2]. Их резорбция in vivo настолько высока, что растущая костная ткань не успевает заполнять образующиеся полости [3]. Поэтому эти соединения не подходят для самостоятельного применения в качестве заменителей костной ткани, а используются лишь как компоненты кальцийфосфатных цементных смесей. Скорость биодеградации имплантируемых материалов должна максимально совпадать со скоростью роста новой кости. Избыточное по отношению к стехиометрическому количество трикальцийфосфата в составе исходного цемента увеличивает отношение Ca/P и повышает значение pH твердеющего раствора. Это приведет к снижению растворимости конечного цементного состава в организме. Изменение количества ТКФ в смеси позволит регулировать конечный состав имплантируемых материалов, а значит, влиять на скорость резорбции. Индивидуальные особенности организма диктуют необходимость иметь серию материалов с различной скоростью резорбции.

При получении кальций-фосфатного цемента нами использовались следующие составляющие [4]. Компоненты твердой фазы: трикальцийфосфат и монокальцийфосфат моногидрат с мольным соотношением 1 : 1 или 1,5 : 1. Компоненты жидкой фазы: вода или 17 %-й водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ), или 30 %-я коллоидная силикатная суспензия в воде (КСС). Очевидно, что фазовый состав цемента влияет не только на резорбируемость, но и на его прочность. Как показывают экспериментальные данные, в зависимости от выбранной затворяющей жидкости прочность образцов распределяется следующим образом: раствор ПЭГ < вода < КСС. При увеличении ТКФ в смеси компонентов ТКФ + МКФМ до соотношения 1,5 : 1 происходит увеличение прочности образцов в среднем в 1,5 раза. На прочность цемента влияет соотношение твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз. Был исследован интервал значений Т/Ж от 0,8 до 2. Оптимальное соотношение Т/Ж находится в пределах 1,2–1,5. За пределами этого интервала значений прочность цемента значительно падает.

Рентгенофазовый анализ показал, что при соотношении компонентов ТКФ : МКФМ = 1 : 1 конечным соединением через 24 ч после затворения твердой фазы водой является $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (брушит) — рис. 1, *1*; при соотношении компонентов ТКФ : МКФМ = 1,5 : 1 в составе цемента обнаруживаются две фазы: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ + $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (брушит + гидроксиапатит — рис. 1, *2*.

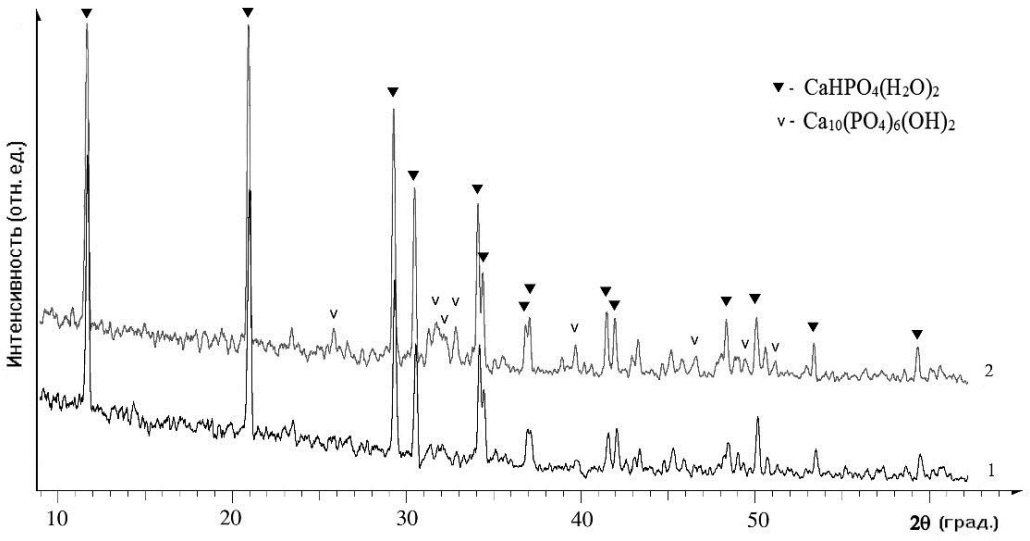


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с различным соотношением компонентов:
1 — ТКФ : МКФМ = 1 : 1; *2* — ТКФ : МКФМ = 1,5 : 1

Значение pH твердеющего цемента увеличивается по мере протекания реакции между твердой и жидкой фазами, достигая к моменту схватывания значений pH, близких к нейтральным. Время схватывания цемента 3–5 мин при использовании воды или КСС и около 20 мин при использовании ПЭГ. Время полного затвердевания цемента 2–4 ч, средние значения прочности полученных материалов 2–6 МПа.

В настоящее время для диагностики различных заболеваний внутренних органов, в том числе и костной ткани, используют рентгеновские лучи. Возможности этого вида диагностики увеличиваются при использовании

рентгеноконтрастных веществ (РКВ). Наличие рентгеноконтрастных веществ в цементной пасте позволяет контролировать процесс заполнения дефектов и восстановления поврежденных тканей. Однако введение некоторых рентгеноконтрастных веществ, например йодсодержащих, сопровождается рядом побочных эффектов. Отмечено их токсическое действие на кровь, почки, печень и щитовидную железу [5, 6]. Благодаря своей значимости для медицины продолжается поиск эффективных и безопасных РКВ. Наиболее перспективными для рентгенодиагностики являются нетоксичные рентгеноконтрастные соединения тантала [7].

Своими характеристиками привлекают висмутсодержащие соединения. Они обладают обеззараживающими, подсушивающими, вяжущими и антисептическими свойствами. Ими лечат многие неспецифические воспалительные процессы. На основе галлата, тартрата, карбоната, трибромфенолята, субцитрата и субсалицилата висмута разработано множество медицинских препаратов [8]. Висмутсодержащие препараты снижают токсический эффект, возникающий при проведении противораковой химиотерапии [9]. Считается, что препараты висмута обладают умеренной токсичностью. Длительный прием или прием в больших концентрациях вызывает осложнения. Хроническое отравление висмутом приводит к изменению липидного, белкового и углеводного обмена в организме, снижению содержания гемоглобина в крови и другим нарушениям.

Нами получены рентгеноконтрастные кальций-фосфатные цементы для восстановления костной ткани. Они состоят из следующих компонентов. Для твердой фазы выбраны: трикальцийфосфат и монокальцийфосфат моногидрат с мольным соотношением 1,5 : 1, а также РКВ ($(BiO)_2CO_3$ или Ta_2O_5) в количествах от 0 до 20 %. На основе результатов работы [4] в качестве затворяющей жидкости выбрали 30 % КСС. При прохождении через иглу цементы на основе фосфатов кальция склонны к расслаиванию. Для улучшения свойств цементной пасты, а также для продления сроков ее схватывания в затворяющую жидкость введен ПЭГ в количестве 5 %. ПЭГ — нейтральный, водорастворимый полиэфир, который обладает относительно низкой токсичностью по отношению к тканям организма [10, 11]. Он применяется в качестве добавки, улучшающей инъекцируемость биоцементов [12, 13], а также используется в системах доставки лекарственных препаратов [14, 15]. Благодаря введению ПЭГ большая часть образцов приобрела приемлемую пластичность и не расслаивлась. За приемлемую пластичность принималась пластичность, при которой цементное тесто способно проходить через иглу с внутренним диаметром 2 мм.

Согласно данным рентгенофазового анализа, который проводился через 24 ч после смешения твердой и жидкой фаз, в составе цемента с $(BiO)_2CO_3$ присутствуют: брушит ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), монетит ($CaHPO_4$) и карбонат висмутила ($(BiO)_2CO_3$). Установлено, что при малых количествах РКВ в цементной пасте (до 5 %) основными компонентами являются: брушит, гидроксиапатит и карбонат висмутила (рис. 2).

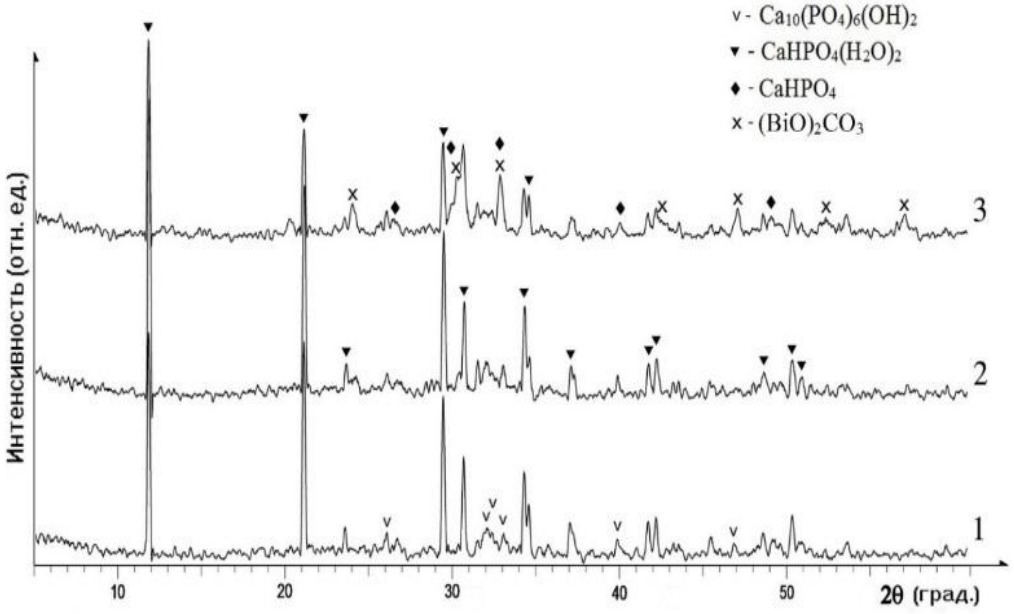


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов цементов, где в составе смеси:
1 — 0 % РКВ; *2* — 5 % РКВ; *3* — 20 % РКВ

Была исследована прочность образцов при переменных значениях Т/Ж в цементной пасте и при постоянном содержании в ней $(BiO)_2CO_3$, равном 5 %. Исследовался интервал 1,52 > Т/Ж > 1. Прочность образцов в этом интервале линейно падает от 2,3 до 0,8 МПа. За пределами этого интервала неудовлетворительными являются характеристики цементной пасты: при Т/Ж >1,52 паста не инъецируется через шприц, а при Т/Ж < 1 время схватывания образцов составляет более 40 мин. Таким образом, существуют оптимальные

соотношения Т / Ж, при которых достигается максимальная прочность цемента на сжатие, при сохранении приемлемой пластичности цементной пасты и удовлетворительном ее времени схватывания. Интервал 1,2 < Т / Ж < 1,4 удовлетворяет этим условиям. Для дальнейших исследований было выбрано отношение Т / Ж = 1,3. В табл. 1 представлены характеристики образцов кальций-фосфатных цементов, полученных в работе.

Таблица 1

Характеристики образцов кальций-фосфатных цементов

№ п/п	Количество $(BiO)_2CO_3$ в образце, %	Время схватывания, мин	Прочность на сжатие, МПа	Рентгеноконтрастность, HU
1	0	5	2,9	661
2	2	6	2,2	1078
3	3	7	2,2	1205
4	5	7	2,1	1407
5	7	9	2,0	1843
6	10	10	1,75	2280
7	15	13	1,45	2886
8	20	15	1,05	3071*

* Верхний предел съемки рентгеноконтрастности вещества.

Время схватывания исследуемых образцов колеблется от 5 до 15 мин. Время полного затвердевания цемента 2–3 ч. На прочность образцов влияет содержание РКВ в смеси компонентов: увеличение РКВ снижает прочность цемента (табл. 1). Как известно, заполнение костных дефектов необходимо производить материалами с механическими характеристиками, подобными костным, а прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2–12 МПа [16]. Таким образом, прочность полученных материалов становится неудовлетворительной при содержании в них $(BiO)_2CO_3$ более 7 %.

Для образцов с Ta_2O_5 отношение Т/Ж было выбрано равным 1,4. Состав полученного цемента аналогичен образцам с $(BiO)_2CO_3$ — брушит + гидроксиапатит + монетит + РКВ (оксид тантала — рис. 3. В табл. 2 представлены характеристики образцов кальций-фосфатных цементов, исследуемых в работе.

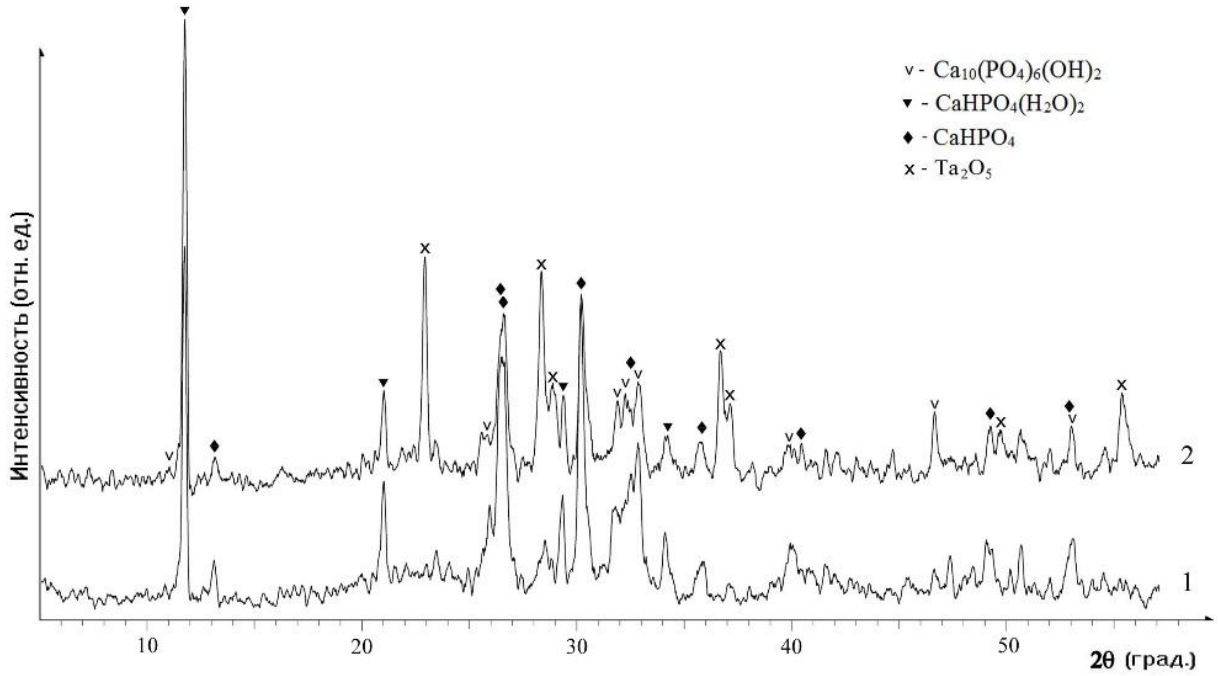


Рис. 3. Дифрактограммы исследуемых образцов цементов с 20 % РКВ в составе смеси (*2*) и без него (*1*)

Таблица 2

Характеристики образцов кальций-фосфатных цементов

№ п/п	Количество Ta_2O_5 в образце, %	Время схватывания, мин	Прочность на сжатие, МПа	Рентгеноконтрастность, HU
1	0	5	3,2	961
2	0,5	7	3,0	1049
3	1	7	2,9	1122
4	3	7	3,0	1500
5	5	7	3,0	1938
6	10	10	2,9	2766
7	15	13	2,9	3071*
8	20	15	2,4	3071*

* Верхний предел съемки рентгеноконтрастности вещества.

Время схватывания исследуемых образцов колеблется от 5 до 15 мин. Время полного затвердевания цемента 2–3 ч, прочность большинства полученных материалов около 3 МПа. Учитывая, что прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2–12 МПа [16], прочности исследуемых образцов будет достаточно для применения их в качестве материалов, заполняющих костные дефекты. Время схватывания цемента и его пластичность можно регулировать количеством ПЭГ, а также отношением Т / Ж. Варьировать эти значения желательно в определенных пределах. Как показывают исследования, максимально прочные цементы получаются при одновременном выполнении нескольких условий: 5 % < ПЭГ < 10 %; 1,2 < Т / Ж < 1,4; 3 < РКВ < 5. В этих случаях время схватывания цемента максимально подходит для проведения хирургических манипуляций и составляет 7–10 мин.

Костные ткани имеют собственную рентгеноконтрастность, которая по классификации C. Mish в зависимости от формы, строения, функции и развития варьирует в диапазоне от 350 до 1250 Hu (единицы Хаунсфилда). Из таблиц 1 и 2 видно, что для визуализации имплантата достаточным является 3 %-е содержание Ta_2O_5 в цементной пасте, а добавление оксида тантала свыше 15 % нецелесообразно. Для цементной пасты с карбонатом висмутила его содержание должно быть не менее 3,5 %, но и не более 7 %.

Назначение полученных композиционных кальций-фосфатных цементов — закрытие небольших полостей в костных тканях, а также лечение трещин травматического генезиса исключительно в местах, где костная ткань не несет существенной нагрузки. Достоинствами полученных материалов являются биосовместимость и малая инвазивность хиругрических манипуляций — возможность введения пасты с помощью шприца. Наличие рентгеноконтрастных веществ в материалах позволит контролировать процессы заполнения и регенерации дефектов костной ткани.

Литература

1. Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4, № 1. С. 24–47.
2. Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 4. С. 52–64.
3. In vivo behavior of three different injectable hydraulic calcium phosphate cements / D. Apelt et al. // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 1439–1451.
4. Кальций-фосфатные цементы для реконструкции костной ткани / М. А. Медков и др. // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 1. С. 12–17.
5. Домарадская А. И. Что нужно знать о побочных реакциях на контрастные вещества? // Российский электронный журнал лучевой диагностики. 2012. Т. 2, № 1. С. 71–73.
6. Фоминых В. П., Финешин И. Н., Шариков П. В. Рентгеноконтрастные препараты. Взгляд реаниматолога // Российский электронный журнал лучевой диагностики. 2012. Т. 2, № 1. С. 35–43.
7. Новые материалы для медицины / под ред. М. Г. Зуева, Л. П. Ларионова. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 151 с.
8. Yang N., Sun H. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances // Coord. Chem. Rev, 2007. Vol. 251. P. 2354–2366.
9. Seyed K. Imam. Advancements in cancer therapy with alpha-emitters: a review // Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys. 2001. Vol. 51, Iss. 1. P. 271–278.
10. Влияние модификации поли-3-оксибутирата полиэтиленгликолем на жизнеспособность клеток, культивируемых на полимерных пленках / И. И. Жаркова и др. // Биомедицинская химия. 2012. Т. 58, вып. 5. С. 579–591.
11. Новый биосовместимый материал на основе модифицированного твердофазным методом хитозана для лазерной стереолитографии / П. С. Тимашев и др. // Современные технологии в медицине. 2015. Т. 7, № 3. С. 20–31.

12. Hesaraki S., Borhan S., Zamanian A., Hafezi-Ardakan M. Rheological properties and injectability of β-tricalcium phosphate-hyaluronic acid/polyethylene glycol composites used for the treatment of vesicouretheral reflux // Advances in Biomedical Engineering Research. 2013. Vol. 1, Iss. 3. P. 40–44.
13. Rabiee S. M., Baseri H. Prediction of the setting properties of calcium phosphate bone cement // Computational Intelligence and Neuroscience. 2012.Vol. 2012. 8 p.
14. Jo S., Park K. Surface modification using silanated poly(ethylene glycol)s // Biomaterials. 2000. Vol. 21, no. 6. P. 605–616.
15. Effect of PEG amount in amorphous calcium phosphate on its crystallized products / S. Liu et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2009. Vol. 20, no. 1. P. 359–363.
16. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 1. С. 15–32.

Сведения об авторах

Грищенко Дина Николаевна
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
grishchenko@ich.dvo.ru
Медков Михаил Азарьевич
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

Grishchenko Dina Nikolaevna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
grishchenko@ich.dvo.ru
Medkov Mihail Azar'evich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
medkov@ich.dvo.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.531-534
УДК 544.1

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЙОДИДА КАДМИЯ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS К ДИОКСИДУ АЗОТА

А. Е. Бездетнова[1], Ю. Г. Шашмурин[1], А. С. Франц[1], В. Ф. Марков[1,2], Л. Н. Маскаева[1,2]

[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
[2] Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация

Исследована возможность создания и использования сенсорного элемента для определения диоксида азота на основе тонкой полупроводниковой пленки PbS, синтезированного с легированием солью йодида кадмия. В качестве отклика сенсорных элементов к диоксиду азота использовалось изменение омического сопротивления. Установлена возможность многоразового использования в связи с релаксацией плёнок.

Ключевые слова:

химические сенсоры, халькогениды металлов, диоксид азота, сульфид свинца, тонкие пленки.

THE INFLUENCE OF ALLOYING ADDITIVE OF CADMIUM IODIDUM ON SENSORY PROPERTIES OF PbS THIN FILMS TO NITROGEN DIOXIDE

A. E. Bezdetnova[1], Yu. G. Shashmurin[1], A. S. Franz[1], V. F. Markov[1,2], L. N. Maskayeva[1,2]
[1] Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
[2] Ural Institute of GPS Emercom of Russia, Yekaterinburg, Russia

Abstract

The possibility of creation and use of a sensor element for nitrogen dioxide definition on the basis of a thin semiconductor film of PbS synthesized by doping cadmium iodidum salt, has been investigated. As a response of sensor elements to nitrogen dioxide, a change in ohmic resistance was used. The possibility of reusable use in connection with the relaxation of films was established.

Keywords:

chemical sensors, metal chalcogenides, nitrogen dioxide, lead sulfide, thin films.

Важной задачей для совершенствования технологического процесса крупных предприятий является мониторинг содержания диоксида азота в дымовых и топочных газах, образующихся при сгорании топлива в энергетических котлах. Существует большое количество различных способов контроля за диоксидом азота, наиболее перспективным направлением является разработка химических сенсоров с полупроводниковыми адсорбционно-чувствительными элементами (АЧЭ), действие которых основано на изменении их проводимости при адсорбции газов и паров. Исходя из принципа работы, химические сенсоры более выгодны и доступны, чем сенсоры электрохимического типа.

Внушительную часть работ, посвященных разработке и усовершенствованию сенсоров для определения диоксида азота в воздушной среде, занимает производство и исследование сенсоров на основе оксидных материалов: SnO_2, TiO_2, ZnO, WO_3, In_2O_3 и др. [1–7]. Важным недостатком таких оксидных сенсорных элементов является использование относительно высоких температур (до 500 ˚C) [8–10]. Также им характерны низкая избирательность и усложненная форма получения оксидных материалов с использованием вакуумных технологий.

В литературе редко встречаются сведения о необычном материале — сульфиде свинца, легированном кадмием, который существенно отличается от индивидуального сульфида свинца и твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ своими свойствами [11–13]. Изучение такого типа тонких плёнок представляет собой большой интерес с точки зрения применения в различных областях науки и техники, в том числе и в области обнаружения газов. Исследование плёнок PbS, модифицированных кадмием, с точки зрения их применимости в качестве химических сенсоров является интересной задачей.

Гидрохимическое осаждение проводилось из цитрат-аммиачной реакционной смеси. Легирование проводилось до синтеза во время приготовления реакционной смеси. Концентрация легирующей добавки в исходной смеси варьировалась. Синтез проводился при температуре 353 K в течение 120 мин. Для проведения непосредственных опытов с диоксидом азота удобнее применять образцы, меньшие по сравнению размером ситалловой пластины-подложки. Для этого из полученных после гидрохимического осаждения плёнок нарезались фрагменты размером 5x10 мм. Данная операция проводилась при помощи скрайбера. Так как проведение опытов предполагало измерение проводимости чувствительного слоя, т. е. на вырезанные из исходной плёнки фрагменты необходимо было нанести токопроводящие контакты. Наиболее подходящими являются никелевые контакты, которые наносились электрохимическим путём. Предварительно изолировалась центральная часть образца, которая в дальнейшем и служила чувствительным элементом чипа.

В ходе работы исследовался отклик на присутствие в газовой среде диоксида азота с концентрацией, которая чуть ниже максимального разового значения ПДК — 0,08 мг/м^3. Отклик проявлялся в виде изменения омического сопротивления плёнки. Его измерение осуществлялось при помощи мультиметра «Щ301–1». Все опыты ввиду токсичности диоксида азота проводились в вытяжном шкафу. В бункер цилиндрической формы опускался чип, закреплённый на нижней стороне стеклянной пластины с прижимными контактами, подключёнными к выводам мультиметра. Далее сосуд закрывался металлической крышкой, закрепляемой винтами. Газ подавался в сосуд через одну из боковых трубок. После продувки бункера трубки закрывались, и через определённые промежутки времени фиксировались показания прибора.

Халькогенидные плёнки реагируют на присутствие в окружающей среде определённых газов путём изменения своей проводимости, о чём можно судить, следя за обратной величиной — электрическим сопротивлением. Целесообразно использовать неабсолютное относительное изменение сопротивления материала $\Delta R/R_{\text{нач}}$.. Проверке на чувствительность к диоксиду азота подверглись 4 образца — плёнки PbS, легированные кадмием. Концентрация соли-источника кадмия в исходной реакционной смеси равна 0,003; 0,005; 0,0075; 0,01 моль/л. Контакт чипов с газом осуществлялся в течение 15 мин. На рис. 1 представлены полученные данные.

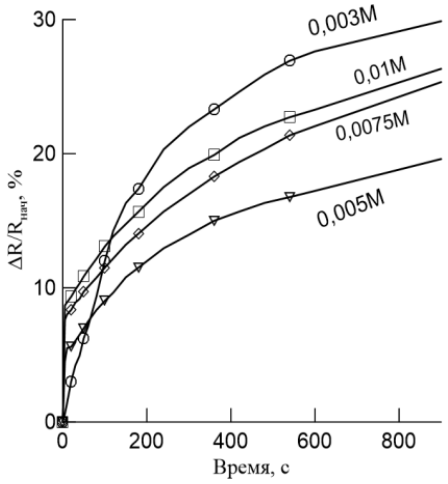


Рис. 1. Зависимость относительного изменения сопротивления образца от времени контакта с NO_2 концентрацией 0,08 мг/м^3 при различной концентрации йодида кадмия в реакционной смеси

Как можно наблюдать по представленным выше зависимостям, полученные плёнки PbS с добавкой кадмия продемонстрировали отклик на столь низкую концентрацию диоксида азота. Уже в течение 1–2 мин чипы демонстрировали сопротивление, значительно отличающееся от исходного значения.

Для сенсора, помимо хорошей чувствительности и селективности, важной чертой является многократность его применения. Это означает, что после контакта с анализируемым газом чувствительный материл должен возвращаться к своему исходному состоянию либо близкому к нему. Поэтому обязательным пунктом исследований являлось снятие кривых релаксации (регенерации) используемых в данной работе плёнок. Известно, что ускорить регенерацию чувствительного материала можно при помощи кратковременного нагрева, однако в данной работе таких опытов не проводилось, и релаксация осуществлялась путём самоотхода. Регенерация проводилась в течение 5 мин, время предварительного контактирования с NO_2 — 15 мин (рис. 2).

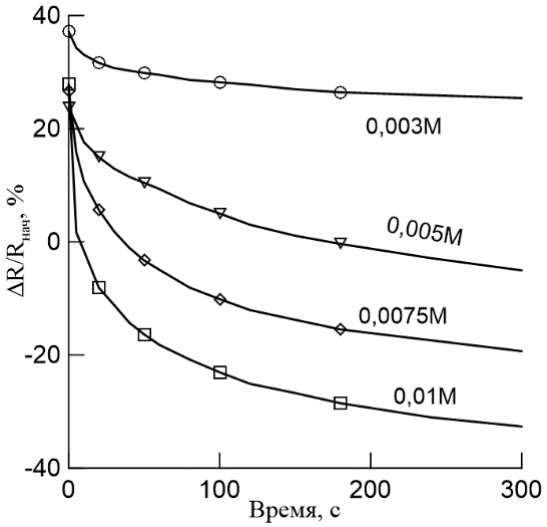


Рис. 2. Зависимость относительного изменения омического сопротивления после контакта с NO_2 концентрацией 0,08 мг/м^3 при различной концентрации йодида кадмия в реакционной смеси

Проведённые исследования показали, что синтезированные плёнки в большинстве случаев без каких-либо дополнительных мер быстро регенерируют до исходного состояния, что, несомненно, является их важным преимуществом. Это позволяет говорить о многократности применения сенсора.

Литература

1. Comparison of the gas sensing performance of SnO_2 thin film and SnO_2 nanowire sensors / E. Brunet et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. Vol. 165. P. 110–118.
2. Development and testing of an electrochemical methane sensor / Sekhar K. Praveen et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. Vol. 228. P. 162–167.
3. Bhagaban B., Sudhir Ch. An innovative gas sensor incorporating ZnO–CuO nanoflakes in planar MEMS technology // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. Vol. 229. P. 414–424.
4. Semiconductor-type SnO_2-based NO_2 sensors operated at room temperature under UV-light irradiation / Takeo Hyodo et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. Vol. 253.P. 630–640.
5. Meixner H., Lampe U. Metal oxide sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1996 Vol. 33. P. 198–202.
6. Microstructure control of WO_3 film by adding nano-particles of SnO_2 for NO_2 detection in ppb level / Shimanoe Kengo et al. // Procedia Chemistry. 2009. Vol. 1. P. 212–215.
7. NO_2 monitoring with a novel p-type material: TiO / E. Cominia et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. Vol. 68. P. 175–183.
8. Room temperature NO_2-sensing properties of Ti-added nonstoichiometric tungsten oxide nanowires / Qin Yuxiang et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. Vol. 162, Is. 1. P. 244–250.
9. Gas-sensing properties of metallo-phthalocyanine thin films as a function of their crystalline structure / S. Dogo et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 1992. Vol. 8, Is. 3. P. 257–259.
10. Tamaki J. Nano-Design of Oxide Particles and Electrode Structure for High Sensitivity NO_2 Sensor Using WO_3 Thick Film // MRS Proceedings. 2004. Vol. 828.
11. Preparation of nanostructured PbS thin films as sensing element for NO_2 gas / S. Kacia et al. // Applied Surface Science. 2014. Vol. 305. P. 740–746.
12. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Степановских Е. И Определение оксидов азота полупроводниковыми газовыми сенсорами //Аналитика и контроль. 2000. № 5. С. 462–465.
13. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 846–850.

Сведения об авторах

Бездетнова Алена Евгеньевна
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
bezdetnova_alena@mail.ru
Шашмурин Юрий Германович
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
Франц Алена Сергеевна
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
Марков Вячеслав Филиппович
доктор химических наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия
Маскаева Лариса Николаевна
доктор химических наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

Bezdetnova Alyona Evgenyevna
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
bezdetnova_alena@mail.ru
Shashmurin Yury Germanovich
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
Franz Alyona Sergeyevna
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
Markov Vyacheslav Filippovich
Dr. Sc. (Chemistry), Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
Maskayeva Larisa Nikolaevna
Dr. Sc. (Chemistry), Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.534-537
УДК 544.6.018.464 : 541.145

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

М. Л. Беликов, Т. А. Седнева, Э. П. Локшин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена электропроводность фотокаталитически активных композитов на основе диоксида титана. Показано, что электропроводность изученных материалов коррелирует с их фотокаталитическими свойствами, что позволяет косвенно оценивать пригодность различных материалов для фотокатализа.

***Ключевые слова**:*

композиты, диоксид титана, электропроводность, фотокаталитические свойства.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE NANOCOMPOSITES BASED ON TITANIUM DIOXIDE

M. L. Belikov, T. A. Sedneva, E. P. Lokshin

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have studied electroconductivity of photocatalytically active composites based on titanium dioxide. It has been shown that conductivity of the investigated materials is correlated with their photocatalytic properties. This allows to indirectly assess the suitability of materials for photocatalysis.

Keywords:

composites, titanium dioxide, electroconductivity, photocatalytic properties.

Диоксид титана обладает фотокаталитической активностью (ФКА) и является фотокатализатором, с помощью которого могут быть минерализованы органические соединения, находящиеся в воде или воздухе.

Также диоксид титана может рассматриваться как самостоятельный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Основным недостатком диоксида титана как анодного материала является его низкая электропроводность [1]. Диоксид титана является полупроводником с шириной запрещённой зоны 3,2 эВ, поэтому как фотокатализатор он эффективен лишь при облучении УФ-светом. Считается, что TiO_2 фотокатилитически активен, если содержит ионы Ti^{3+}, концентрация которых обычно не превышает 10^{18}–10^{20} $см^{-3}$ [2]. В процессе фотокатализа из-за образования кислорода Ti^{3+} окисляется до Ti^{4+}, что приводит к снижению ФКА материала. Для стабилизации и улучшения ФКА предложено модифицировать TiO_2 иновалентными ионами, например, катионами металлов, обладающих переменной валентностью [3]. Введение иновалентных катионов (например, Ni^{2+}, Mo^{6+}, B^{3+} и др.) в кристаллическую решетку диоксида титана приводит к перераспределению заряда в решетке, повышению дефектности структуры, а также увеличению электропроводности [4, 5].

С целью получения продукта, обладающего высокой ФКА, были исследованы [6–10] закономерности синтеза и свойства, модифицированного различными катионами диоксида титана. Синтезированные материалы обладают высокой ФКА, которая существенно меняется в зависимости от концентрации модифицирующей примеси и температуры термообработки.

В данной статье изложены результаты исследований влияния модификатора и степени модифицирования диоксида титана на его электропроводность, показана корреляционная зависимость электропроводности исследуемых материалов с их фотокаталитическими свойствами. Подтверждено положение о том, что с увеличением электропроводности порошка увеличивается его ФКА и наоборот.

В работе [11] описан косвенный метод оценки электропроводности ультрадисперсных порошков ряда материалов по их фотокаталитическим свойствам. Метод был использован для оценки электропроводности порошков диоксида титана, модифицированного высокими концентрациями катионов Fe^{+3}, Nb^{5+} или W^{6+}, для того чтобы выбрать составы и условия синтеза материалов на основе TiO_2, перспективных для использования в качестве анодных материалов Li-ионных аккумуляторов. Высокая электропроводность таких материалов является основополагающим свойством, обеспечивающим возможность их использования с этой целью.

В соответствии с экспериментальными данными были выбраны материалы, имеющие высокую ФКА, которые отправили на испытания в качестве анодных материалов для Li-ионных аккумуляторов. Испытания показали высокую удельную ёмкость этих образцов [12].

В качестве объектов для изучения удельной проводимости были отобраны образцы диоксида титана, модифицированные в широком диапазоне концентраций иновалентными катионами металлов (Fe, W, Al, Cu, Co), обладающих различной ФКА [6–10]. Температура термообработки всех образцов 600 °С.

Измерения активной электрической проводимости (q) образцов проводили по двухэлектродной схеме измерителем *L, C, R* цифровым Е7–12 в ячейке зажимной конструкции при температуре 20 °С на частоте 1 МГц. Образцы для измерения готовили в виде прессованных (при давлении 2,5 т) цилиндрических таблеток (d = 1,21 см, h = 0,22–0,38 см), на торцы которых наносили графитовые электроды натиранием мелкодисперсного порошка.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле [6]:

$$\sigma = h / R \cdot S, \quad (1)$$

где h — это толщина таблетки; S — площадь контакта ($S = \Pi \cdot r^2 = 1{,}1493$ $см^2$); R — сопротивление таблетки ($R = 1/q$).

Полученные значения удельной проводимости носят оценочный характер, так как при измерении проводимости в воздушной среде ее значения могут искажаться по причинам, описанным в работе [11]. Однако условия, при которых проводили измерения для различных образцов, одинаковы, поэтому возможные искажения будут равносильны для всего ряда опытов, что не скажется на выявляемых закономерностях.

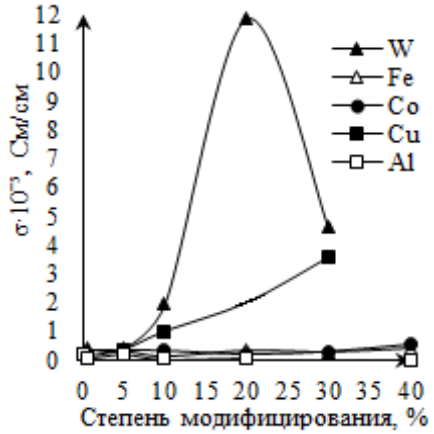
Полученные результаты суммированы и представлены в таблице и на рисунке.

Зависимость удельной проводимости (σ) диоксида титана от степени модифицирования

Катион, мас. %	h, см	$q \cdot 10^{-4}$, См	R, кОм	$\sigma \cdot 10^{-5}$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (См/см)
1	2	3	4	5
–	0,27	0,094	106,4	0,221
W–0,5	0,30	0,15	66,67	0,392
W–5	0,30	0,16	62,5	0,418
W–10	0,29	0,78	12,82	1,968
W–20	0,28	4,86	2,06	11,840
W–30	0,23	2,30	4,25	4,603
Fe–0,5	0,28	0,147	68,03	0,358
Fe–5	0,27	0,137	72,99	0,322
Fe–10	0,3	0,05	200	0,131
Fe–20	0,31	0,127	78,74	0,343
Fe–30	0,29	0,114	87,72	0,288
Fe–40	0,22	0,218	45,87	0,417

Окончание таблицы

1	2	3	4	5
Co–5	0,24	0,160	62,50	0,334
Co–10	0,22	0,168	59,52	0,322
Co–20	0,22	0,098	102,04	0,188
Co–30	0,25	0,131	75,34	0,285
Co–40	0,25	0,252	36,68	0,548
Cu–0,5	0,23	0,066	151,52	0,132
Cu–5	0,24	0,180	55,55	0,376
Cu–10	0,23	0,5	20	1,001
Cu–30	0,22	1,921	5,21	3,577
Al–0,5	0,30	0,03	333,33	0,078
Al–5	0,32	0,074	135,14	0,206
Al–10	0,32	0,014	714,29	0,039
Al–20	0,34	0,029	344,83	0,086
Al–40	0,38	0,004	2500	0,013



Зависимость удельной проводимости (σ) диоксида титана от степени модифицирования

Из таблицы и рисунка видно, что самыми высокими значениями удельной проводимости (0,39–11,84·10^{-5} См/см) обладают образцы диоксида титана, модифицированные (во всем диапазоне концентраций) вольфрамом, с максимумом при модифицировании диоксида титана 10–30 мас. % вольфрама. Группа образцов диоксида титана, модифицированного медью, также имеет довольно высокие значения проводимости (0,3–4,58·10^{-5} См/см), с максимумом при модифицировании 30 мас. % меди. Образцы диоксида титана, модифицированные кобальтом, имеют довольно стабильную проводимость во всем диапазоне модифицирования, которая составляет в среднем 0,3–0,5·10^{-5} См/см, что хотя и несколько выше, но сопоставимо с значениями проводимости (0,3-0,4·10^{-5} См/см) Fe-модифицированных образцов диоксида титана. Самыми низкими значениями проводимости (0,08–0,2·10^{-5} См/см) обладают Al-модифицированные образцы TiO_2.

Полученные значения удельной проводимости коррелируют с ранее полученными данными по фотокаталитическим свойствам этих образцов [6–10]. Так, диоксид титана, модифицированный вольфрамом, обладает самой высокой ФКА по отношению к ферроину, при этом максимальной ФКА обладают образцы диоксида титана, модифицированного вольфрамом в диапазоне от 10 до 30 мас. %. Высокие значения ФКА имеют образцы диоксида титана, модифицированного медью и кобальтом, при этом максимальной ФКА Cu-модифицированных образцов обладает диоксид титана, модифицированный 10 и 30 мас. %. ФКА Co-модифицированного диоксида титана достигает максимума при модифицировании либо низкими концентрациями кобальта (5 мас. %), либо высокими (> 30 мас. %).

Образцы диоксида титана, модифицированные железом в меньшей степени, обладают ФКА с максимумами при степени модифицирования 5 мас. %. Образцы диоксида титана, модифицированные алюминием, показывают низкие значения ФКА, при этом с увеличением степени модифицирования > 5 мас. % ФКА не увеличивается, как и удельная проводимость.

Таким образом, показано, что синтезированные ранее на основе диоксида титана материалы [6–10] обладают значительной удельной проводимостью, превышающей значения проводимости для немодифицированных образцов диоксида титана [1]. Полученные значения удельной проводимости изученных образцов коррелируют с полученными ранее значениями их ФКА.

Показано, что пригодность материалов на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами металлов к фотокатализу, можно оценивать по их удельной проводимости. Также по ФКА этих материалов можно оценивать их электропроводность, что актуально при подборе составов, перспективных в качестве анодных материалов для Li-ионных аккумуляторов, что было наглядно продемонстрированно в работе [11].

Литература

1. Допированный диоксидом циркония наноструктурированный диоксид титана как анодный материал Li-ионного аккумулятора / С. В. Гнеденков, Д. П. Опра, В. В. Железнов, С. Л. Синебрюхов, Е. И. Войт, А. А. Соколов, Ю. В. Сушков, А. Б. Подгорбунский, В. И. Сергиенко // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 6, С. 732–738.
2. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
3. Butler M. A. J. Aging Effects in Defect — Doped Semiconducting Electrodes // Elektrochem. Soc. 1979. Vol. 126, no. 2. P. 338–340.
4. Boron-doped TiO_2 anode materials for high-rate lithium ion batteries / J. Jeong, D. Jung, E. W. Shin, E.-S. Oh // J. Alloy. Compd. 2014. Vol. 604. P. 226–232.
5. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries / W. Zhang, Y. Gong, N. P. Mellott, D. Liu, J. Li // J. Power Sources. 2015. Vol. 276. P. 39–45.
6. Структура и морфология диоксида титана, модифицированного железом / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов, А. Т. Беляевский // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
7. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, В. Т. Калинников, М. Л. Беликов // Доклады академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
8. Синтез и характеристика мезопористых композитов системы TiO_2–Al_2O_3 / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов, А. И. Князева // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 8. С. 844–852.
9. Синтез и характеристика фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV), меди(II) и натрия(I) / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов, А. Т. Беляевский // Неорганические материалы. 2014. № 11. С. 1195–1204.
10. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана(IV) и кобальта(II) / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов, А. Т. Беляевский // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
11. Локшин Э. П., Седнева Т. А., Калинников В. Т. Оценка электропроводности порошков наноразмерной крупности // Доклады академии наук. 2012. Т. 442, № 5. С. 634–635.
12. Б. В. Кирьянов, Е. Н. Кудрявцев, Д. В. Агафонов, Р. В. Сибиряков, В. Н. Нараев, Э. П. Локшин, Т. А. Седнева. Синтез оксидных соединений титана и изучение их электрохимического поведения // Тезисы докладов международной конференции «Теория и практика современных электрохимических производств». СПб.: Санкт-Петербургский гос. технол. ин-т, 2010. Т. 2. С. 90–91.

Сведения об авторах

Беликов Максим Леонидович
кандидат технических наук, *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*
belikov@chemy.kolasc.net.ru
Седнева Татьяна Андреевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru
Локшин Эфроим Пинхусович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

Belikov Maksim Leonidovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
belikov@chemy.kolasc.net.ru
Sedneva Tatiana Andreyevna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
sedneva@chemy.kolasc.net.ru
Lokshin Efroim Pinkhusovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.538-541
УДК 54.824 – 541.141.12

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ В ВИДИМОМ СВЕТЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

М. Л. Беликов, Т. А. Седнева, Э. П. Локшин
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены разработанные на основе диоксида титана, модифицированного Fe, Nb, W, Cu, Ni, Co, Ce и Al, фотокаталитически активные материалы в области видимого света.

Ключевые слова:
диоксид титана, модифицирование, фотокаталитическая активность, видимая область света.

PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF TITANIUM DIOXIDE IN VISIBLE LIGHT

M. L. Belikov, T. A. Sedneva, E. P. Lokshin

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have developed photocatalytically active in the field of a visible spectrum materials on the basis of titanium dioxide modified with Fe, Nb, W, Cu, Ni, Co, Ce and Al.

***Keywords*:**
titanium dioxide, modifying, photocatalytical activity, visible area of light.

Более эффективное использование солнечной энергии в фотокаталитических процессах разрушения органических загрязнений известным фотокатализатором TiO_2 связано с необходимостью повышения его фотокаталитической активности (ФКА) в видимой области света. Так, промышленные фотокатализаторы типа TiO_2 Aeroxide P25 фирмы "Degussa" фотокаталитически активны только при облучении УФ-светом с длиной волны $\lambda \leq 400$ нм (ШЗЗ менее 3,1 эВ), составляющем менее 9 % солнечного спектра. Для фотокаталитической очистки стоков и подавления жизнедеятельности микрофлоры в водных средах перспективны материалы на основе TiO_2 с ФКА в видимом и ближнем ИК-диапазонах солнечного спектра при $\lambda > 400$ нм.

В указанных целях разработан эффективный метод легирования TiO_2 иновалентными катионами переходных металлов: Fe^{3+}, Nb^{5+} или W^{6+}, группы железа Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, а также $Ce^{4+/3+}$ и Al^{3+} в условиях щелочного гидролиза солей Ti и легирующих металлов [1–4].

Синтезированные полифазные нанокомпозиты охарактеризованы методами РФА, ИКС, БЭТ, термического анализа и SEM-микроскопии. ФКА образцов оценивали фотоколориметрически по степени обесцвечивания (E, %) красителя — ярко-красного раствора восстановленного ферроина (Ф) или метиленового синего (МС) — при облучении суспензий сформированным световым потоком светофильтрами с известными значениями пропускания: $\lambda_1 \geq 420$ нм, $\lambda_2 \geq 670$ нм и $\lambda_3 \geq 900$ нм.

По данным БЭТ и РФА при гидролизе формируются рентгеноаморфные наноразмерные 5÷25 нм (удельная поверхность S = 60÷360 м^2/г) осадки. Их термобработка в интервале температур 20–1150 °С сопровождается сокращением удельной поверхности, связанным с процессами фазообразования, агрегации и агломерации кристаллитов с особенностями, привносимыми модифицирующими металлами (рис. 1). Установлено, что в температурном интервале 300–800 °С формируется нанодисперсная мезопористая текстура всех синтезированных порошков (рис. 2), способствующая эффективной сорбции органических молекул, являющейся условием их последующей деградации в фотокаталитической реакции.

Термический и рентгенографические методы анализа осадков, легированных до 5 мас. % Me и прокаленных до температуры примерно 400 °С, не обнаруживает особых отличий в протекании их дегидратации от чистого TiO_2. С увеличением концентрации металлов термические эффекты начинают различаться от образца к образцу интенсивностью, уширением пиков, а также значениями температур эндо- и экзопиков, особенно при допировании ≥10 мас. % Me, что, наряду с раздроблением экзопиков, свидетельствует об обособлении простых и сложных оксидов модифицирующих металлов [3, 4]. В качестве второй полупроводниковой фазы в высокодопированных образцах выявлены: в случае Fe^{3+} — гематит Fe_2O_3 или/и псевдобрукит Fe_2TiO_5, в случае Nb^{5+} — Nb_2O_5 или/и $TiO_2 \cdot Nb_2O_5$, в случае W^{6+} — WO_3, в случае Cu^{2+} — CuO и/или Cu_3TiO_4, в случае Ni^{2+} — NiO и/или $NiTiO_3$, в случае Co^{2+} — $CoTiO_3$, в случае Ce^{3+} — CeO_2, а в случае Al^{3+} — корунд Al_2O_3.

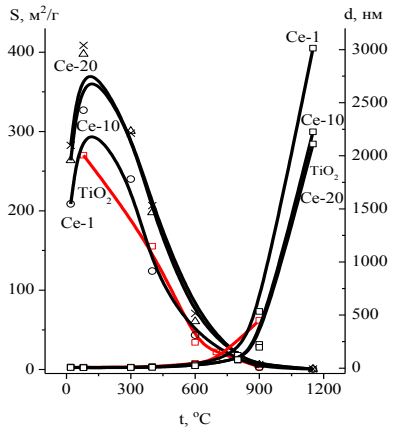


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности (*S*) и размера частиц (*d*) Ce-модифицированных образцов TiO_2 от температуры термообработки и содержания Ce (цифры в маркировке при кривых в мас. %)

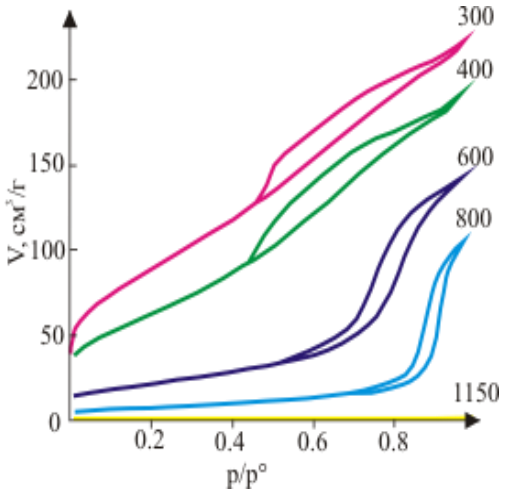


Рис. 2. Изотермы сорбции для Ce-модифицированных образцов TiO_2, содержащих 5 мас. % Ce и прокаленных при различных температурах (цифры на кривых в °C)

Многообразие фазовых состояний синтезированных продуктов в зависимости от модифицирующего металла, его содержания (до 40–60 мас. %), а также температуры термообработки (до 1150 °C) наглядно представлены на рис. 3.

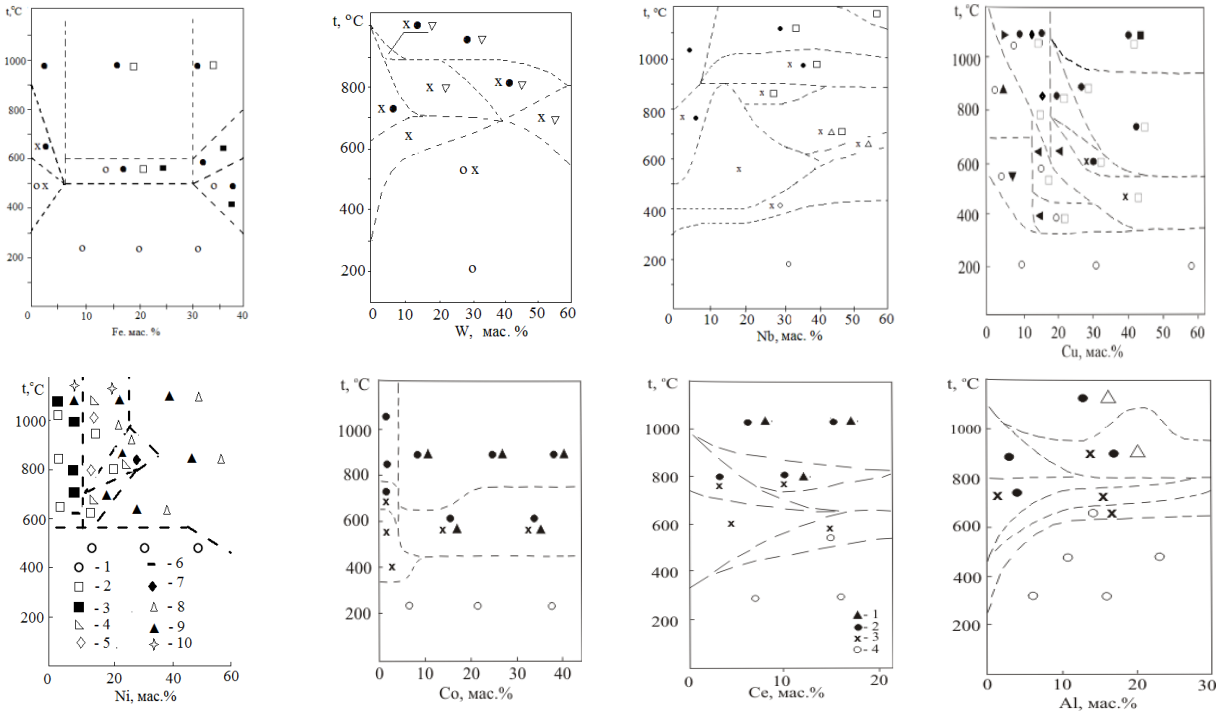
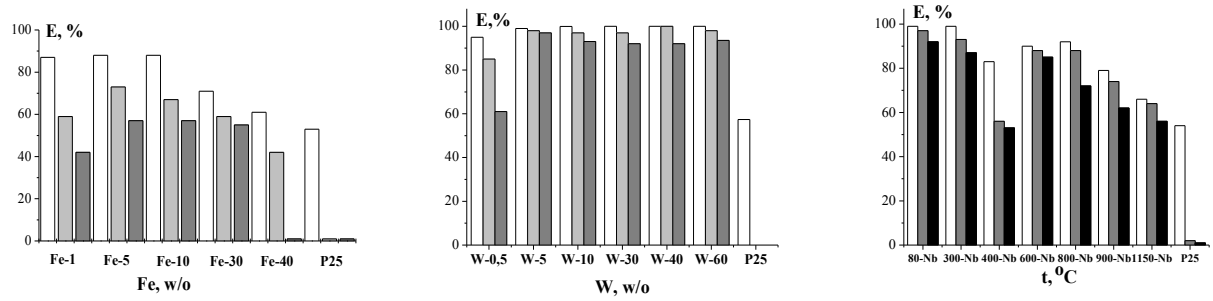


Рис. 3. Зависимость фазового состава Fe-, W-, Nb-, Cu-, Ni-, Co-, Ce- и Al-модифицированных порошков TiO_2 от содержания металлов (мас. %) и термообработки (°C). Фазы общие:
○ — рентгеноаморфная (в разной степени обезвоженные оксогидроксиды); **x** — анатаз; ● — рутил

На рисунке 4 представлены некоторые результаты определения ФКА образцов при освещении в различных спектральных диапазонах: $\lambda \geq 420$ нм; ≥ 670 нм; ≥ 900 нм. Максимальной ФКА в равных условиях (более 95–99,7 %) обладают рентгеноаморфные порошки, содержащие от 1 до ~ 20 мас. % Me. Повышение температуры синтеза в каждой серии легирования приводит к постепенному снижению ФКА, симбатно сокращению поверхности, но в меньшей степени, чем у чистого TiO_2. ФКА порошков в зависимости от фазового состояния падает в ряду: аморфные — анатаз — рутил, оксиды, двойные оксиды. При этом ФКА как анатаза, так и рутильных модификаций с близкими удельными поверхностями тем выше, чем больше допирование.

Полагается, что присутствие в структуре диоксида титана катионов *d*-элементов (Fe^{3+}, Nb^{5+} или W^{6+}) приводит к образованию дополнительных энергетических уровней, что подтверждается как повышенной ФКА, так и расширенной спектральной фотокаталитической чувствительностью нанокомпозитов, проявляемой в реакциях деградации индикаторов. ФКА W-модифицированных порошков наиболее высока также у рентгеноаморфных продуктов (термообработка при 80–400 °С), анатаза и трехфазных систем «анатаз — рутил — WO_3 (E > 95-99,7%)». Она мало зависит как от содержания в диапазоне 5÷60 мас. % W, так и от дисперсности порошков и сохраняется высокой даже у порошков с размерами частиц до 200–400 нм, сформированных при температурах вплоть до 900 °С. При этом ФКА W-модифицированных образцов превышает активность Fe-модифицированных образцов равного содержания. В то же время каждый допирующий металл вносит свои особенности.



а *б* *с*

Рис. 4. Диаграммы зависимости ФКА (E, %) по ферроину от степени Fe- и W-легирования образцов TiO_2, прокаленных при 400 °С (*а*, *б*) и Nb-легированного TiO_2 (10 мас. % Nb) от температуры термообработки (t, °С) (*с*) и спектра облучения:
□ – без фильтра (весь спектр); ▭ – ≥ 420 нм; ▭ – ≥ 670 нм; ■ – ≥ 900 нм

Степень ФКА, например, высоко допированного образца 400-Fe-40, равная 48 %, при облучении нефильтрованным светом при отсечении волн < 670 нм снижается до 26 %, а при < 900 нм разрушения ферроина уже не установлено. Однако ряд образцов, содержавших не более 15 мас. % Fe, оказался фотокаталитически активен и при облучении светом с $\lambda \geq 900$ нм.

Особенностью Nb-модифицированного диоксида титана является сложный характер зависимости ФКА образцов от содержания в них Nb и температуры термообработки. Наблюдаемый эффект коррелирует с изменением фазового состава. Минимальные значения ФКА приходятся на образцы, в которых из рентгеноаморфной матрицы кристаллизуется анатаз, но еще не обособились Nb-содержащие фазы. С формированием по мере повышения температуры термообработки других кристаллических фаз — рутила, Nb_2O_5 или $TiNb_2O_7$ — ФКА нанокомпозита возрастает, затем вновь понижается у прокаленных при температурах выше 800 °С порошков. Nb-продукты проявляют значительную фоточувствительность в спектральном диапазоне до $\lambda \geq 900$ нм, за исключением низко Nb-допированных образцов (< 0,5 мас. % Nb), проявляющих ФКА на уровне чистого TiO_2.

Изучение кинетики фотокатализа на синтезированных материалах при $\lambda \geq 420$ нм (рис. 5), судя по множеству прямых в полулогарифмической зависимости остаточной концентрации красителя C_t в растворе от времени, весьма удовлетворительно описывается уравнениями первого порядка: $\lg C_t = -kt + \lg C_0$.

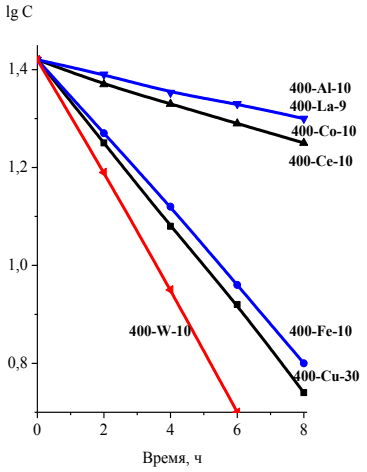


Рис. 5. Кинетика разрушения МС в суспензиях с синтезированными композитами

Таким образом, разработаны фотокаталитически активные в видимом диапазоне солнечного спектра нанокомпозиты на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами Fe^{3+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, а также $Ce^{4+/3+}$, La^{3+} и Al^{3+}. Полученные в оптимальных условиях фотокаталитически активные материалы демонстрируют более высокую ФКА относительно чистого TiO_2 аналогичного генезиса, представленного коммерческим P25 (“Degussa”), особенно при облучении светом с $\lambda \geq 670$ и $\lambda \geq 900$ нм, что соответствует снижению их ширины запрещённой зоны до 1,85 и 1,38 эВ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.

Литература

1. Пат. № 2435733 Рос. Федерация, МПК C 01 G 23/053, B 82 B 1/00, B 01 J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинников В. Т.; Ин.-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2010130409/05; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.
2. Nanocompuestos a base de dioxide de titanid dopado con metals de transicion, con actividad fotocatalitica en las bandas visible e infrarroja cercana / T. A. Sedneva et al. // Russan-Spanish Innovatuion Business-Forum “Las Technologias Avanzadas Rusas” (Madrid, 12–14 Mayo 2011). P. 44–46.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокомпозитов TiO_2–Al_2O_3 // ДАН. 2012. Т. 447, № 5. С. 523–526.
4. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV) и никеля(II) // НМ. 2015. Т.51, № 6. С. 597–608.

Сведения об авторах

Беликов Максим Леонидович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
belikov@chemy.kolasc.net.ru
Седнева Татьяна Андреевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru
Локшин Эфроим Пинхусович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

Belikov Maksim Leonidovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
belikov@chemy.kolasc.net.ru
Sedneva Tatiana Andreyevna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
sedneva@chemy.kolasc.net.ru
Lokshin Efroim Pinkhusovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.541-546
УДК 535 : 361 : 456.34.882

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

И. В. Бирюкова, И. Н. Ефремов, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Проведены исследования системы «расплав — кристалл» и выращены серии монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ в диапазоне концентраций легирующей добавки в расплаве от 0,1 до 3,0 мас. %. Для оценки системы «расплав — кристалл» $LiNbO_3$: Zn в одинаковых условиях было получено

две серии монокристаллов: первая — при концентрации ZnO в расплаве от 4,0 до 9,0 мол. % с шагом легирования 0,5 мол. %, вторая — от 5,3 до 7,0 мол. % ZnO в расплаве с шагом легирования 0,2 мол. %. Определены оптимальные условия получения монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ и $LiNbO_3$: Zn.
***Ключевые слова**:*
монокристалл ниобата лития, сегнетоэлектрики, редкоземельные элементы, расплав — кристалл, легирование, метод Чохральского.

PECULIARITIES OF GROWING NOMINALLY PURE AND HEAVILY DOPED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS BY THE CZOCHRALSKI METHOD

I. V. Biryukova, I. N. Efremov, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The study of melt—crystal system has been conducted and a series of $LiNbO_3$: REE single crystals has been grown in the range of dopant concentrations in the melt from 0,1 to 3,0 mass %. To evaluate the melt — crystal system $LiNbO_3$: Zn, two series of single crystals were grown under identical conditions: the first one is concentration of ZnO in the melt from 4,0 to 9,0 mol. % with a doping step of 0,5 mol. %, the second one is concentration range from 5,3 to 7,0 mol. % ZnO in the melt with an alloying step of 0,2 mol. %. Optimal conditions for obtaining single crystals were determined.
Keywords:
single crystal of lithium niobate, ferroelectrics, rare earth elements, melt — crystal system, doping, Czochralski method.

Монокристаллы ниобата лития как функциональные диэлектрики занимают особое положение при формировании многих новейших направлений электроники, акусто- и оптоэлектроники, нелинейной оптики, лазерной техники благодаря уникальному сочетанию сегнетоэлектрических и лазерных, пиро- и пьезоэлектрических свойств, а также возможности модификации свойств путем легирования.

Так, например, номинально чистые кристаллы ниобата лития обладают фоторефрактивными свойствами. Это ограничивает их применение в нелинейной и интегральной оптике, поскольку действие лазерного излучения приводит к искажению оптических характеристик [1, 2]. Повышения лазерной стойкости кристаллов ниобата лития можно добиться путем контролируемого введения легирующих нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn, Gd, In, Sc, B…), подавляющих фоторефракцию [1–4]. Монокристаллы ниобата лития, легированные редкоземельными катионами (РЗЭ), сочетают в себе одновременно активные (лазерные) и нелинейные свойства и перспективны для создания лазерных устройств.

При легировании физико-химические свойства и структура расплава изменяются, особенно при введении высоких концентраций примеси. При этом условия выращивания номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития существенно отличаются [4].

Сведения о коэффициентах распределения примесей достаточно противоречивы, что, по-видимому, является следствием зависимости $K_{эфф}$ от конкретных тепловых условий выращивания, скоростей вращения и перемещения и от концентрации примеси в расплаве [4]. В связи с этим актуальными являются подробные исследования характера распределения примеси в системе «расплав — кристалл» в широком интервале концентраций легирующей добавки. Важно также изучение процессов получения кристаллов из номинально чистых и сильно легированных расплавов $LiNbO_3$ с целью определения оптимальных тепловых условий выращивания монокристаллов ниобата лития с высокой воспроизводимостью характеристик.

Факторы, влияющие на химическую и структурную однородность номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития

При получении номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ методом Чохральского из расплава существует ряд факторов, влияющих на характер распределения основных (Li, Nb), примесных и легирующих элементов в объеме кристалла. Эти факторы обусловлены, прежде всего, фундаментальными особенностями физико-химических свойств ниобатов щелочных металлов.

Согласно фазовой диаграмме [5] монокристаллы $LiNbO_3$ представляют собой фазы переменного состава и с достаточно широкой областью гомогенности — от 44,5 до 50,5 мол. % оксида лития — образуют непрерывный ряд твердых растворов. Конгруэнтно плавящийся состав $LiNbO_3$ значительно отличается от стехиометрического и характеризуется недостатком по литию, т. е. $R = Li / Nb < 1$ [5]. Изменение соотношения основных компонентов $R = Li / Nb$ является как причиной образования химической неоднородности, так и одним из основных источников возникновения точечных дефектов в кристаллах ниобата лития. Недостаток по литию приводит к появлению комплексных дефектов, содержащих вакансии лития и ионы ниобия в позиции лития [6], а избыток лития

(R = Li / Nb > 1) может служить причиной возникновения кислородных вакансий в кристаллах [7]. В пределах области гомогенности $LiNbO_3$ при увеличении содержания лития в расплаве и приближении его к конгруэнтному составу, коэффициент распределения лития уменьшается соответственно от 1,02 до 0,98 [8]. В связи с этим в процессе выращивания, при соотношении основных компонентов R = Li / Nb в расплаве выше состава конгруэнтного плавления, избыточный литий играет роль примеси и может образовывать полосы роста в кристаллах ниобата лития в случае флуктуаций температуры на фронте кристаллизации [9].

При выращивании кристаллов из легированных расплавов ниобата лития, помимо колебаний соотношения основных компонентов, происходит закономерное изменение концентрации вводимой примеси в зависимости от величины эффективного коэффициента распределения в системе «расплав — кристалл». Кроме того, случайные флуктуации основного и примесного состава в продольном и поперечном сечении кристалла, возникающие вследствие нестабильности условий выращивания кристаллов, например, при колебаниях скорости роста, вызванных несовершенством аппаратуры или нестабильным водоохлаждением, при асимметрии теплового поля или некорректно подобранных тепловых условиях и технологических режимах кристаллизации, являются дополнительным фактором неоднородности. Это при выращивании сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ может привести к появлению таких дефектов, как ячеистые структуры, ростовые каналы первого и второго рода, ротационные и конвективные неоднородности [4, 10, 11].

Таким образом, получение кристаллов с однородным распределением основных, примесных компонентов и легирующей добавки и с высокой воспроизводимостью свойств является сложной технологической задачей. Решение этой задачи во многом зависит от качества и степени гомогенизации используемой номинально чистой и легированной шихты, тепловых условий и технологических режимов выращивания [12–14].

Исследование процессов выращивания сильно легированных монокристаллов $LiNbO_3$ в широком диапазоне концентраций легирующей добавки

Реализация технологии контролируемого введения примеси заданной концентрации требует детального изучения системы «расплав — примесь — кристалл» с целью определения характера распределения примеси в системе в зависимости от концентрации примеси в расплаве в широкой области концентраций.

Эксперименты проводились с использованием легирующих компонентов: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) и фоторефрактивных примесей (Zn, Mg). Легирующая добавка вводилась в шихту ниобата лития в виде оксидов соответствующих металлов. Для исследования системы «расплав — примесь — кристалл» был разработан метод экспресс-оценки и применен общий подход: легирование производили от меньшей концентрации к большей, при расчете каждой следующей догрузки вследствие отсутствия данных об исследуемой системе «расплав — примесь — кристалл» коэффициент распределения условно считали равным 1. Расчет фактической концентрации примеси в расплаве и оценочного коэффициента распределения примеси производили после получения сведений о реальных концентрациях примесей в конусной и торцевой частях кристаллов всей серии. Методика расчета подробно описана в [12, 14]

Вследствие большой разницы в молекулярном весе оксида цинка (M_{ZnO} = 40,32) и ниобата лития (M_{LiNbO3} = 147,85) предъявляются повышенные требования к точности взвешивания основной загрузки шихты ниобата лития, особенно добавляемого в шихту оксида ZnO. В нашем случае взвешивание производили на электронных весах с точностью ~ 0,01 г. В дальнейшем концентрацию легирующей примеси в кристаллах определяли методом атомно-абсорбционного анализа с точностью ~ 1 % . Концентрация РЗЭ в ниобате лития определялась методом рентгенофлюоресцентного анализа.

Были выращены серии монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) в широком диапазоне концентраций легирующей добавки в расплаве (0,1, 0,5, 1,0, 1,5,2,0, 2,5, 3,0 мас. %) [12]. Для оценки системы «расплав — кристалл» $LiNbO_3$: Zn в одинаковых условиях было получено 2 серии монокристаллов. Первая серия была получена при концентрации ZnO в расплаве ~ от 4,0÷9,0 мол. % с шагом легирования ~ 0,5 мол. %, которая позволила определить оценочный эффективный коэффициент распределения примеси для данной технологии. Вторая серия монокристаллов была получена в концентрационном диапазоне от 5,3 до 7,0 мол. % ZnO в расплаве с шагом легирования 0,2 мол. % с целью уточнения значения основной «пороговой концентрации». В этом случае для расчета каждой следующей загрузки коэффициент распределения выбирали на основании концентрационных зависимостей, полученных при обработке результатов первой серии кристаллов.

Монокристаллы выращивались из платиновых тиглей Ø 65 и 75 мм на модернизированной установке «Кристалл 2» индукционного типа, оснащенной тиристорным генератором с рабочей частотой 10 кГц и системой автоматического контроля диаметра кристалла. Выбор тепловых условий роста монокристаллов и соответствующих им технологических режимов выращивания осуществлялся экспериментально. Конструкции тепловых узлов для каждой серии разрабатывались с учетом теплофизических характеристик используемой алундовой и циркониевой керамики соответствующего типоразмера. Оптимальное положение тигля в индукторе, расстояние между тиглем и активным платиновым экраном цилиндрической формы определялось опытным путем с последующим контрольным измерением осевого температурного градиента. Осевые температурные градиенты тепловых узлов для выращивания серий монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) в широком диапазоне концентраций легирующей добавки в расплаве (0,1, 0,5, 1,0, 1,5,2,0, 2,5, 3,0 мас. %) [12] и двух серий кристаллов $LiNbO_3$: Zn от 4,0 до 9,0 мол. % Zn в расплаве представлены на рисунках 1 и 2.

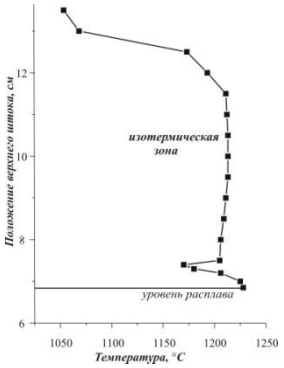


Рис. 1. Осевой температурный градиент при выращивании серии кристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (~ 2 град/мм над расплавом)

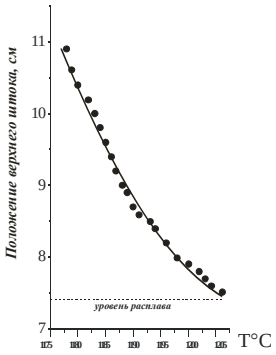


Рис. 2. Осевой температурный градиент при выращивании серии кристаллов $LiNbO_3$: Zn (~ 1 град/мм над расплавом)

Следует отметить, что каждая из серий легированных монокристаллов была получена при одинаковых тепловых условиях, кристаллы имели одинаковые геометрические размеры. Малый температурный градиент на границе раздела фаз (~ 1 град/мм) и высокое содержание легирующей примеси в расплаве обусловили соответствующий выбор малой скорости выращивания кристалла. Необходимо было избежать условий образования концентрационного переохлаждения и, как следствие, ячеистой структуры кристалла, обеспечить стабильность кристаллизации даже в условиях неконтролируемого уменьшения осевого температурного градиента, например, при значительном снижении уровня расплава. С целью предотвращения последнего на выращивание кристаллов расходовалась лишь незначительная часть жидкой фазы. Технологические параметры процесса представлены в таблице.

Технологические параметры процесса выращивания легированных монокристаллов

Технологические параметры	$LiNbO_3$: РЗЭ	$LiNbO_3$: Zn, 1-я серия	$LiNbO_3$: Zn, 2-я серия
Температурный градиент, град/мм	2	1	1
Диаметр тигля, мм	65	75	75
Диаметр кристалла, мм	30	40	40
Длина цилиндрической части кристалла, мм	30	30	40
Скорость перемещения, мм/ч	0,8	1,1	1,1
Скорость вращения, об/мин	16	14	14
Вес кристалла, г	130	200	280
Доля закристаллизовавшегося расплава, %	15	17	< 25
Скорость роста, мм/ч	1,08	1,8	1,8

Был сформирован единый подход при работе с легированными расплавами при непосредственной подготовке расплава и затравливании. Тигель с шихтой нагревали в два этапа. Быстро, за один час до 1100 °С, и медленно, в течение 6 ч нагревали в области температур от 1100 до 1280 °С. После получения расплава с целью его гомогенизации, разрушения ассоциативных связей в расплаве и увеличения степени однородности его структуры, а также эффективного освобождения от газовых включений не менее двух часов производилась экспозиция расплава при температуре на 70–180 °С выше температуры получения расплава. Величина перегрева подбиралась индивидуально для каждой серии монокристаллов. Максимальный перегрев применялся в сериях $LiNbO_3$: РЗЭ из-за значительного увеличения вязкости легированных РЗЭ расплавов. Затем расплав плавно охлаждали до температуры затравливания. В качестве затравочного кристалла использовали номинально чистый ниобат лития. Затравливание кристалла производилось не раньше чем через 5–7 ч от момента получения расплава. Все температурные измерения производились в отсутствии кристалла при полном воспроизведении технологического режима подготовки расплава, затравливания и послеростового отжига с помощью термопары ТПП, установленной на оси теплового узла.

Отрыв кристалла от расплава производился с учетом особенностей легированных расплавов и выращенных легированных кристаллов ниобата лития. Так, например, введенные в расплав примеси РЗЭ приводят к значительному увеличению вязкости расплава и, следовательно, к увеличению продолжительности и сложности операции. Иная картина наблюдается при выращивании $LiNbO_3$: Zn. Отрыв кристаллов, выращенных из расплавов с концентрацией ZnO < 5,5 мол. %, возможен при быстром перемещения кристалла $LiNbO_3$: Zn вверх, как и в случае номинально чистого ниобата лития. Такой режим неприемлем для кристаллов $LiNbO_3$: Zn, выращенных из более концентрированных расплавов, поскольку при этом может наблюдаться растрескивание торцевой части кристалла. В этом случае отрыв производили после формирования обратного конуса

в автоматическом режиме работы установки. Послеростовой отжиг кристаллов производился в автоматическом режиме. Было установлено, что для серий кристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ и $LiNbO_3$: Zn (исходная концентрация в расплаве > 5,5 мол. % Zn) оптимальным является охлаждение со скоростью 50 град/ч. Для $LiNbO_3$: Zn (исходная концентрация в расплаве < 5,5 мол. % Zn) возможно охлаждение со скоростью 100 град/ч. Результаты обработки экспериментальных данных исследования системы «расплав — примесь — кристалл» серий кристаллов $LiNbO_3$: Zn представлены на рисунках 3 и 4.

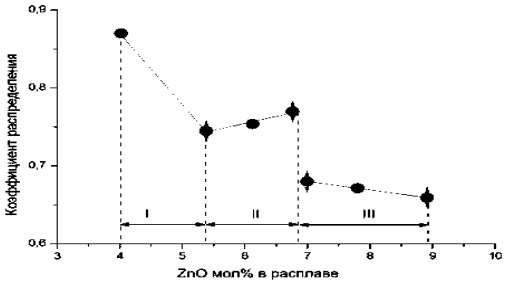


Рис. 3. Зависимость оценочного коэффициента распределения от концентрации цинка в расплаве

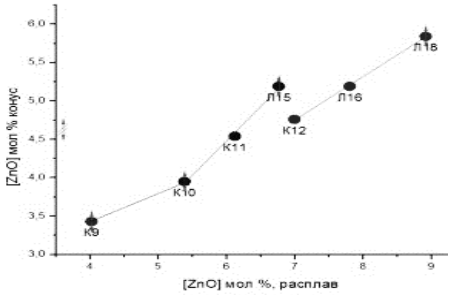


Рис. 4. Зависимость концентрации цинка в кристалле от концентрации цинка в расплаве

Концентрация цинка в кристаллах $LiNbO_3$: Zn второй серии во всем концентрационном диапазоне от ~ 5,3 до 7,0 мол. % ZnO в расплаве соответствовала расчетным значениям по результатам первой серии кристаллов $LiNbO_3$: Zn. Это свидетельствует о высокой эффективности использованного метода исследования системы «расплав — примесь — кристалл». Результаты исследования серий кристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ представлены на рисунках 5 и 6.

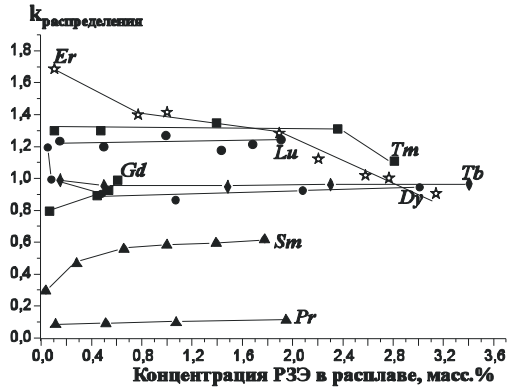


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения от концентрации примеси в расплаве

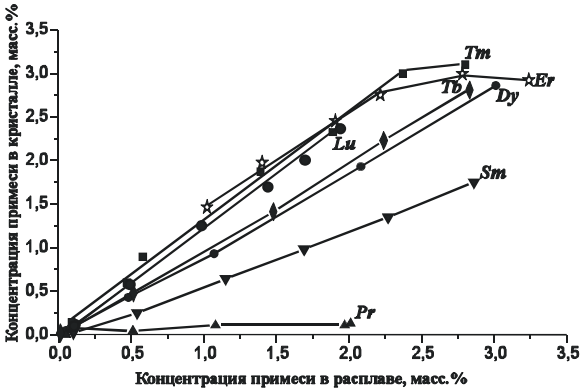


Рис. 6. Зависимость концентрации примеси в кристалле от концентрации примеси в расплаве

Подобные исследования являются первым шагом в создании технологии массового производства крупногабаритных легированных монокристаллов ниобата лития. При этом, используя концентрационные зависимости $C_{кр} = f(C_р)$ и данные о величине оценочного эффективного коэффициента распределения примеси ($К_{оэф,}$) при воспроизведении тепловых условий и скорости роста кристаллов, а также с учетом выявленных особенностей выращивания возможен переход на другой тип ростовой оснастки (тигли, экраны и тепловой узел большего размера).

При выращивании серий монокристаллов $LiNbO_3$: Zn и на основании данных РФА расплава и торцов кристаллов 2-й серии было установлено, что основным отличием процессов роста $LiNbO_3$: Zn и номинально чистого $LiNbO_3$ является наличие в составе расплава, помимо фазы $LiNbO_3$, и фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$. Причем термодинамическое преимущество для кристаллизации имеет фаза $LiNbO_3$: Zn. Увеличение концентрации примеси в расплаве от ~ 5,5 до 7,0 мол. % ZnO приводит к заметному снижению количества фазы $LiNbO_3$: Zn в общем объеме тигля [14], а кристаллы обнаруживают повышенную склонность к растрескиванию. Повышенная склонность $LiNbO_3$: Zn к растрескиванию может стать основным препятствием при выращивании, отжиге и последующей механической обработке крупногабаритных монокристаллов $LiNbO_3$: Zn. В связи с этим необходима разработка конструкции теплового узла, обеспечивающая температурный градиент над расплавом не более 1 град/мм и высокотемпературную изотермическую зону над расплавом, позволяющую снизить до минимума риски растрескивания вследствие термоупругих напряжений кристалла $LiNbO_3$: Zn во время программного охлаждения. Выращивание кристаллов $LiNbO_3$, легированных редкоземельными элементами, согласно данным РФА, происходит из монофазных расплавов.

Таким образом, методом экспресс-оценки были исследованы серии легированных монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) и $LiNbO_3$: Zn, определены оценочные коэффициенты распределения легирующего компонента в широком диапазоне концентраций примеси в расплаве.

Впервые было реализовано выращивание кристаллов $LiNbO_3$: Zn в диапазоне концентраций от ~ 4,0 до 9,0 мол. % ZnO в расплаве с малым шагом легирования ~ 0,5 мол. % ZnO. Определены оптимальные тепловые условия и технологические режимы выращивания кристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) и $LiNbO_3$: Zn, режимы подготовки расплава и послеростового отжига. Тем самым подготовлена основа для создания ростовой технологии контролируемого введения примеси с целью получения крупногабаритных, сильно легированных кристаллов.

Литература

1. Волк Т. Р., Рубинина Н. М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т. 33, № 4. С. 1192–1201.
2. Особенности дефектообразования под действием γ-облучения и термообработки в чистых и легированных монокристаллах $LiNbO_3$ / Корради Г. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31, № 9. С. 115–122.
3. Volk T. R., Wohlecke M. Optical damage resistance in $LiNbO_3$ crystals // J. Ferroelectric Review. 1998. Vol. 1. P. 195–262.
4. Таиров Ю. М., Цветков В. П. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1983. 271с.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
6. Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. N. Y., 1989. P. 234.
7. Reisman A., Holtzberg F. J. Heterogeneous equilibria in the systems Li_2O-, Ag_2O-Nb_2O_5 and oxide-models // J. Am. Chem. Sos. 1958. Vol. 80, no. 24. P. 6503–6507.
8. O`Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of $LiNbO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68, no. 9. P. 493–496.
9. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. Материалы для линейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
10. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1989. 270 с.
11. Бартель И. Захват примесей при росте кристаллов из расплава // Рост кристаллов. Ереван: ЕГУ, 1975. Т. 11. С. 315–327.
12. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: автореф. дис. … канд. техн. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2005. 24 с.
13. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
14. Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$: Zn / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 51, № 4. С. 428–432.

Сведения об авторах

Бирюкова Ирина Викторовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Ефремов Илья Николаевич
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Biryukova IrinaViktorovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Efremov Iliya Nikolaevich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.547-551
УДК 535 : 361 : 456.34 : 882

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$: ZNO (0,04÷4,68 МОЛ. % ZNO) ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Л. А. Бобрева, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH^- групп исследована серия монокристаллов $LiNbO_3$: ZnO (0,04÷4,68 мол. % ZnO в кристалле). Установлено, что полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям $((V_{Li})^-–OH^-)$-комплекса. Дефектному комплексу $Zn_{Nb}^{3-}–OH^-$, присущему только кристаллу $LiNbO_3$: ZnO (4,68 мол. % ZnO), соответствуют полосы поглощения с частотами 3500 и 3527 $см^{-1}$.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, концентрационный порог, ИК-спектроскопия, фоторефракция, ОН-группы.

INVESTIGATION OF THE FINE FEATURES OF THE STRUCTURE OF $LiNbO_3$: ZNO (0,04÷4,68 MOL. % ZNO) BY IR ABSORPTION SPECTRA IN THE VALENCE VIBRATION RANGE OF HYDROGEN BONDS

L. A. Bobreva, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

A series of $LiNbO_3$: ZnO (0,04÷4,68 mol % ZnO in crystal) crystals have been researched by IR spectroscopy in the area of stretching vibrations of OH^- groups. Absorption bands with frequencies 3483 and 3486 cm^{-1} were detected to correspond to vibrations of $((V_{Li})^-–OH^-)$ complex. Absorption bands with frequencies 3500 and 3527 cm^{-1} correspond to a defect complex $Zn_{Nb}^{3-}–OH^-$, a characteristic of the crystal $LiNbO_3$: ZnO (4,68 mol % ZnO).

***Keywords*:**

lithium niobate, doping, concentration threshold, IR-spectroscopy, photorefraction, OH-groups.

В последние годы в ведущих научных центрах Европы, Китая, Южной Кореи и Японии наблюдается всевозрастающий интерес к получению оптически высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) с низким эффектом фоторефракции (optical damage) для различных приложений в оптике. Эффект фотоиндуцированного изменения показателей преломления приводит к существенным искажениям волнового фронта распространяющегося в кристалле лазерного и широкополосного излучения и является негативным фактором для его генерации и преобразования [1]. Уменьшение фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития осуществляется обычно путем легирования кристалла «нефоторефрактивными» металлическими примесями (Zn, Mg, In и др.), не изменяющими своего зарядового состояния под действием света. «Нефоторефрактивные» катионы способны уменьшать в кристалле количество дефектов с локализованными на них электронами, основными из которых являются дефекты Nb_{Li} — катионы ниобия, находящиеся в регулярных позициях катионов лития. При этом происходит образование новых комплексных дефектов в структуре кристалла, которые значительно понижают фотоэлектрические поля в кристалле, определяющие величину эффекта фоторефракции [1, 2–5].

Одним из факторов, существенно влияющим на эффект фоторефракции, особенно при низких его значениях, является наличие в кристалле $LiNbO_3$ гидроксильных групп (OH^-) [1, 6–8]. Монокристаллы $LiNbO_3$ любого состава, выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат OH^--группы, наличие которых приводит к повышению эффекта фоторефракции и электропроводности кристалла, что является негативным фактором для использования кристаллов в нелинейной оптике. В этой связи актуальной задачей является исследование влияния концентрации и вида «нефоторефрактивных» катионов на особенности локализации протонов в структуре кристалла $LiNbO_3$. Существенную информацию об особенностях локализации протонов в структуре кристалла $LiNbO_3$ могут дать инфракрасные (ИК) спектры поглощения в области валентных колебаний OH^--групп.

В данной работе методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп исследованы структурные особенности серии монокристаллов $LiNbO_3$: ZnO (0,04÷4,61 мол. % ZnO в кристалле).

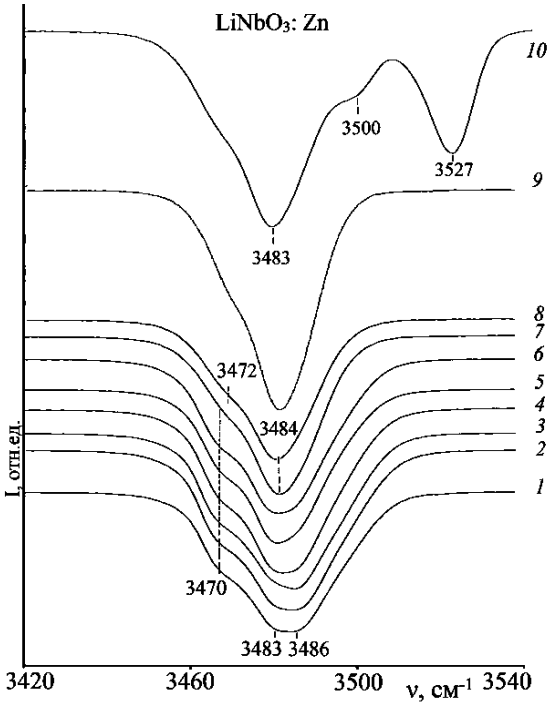
Значения концентрации ZnO захватывает первый концентрационный порог ≈ 5,3 мол. % ZnO в расплаве [1, 9, 10]. Значение второго концентрационного порога составляет ≈ 6,8 мол. % ZnO. Согласно данным работ [9, 10], при концентрациях < 6,8 мол. % ZnO в расплаве кристаллы $LiNbO_3$: ZnO характеризуются высокой структурной и оптической однородностью и низким эффектом фоторефракции, практически равным эффекту фоторефракции при высоких концентрациях легирующей добавки, превышающей пороговое значение (6,8 мол. % ZnO в расплаве). При концентрации ZnO в расплаве > 6,8 мол. % ZnO кристаллы $LiNbO_3$: ZnO характеризуются высокой композиционной и оптической неоднородностью. Кроме того, в таких кристаллах $LiNbO_3$: ZnO возможно выпадение примесной фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$ [9, 10].

Методика эксперимента

Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,04÷4,61 мол. % ZnO) производилось методом Чохральского по единой технологии и подробно описано в работах [9–11]. Для выращивания монокристаллов применялась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48,6 мол. % Li_2O), полученная методом синтеза-грануляции [12], которая тщательно перемешивалась с ZnO квалификации «ос. ч.». Все монокристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~ 1240–890 °С в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{333ст}$) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$: ZnO в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 8, 7, 6 мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям *X*, *Y*, *Z* (*Z* — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра “IFS 66 v/s” фирмы “Bruker”.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре поглощения кристаллов $LiNbO_{3конг.}$ и $LiNbO_3$: Zn (0,04÷4,54 мол. % ZnO в кристалле) в области валентных колебаний OH^--групп отчетливо наблюдаются три широкие полосы одинаковой поляризации с частотами 3470 (ν_1), 3483 (ν_2) и 3486 см$^{-1}$ (ν_3) — рис., кривые *1–9*. При этом наблюдается скачкообразное повышение частоты ν_1 с 3470 до 3472 см$^{-1}$ при увеличении концентрации выше 2 мол. % ZnO (рис., кривые *7–10*), а спектр кристалла $LiNbO_3$: Zn (4,68 мол. % ZnO) существенно отличается от спектров остальных кристаллов (рис., кривая *10*). В спектре кристалла $LiNbO_3$: Zn (4,68 мол. % ZnO) наблюдаются линии с частотами 3483, 3500, 3527 см$^{-1}$. Наличие расщепления полосы поглощения валентных колебаний OH^--групп на несколько компонентов свидетельствует о разных позициях OH-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O–H в вакантных октаэдрах и октаэдрах, занятых основными (Li^+, Nb^{5+}) и легирующими катионами Zn^{2+}.



Спектры ИК-поглощения монокристаллов:
1 — $LiNbO_{3конг.}$; *2* — $LiNbO_3$: ZnO (0.04); *3* — $LiNbO_3$: ZnO (0,07); *4* — $LiNbO_3$: ZnO (1,19); *5* — $LiNbO_3$: ZnO (1,40); *6* — $LiNbO_3$: ZnO (1,42); *7* — $LiNbO_3$: ZnO (2.00); *8* — $LiNbO_3$: ZnO (4,46); *9* — $LiNbO_3$: ZnO (4,54); *10* — $LiNbO_3$: ZnO (4,68 мол. % ZnO в кристалле)

Кристалл ниобата лития любого состава отличается широко развитой вторичной структурой, наличием точечных дефектов катионной подрешетки, дефектных комплексов и кластеров. Дефектную структуру кристалла и образование O–H-связей возможно описать с помощью вакансионных сплит-моделей, используя данные полнопрофильного рентгеноструктурного анализа [13]. Легирование катионами цинка Zn^{2+} (основная пороговая концентрация ~ 6.,8 мол. % ZnO в расплаве) подавляет эффект фоторефракции. Добавление цинка в кристалл $LiNbO_3$, в частности, увеличивает фотопроводимость [6], тем самым предотвращая создание статических внутренних полей, которые вызывают фоторефрактивный эффект [7]. Когда концентрация ZnO находится вдали от основного порогового значения, при котором существенно изменяется характер вхождения катионов Zn^{2+} в структуру кристалла $LiNbO_3$: ZnO, спектр ИК-поглощения не изменяется (рис., кривые *1–7*). Когда концентрация ZnO приближается к основному пороговому значению (~ 6,8 мол. % ZnO в расплаве), то частота линии ν_1 повышается с 3470 до 3472 $см^{-1}$ (рис., кривые *8–9*). Существенно отметить, что в случае превышения основного концентрационного порога спектр кристалла $LiNbO_3$: ZnO (6,88 мол. % ZnO в расплаве или 4,68 мол. % ZnO в кристалле) радикально изменяется: в нем появляются полосы поглощения с частотами 3500 и 3527 $см^{-1}$, отсутствующие в спектрах кристаллов «допороговых» составов (рис.). Причем полоса поглощения с частотой 3527 $см^{-1}$ деполяризована, т. е. соответствующее валентное колебание O–H имеет составляющую, параллельную оси *Z*. Это указывает на то, что O–H-связь в кристалле $LiNbO_3$: Zn (4,68 мол. % ZnO в кристалле) слегка наклонена относительно плоскости кислорода [8]. Такой вид искажений может возникнуть, если атомы водорода вынуждены находится в кислородных треугольниках, которые имеют один из смежных октаэдрических участков, занятых катионами Li^+, Nb^{5+} или Zn^{2+}. Водород будет отталкиваться от этого катиона, что даст O–H-связи некоторую компоненту, параллельную оси *Z*.

В кристалле $LiNbO_3$: ZnO с увеличением концентрации цинка вследствие более низкой валентности катионов Zn^{2+} по отношению к средней катионной валентности $LiNbO_3$ (+3) происходит уменьшение количества вакантных кислородных октаэдров [14]. Модель ниобиевых вакансий предполагает, что центры $(Nb_{Li})^4$ и ниобиевые вакансии $(V_{Nb})^{5-}$ являются доминирующими точечными дефектами в кристалле, а кислородные вакансии присутствуют в минимальной концентрации [5]:

$$3\ ZnO + 2\ Nb_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Nb}^{\prime\prime\prime\prime\prime} = 3\ O_O^x + 2\ Nb_{Nb}^x + 3\ Zn_{Li}^x. \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что, по мере того как в кристаллической решетке появляется больше примеси цинка, центры $(Nb_{Li})^{4\bullet}$ и ниобиевые вакансии $(V_{Nb})^{5-}$ исчезают, образуя дефекты Zn_{Li}. Механизм включения водорода в кристаллическую структура $LiNbO_3$ по этой модели можно описать таким образом [14]:

$$3\ H_2O + 5\ Nb_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4\ V_{Nb}^{\prime\prime\prime\prime\prime} = 3\ O_O^x + 5\ Nb_{Nb}^x + 6\ H_{Li}^x. \quad (2)$$

Водородные дефекты H_{Li} не находятся на позиции лития, вместо этого они перемещаются из центра октаэдрической позиции в плотно закрытую кислородную плоскость. Данные дефекты располагаются рядом с вакантной октраэдрической литиевой позицией $(H_iV_{Li})^X$ [12].

В рамках модели Li-вакансий в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ существует ~ 1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и ~ 4 мол. % вакансий лития V_{Li}^- [1, 15]. Дефекты Nb_{Li}^{4+} оказывают существенное влияние на оптические свойства $LiNbO_3$, способствуя, как ловушки электронов, увеличению фоторефрактивного эффекта. Легирующие «нефоторефрактивные» примеси также влияют на оптические свойства монокристалла $LiNbO_3$. Они, в частности, подавляют эффект фоторефракции, уменьшают величину коэрцитивного поля и способствуют повышению структурной неоднородности кристалла $LiNbO_3$ [1, 16]. При этом возможность попадания катиона Zn^{2+} в вакантный кислородный октаэдр идеальной стехиометрической структуры, наряду с уменьшением вакансий Li^+, приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла [7]. При этом в области концентраций ниже основного концентрационного порога (~ 6,8 мол. % ZnO в расплаве) в кристалле $LiNbO_3$: ZnO еще присутствуют дефекты Nb_{Li} [1, 13].

Дефицит лития в конгруэнтном кристалле в рамках модели литиевых вакансий приводит к появлению дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^-. При этом на протоны, попадающие в кристаллическую решетку кристалла $LiNbO_3$ в процессе роста, действуют, прежде всего, дефекты V_{Li}^-, притягивая к себе катионы H^+, вследствие отрицательного заряда. Таким образом, образуется комплексный дефект $((V_{Li})^-–OH^-)$, которому на ИК-спектрах конгруэнтного кристалла соответствуют полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 $см^{-1}$ (рис., кривая *1*). В то же время катионы Zn^{2+} при концентрации ниже порогового значения не образуют комплексов с протонами H^+, поскольку дефекты Zn_{Li} являются положительно заряженными дефектами по отношению к кристаллической решетке, а значит, не притягивают протоны. Следовательно, соответствующие валентные колебаниям OH^--групп в комплексе не изменяют своего положения (рис., кривые *1–7*). С другой стороны, с увеличением концентрации Zn^{+2} выше основного концентрационного порога (~ 6,8 мол. % ZnO в расплаве) некоторые из этих катионов начинают занимать Nb-позиции. Таким образом, катионы-примеси в кристаллической решетке действуют как отрицательно заряженные дефекты (Zn_{Nb}^{3-}). Эти новые дефекты способны привлечь протоны, образуя $Zn_{Nb}^{3-}–OH^-$-комплекс, которому соответствуют полосы поглощения в кристалле $LiNbO_3$: ZnO (~ 6,88 мол. % ZnO в расплаве или 4,68 мол. % ZnO в кристалле) с частотами 3500 и 3527 $см^{-1}$ (рис., кривая *10*).

Заключение

Исследованы концентрационные изменения в спектрах ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп кристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,04÷4,68 мол. % ZnO в кристалле), выращенных из расплава конгруэнтного состава. Обнаружено, что в спектре проявляются полосы поглощения (3470, 3483, 3486 $см^{-1}$), что свидетельствует о разных позициях OH^--групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей OH в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+, Nb^{5+}) и легирующими катионами Zn^{2+}. При этом в спектре «послепорогового» кристалла $LiNbO_3$: Zn (~ 6,88 мол. % ZnO в расплаве или 4,68 мол. % ZnO в кристалле) наблюдаются полосы поглощения с частотами 3483, 3500 и 3527 $см^{-1}$, что свидетельствует об отличии механизмов комплексообразования в кристалле $LiNbO_3$: ZnO выше и ниже основного концентрационного порога при ~ 6,8 мол. % ZnO в расплаве.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Threshold concentration of MgO in near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystals / A. Peter et al. // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 284. P. 149–155.
3. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera et al. // Adv. Phys. 1996. Vol. 4, no. 5. P. 349–392.
4. Correlation of reduction in optically induced refractive-index inhomogeneity with OH content in LiTaO and $LiNbO_3$ / R. G. Smith et al. // J. Appl. Phys. 1968. 39, 4600. P. 4600–4602.
5. Schirmer O. F., Thiemann O. and Wohlecke M. Defects in $LiNbO_3$. I. experimental aspects // J. Phys. Chem. Solids. 1991. Vol. 52, no. 1. P. 185–200.
6. Photoconductivity parameters in lithium niobate / R. Gerson et al. // J. Appl. Phys. 1986. 60. P. 3553–57.
7. Krätzig E. Photorefractive effects and photoconductivity in $LiNbO_3$: Fe // Ferroelectrics. 1978. 21. P. 635–6.
8. Kapphan S. E. Behavior of protons in ternary oxides in advances in ceramics 23: Nonstoichiometric compounds. American Ceramic Society, Inc., 1987. P. 379–86.
9. Research of concentration conditions for growth of strongly doped $LiNbO_3$: Zn single crystals / M. N. Palatnikov et al. // Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer. P. 87–99. Springer Proceedings in Physics. Vol. 175. Springer — International Publishing Switzerland, 2016. 707 p.
10. Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$: Zn / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
11. Palatnikov M. N. et al. // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
12. Палатников М. Н. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
13. Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals / M. N. Palatnikov et al. // Journal of American Ceramic Society. 2017. Vol. 100, Is. 8. P. 3703–3711.
14. Dunbar P. Birnie, III Hydrogen defects and optical damage in $LiNbO_3$ // SPIE Vol. 968. Ceramics and Inorganic Crystals for Optics, Electro-Optics, and Nonlinear Conversion (1988) / 85.
15. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi et al. // J. Solid State Chem. 1992. 101. P. 340.
16. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
17. Green-induced infrared absorption in MgO doped $LiNbO_3$ / Y. Furukawa, A. Alexandrovski, R. K. Route, M. M. Fejer, G. Foulon // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78, no. 14. P. 1970–1972.

Сведения об авторах

Сидоров Николай Васильевич
доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Бобрева Любовь Александров
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Sidorov Nikolay Vasilyevich
Dr. Sc. (Physics and Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Bobreva Lubov Alexsandrovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
bobreva@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolayevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.551-555
УДК 544.016.5 : 546.831.4 – 31 : 546.655.4 – 31

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК И АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ

А. Ю. Бугаева, И. В. Лоухина, Б. Н. Дудкин, В. А. Белый

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия

Аннотация

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа установлены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки ксерогелей керамических композиционных материалов состава: матрица (диоксид циркония, стабилизированный оксидами церия и иттрия), наполненная гексаалюминатом лантана, модифицированного оксидом иттрия, и усиленная нановолокнами Al_2O_3 различного происхождения.

Ключевые слова:

оксид циркония, оксид церия, оксид иттрия, гексаалюминат лантана, оксид алюминия, нановолокно, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ.

INFLUENCE OF STABILIZING ADDITIVES AND ARMIRATING FIBERS ON THERMAL TRANSFORMATIONS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

***A. Yu. Bugaeva, I. V. Loukhina, B. N. Dudkin, V. A.* Beliy**

Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia

Abstract

Thermal effects during the heat treatment of ceramic composite materials xerogels: matrix (zirconium dioxide stabilized with cerium and yttrium oxides) filled with yttrium-modified hexaaluminate of lanthanum and reinforced with Al_2O_3 various origins nanofibers were established by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

Keywords:

zirconia, cerium oxide, yttrium oxide, lanthanum hexaaluminate, alumina, nanofibres, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis.

Анализ литературы [1–9], посвященной возможности стабилизации тетрагональной модификации оксида циркония (*t*-ZrO_2) в композите *t*-ZrO_2/Al_2O_3, показал зависимость размеров зерен частиц в композитах от состава и метода получения. Установлено, что одним из эффективных способов получения наноразмерных частиц для формирования керамических композитов является золь-гель метод, а эффективным способом повышения термической стабильности *t*-ZrO_2 является введение в состав композита *t*-ZrO_2/Al_2O_3 стабилизирующих добавок оксида иттрия (Y_2O_3) и оксида церия (CeO_2).

Первой стадией термических превращений композиционного материала является десорбция физически связанной воды при 80–150 °С, которая носит эндотермический характер [10]. На следующей стадии происходит разложение гидроксидов церия и циркония (эндоэффект) при 100–300 °С [10], 400 °С [11]. Одновременно претерпевают превращения продукты гидролиза солей. При низких температурах процесс разложения NH_4NO_3 носит эндотермический характер (-180 кДж/моль). При высоких температурах (243–361 °С) суммарная реакция разложения является экзотермической реакцией (+36,5 кДж/моль) [12]. Процесс разложения NH_4Cl протекает при температуре выше 337 °С и является эндотермическим (-314,2 кДж/моль).

Кристаллизация аморфного ZrO_2 происходит разными путями и сопровождается переходом низкотемпературных модификаций тетрагонального (t'-ZrO_2) и моноклинного (m'-ZrO_2) диоксида циркония в высокотемпературную моноклинную модификацию (m-ZrO_2) в интервале температур 500–1000 °С в зависимости от прекурсора, способа получения и скорости нагревания [13–16]. Процесс образования t'-ZrO_2 сопровождается экзоэффектами с максимумами при 462 °С для ZrO_2, 455 °С для ZrO_2/0,046CeO_2, 438 °С для ZrO_2/0,220CeO_2. Присутствие CeO_2 снижает температуру образования t'-ZrO_2. (Образование кубического оксида церия протекает при температуре 450–600°С и зависит от предыстории его получения [17]).

Трансформации низкотемпературной тетрагональной модификации t'-ZrO_2 в высокотемпературную моноклинную модификацию m-ZrO_2 соответствуют экзоэффекты 895 °С для ZrO_2, 870 °С для ZrO_2/0,046CeO_2, 870 °С для ZrO_2/0,220CeO_2 Таким образом, отмечается влияние CeO_2 на указанный процесс [10]. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными [13, 16, 18, 19, 20].

В интервале 1100 °С [14, 18] — 1170 °С [21] высокотемпературная моноклинная модификация диоксида циркония (m-ZrO_2) трансформируется в высокотемпературную тетрагональную модификацию t-ZrO_2 (m-ZrO_2 → t-ZrO_2). Процесс представляет собой бездиффузионный мартенситный обратимый фазовый переход с изменением объема ячейки. В присутствии стабилизирующей добавки CeO_2 переходу соответствуют экзоэффекты 1100 °С для ZrO_2, 1085 °С для ZrO_2/0,046CeO_2 и 990 °С для ZrO_2/0,220CeO_2 [10], что значительно ниже температур перехода m-ZrO_2 → t-ZrO_2, наблюдаемого в присутствии других стабилизирующих добавок 1100–1170 °С [14, 18, 21]. В случае стабилизации матрицы на основе ZrO_2 добавками CeO_2 и Y_2O_3 в композиционном материале [22] экзоэффект 1150 °С находится в интервале, соответствующем указанным литературным данным.

Образование гексаалюминатом лантана ($La_{0,85}Y_{0,15}Al_{11}O_{18}$) происходит при температуре 1200 ºС (экзоэффект) [22].

В то же время в системе CeO_2–Y_2O_3–ZrO_2 образуются твердые растворы, обладающие моноклинной, тетрагональной или кубической кристаллической решеткой, соединения определенного состава отсутствуют. Образованию твердого раствора в этой системе отвечают эндоэффекты 1200, 1230, 1328 и 1363 [13].

Можно предположить, что при образовании твердого раствора в системе CeO_2–Y_2O_3–ZrO_2 (I), первый эффект которого совпадает с температурой образования $La_{0,85}Y_{0,15}Al_{11}O_{18}$ (II), эндоэффект I суммируется с экзоэффектом II.

Выше 2370 °С ZrO_2 переходит в кубическую фазу (c-ZrO_2), стабильную до 2680 °С [21].

Экспериментальная часть

Компоненты керамического композита сложного состава синтезированы золь-гель методом. Смешанные золи состава (1–x)$ZrO_2$$x$$CeO_2$ получены гидролизом растворов $ZrOCl_2$ и $CeCl_3$. Золи (1–x–y)ZrO_2–(x–y)$CeO_2$$y$$Y_2O_3$ получены с использованием золя (1–x)$ZrO_2$$x$$CeO_2$ и раствора $Y(NO_3)_3$. Синтез частиц $La_{0,85}Y_{0,15}Al_{11}O_{18}$ осуществляли посредством проведения гидролиза смешанного раствора $Al(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ и $Y(NO_3)_3$, в котором все компоненты взяты в стехиометрических количествах.

Нановолокна Al_2O_3, полученные по оригинальной методике из органо-неорганического композита с использованием золь-гель состояния исходных компонентов [23], обозначены $Al_2O_3^{ОНК}$. Нановолокна Al_2O_3, полученные из алюминиевой проволоки методом электровзрыва (ЗАО «Новосибирские наноматериалы»), обозначены $Al_2O_3^{АП}$. Введение волокон в состав композита осуществлялось на конечной стадии получения золя, дисперсная фаза которого включает в себя все компоненты композиционного материала по схеме, предложенной ранее в работе [24].

Изучение термических превращений ксерогелей композиционного материала проводилось методом термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) на приборе “NETZSCH STA 409 PC”. Измерения проводили в динамическом режиме от 25 до 1400 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин в алундовых тиглях на воздухе.

Образцы композита получены по керамической технологии. Формование образцов осуществлялось методом полусухого прессования при одноосном нагружении, в качестве технологической связки использовали воск в CCl_4. Обжиг проводили ступенчато на воздухе в электрических печах с карборундовыми нагревателями от 500 до 1600 °С. Спеченные образцы композита получены при температуре 1600 ºС со скоростью нагревания 10 ºС/мин и изотермической выдержкой в течение 20 ч на воздухе.

В данной работе представлены результаты изучения влияния происхождения армирующих волокон, содержания стабилизирующих добавок на температуру трансформаций модификаций диоксида циркония, на основе которого получен керамический композиционный материал. Материал состоит из диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидами церия (CeO_2) и иттрия (Y_2O_3), наполненного гексаалюминатом лантана ($La_{0,85}Y_{0,15}Al_{11}O_{18}$), модифицированного оксидом иттрия (Y_2O_3). Композит усилен нановолокнами оксида алюминия (Al_2O_3), полученными разными методами.

Обсуждение результатов

Состав синтезированных керамических материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Составы композита

№	Серия	Состав
1	B1	$0{,}78(0{,}88ZrO_2/0{,}11CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}$
2	B2	$0{,}9975[0{,}78(0{,}88ZrO_2/0{,}11CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}] + 0{,}0025Al_2O_3^{ОНК}$
3	B3	$0{,}9975[0{,}78(0{,}88ZrO_2/0{,}11CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}] + 0{,}0025Al_2O_3^{АП}$
4	C1	$0{,}78(0{,}78ZrO_2/0{,}21CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}$
5	C2	$0{,}9975[0{,}78(0{,}78ZrO_2/0{,}21CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}] + 0{,}0025Al_2O_3^{ОНК}$
6	C3	$0{,}9975[0{,}78(0{,}78ZrO_2/0{,}21CeO_2/0{,}01Y_2O_3) + 0{,}22La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}] + 0{,}0025Al_2O_3^{АП}$

По результатам ТГ-ДСК (табл. 2) для составов (B1–B3) и (C1–C3) установлено, что совместное введение нановолокон Al_2O_3, модифицирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3, гидратированных оксидов металлов, отвечающих составу наполнителя $La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$, снижает температуру формирования низкотемпературных модификаций *t*'-ZrO_2, *m*'-ZrO_2 до 288–414 °С (B3) и до 281–407 °С (C3), в отличие от 480 [13] и 467 °С [2]. Введение нановолокон Al_2O_3 в состав композиционного материала приводит к снижению температуры формирования кубического оксида церия (*c*-CeO_2), который модифицирует твердые растворы ZrO_2 (на основе фаз *t*-ZrO_2, *m*-ZrO_2). Установлено, что происхожение армирующих волокон влияет на температуру трансформаций модификаций ZrO_2.

Таблица 2

Изучение термических эффектов при получении композиционных материалов составов $0{,}88ZrO_2/0{,}11CeO_2/0{,}01Y_2O_3/La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}/Al_2O_3$ (B1–B3) и $0{,}78ZrO_2/0{,}21CeO_2/0{,}01Y_2O_3/La_{0{,}85}Y_{0{,}15}Al_{11}O_{18}/Al_2O_3$ (C1–C3)

Протекающие процессы	Температуры термических эффектов (максимумы), °С					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Десорбция физически связанной воды	100	92	92	121	104	100
Разложение гидроксидов металлов	125 200	135 207	121 193	207	207	132 200
Разложение NH_4NO_3	256	254	254	260	264	250
Разложение NH_4Cl	286	271	284	281	282	271
Формирование *m*'-ZrO_2 и *t*'-ZrO_2	286–414	271–421	288–414	281–407	281–407	281–407
Образование *c*-CeO_2	542	521	536	521	511	509
Образование *m*- ZrO_2	953	929	911	978	918	928
Трансформация *m*- $ZrO_2 \rightarrow$ *t*-ZrO_2	1170	1157	1153	1160	1143	1150
Образование гексаалюмината лантана	1211	1200	1200	1200	1200	1200
Образование твердых растворов	1221 1261 1361 1390	1200 1260 1357 1378	1200 1257 1349 1377	1218 1264 1346 1382	1218 1257 1346 1368	 1246 1357 1370

При увеличении содержания стабилизирующих добавок (серия C1–C3) происходит снижение температуры получения ультрадисперсного порошка (УДП) композиционных материалов на 100 °С. Введение в состав композиционного материала нановолокон Al_2O_3 различного происхождения способствует снижению температуры получения УДП композиционного материала на 140–260 °С (табл. 3), что позволяет снизить энергозатраты при получении изучаемых нами композитов.

Таблица 3

Температуры термических эффектов, при которых завершаются процессы, протекающие с изменением массы в зависимости от состава композиционных материалов

Протекающие процессы	Температуры термических эффектов (максимумы), °С					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Температуры термических эффектов, при которых завершаются процессы, протекающие с изменением массы	800	579	536	700	511	557
Снижение температуры получения УДП композиционных материалов на		221	264		189	143

Фазовый состав композита представлен оксидом циркония моноклинной *m*-ZrO_2 (ICSD 82543) и тетрагональной модификаций *t*-ZrO_2 (ICSD 68781), твердыми растворами $(1–x–y)ZrO_2–(x–y)CeO_2yY_2O_3$, где $x = 0{,}11 \div 0{,}22$, $y = 0{,}1$, и гексаалюминатом лантана (ICSD 38395) [25].

Заключение

Методами ТГ-ДСК установлены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки ксерогелей керамических композиционных материалов на основе диоксида циркония. Установлено, что совместное введение нановолокон Al_2O_3 и модифицирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3 снижает температуру протекания всех процессов при формировании модификаций диоксида циркония и способствует значительному снижению температур получения ультрадисперсных порошков композиционного материала.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Литература

1. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route / C. Viazzi et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 452, no. 2. P. 377–383.
2. Синтез и стабилизация наноразмерной тетрагональной модификации диоксида циркония в алюмооксидной матрице / В. В. Вольхин и др. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 7. С. 3–7.
3. Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria–Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites / S. M. Naga et al.. // Ceramics International. 2013. Vol. 39. P. 1835–1840.
4. Microstructure development and mechanical properties of Ce-TZP/La-β-alumina composites / T. Fujii et al. // Ceramic Transactions. 1991. Vol. 22. P. 693–698.
5. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness / F. Zhang et al. // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34. P. 2453–2463.
6. Bansal N. P., Zhu D. Thermal conductivity of zirconia–alumina composites // Ceramics International. 2005. Vol. 31. P. 911–916.
7. Konsztowicz K. J., Langlois R. Effects of heteroflocculation of powders on mechanical properties of zirconia alumina composites // Journal of Materials Science. 1996. Vol. 31. P. 1633–1641.
8. Characterization of ceria and yttria co-doped zirconia/alumina composites crystallized in supercritical methanol /
9. S. Yin et al. // Journal of Supercritical Fluids. 1998. Vol. 13. P. 363–368.
10. Hirano M., Inada H. Strength and Phase Stability of Yttria-Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites Sintered and Hot Isostatically Pressed in Argon-Oxygen Gas Atmosphere // Journal of the American Ceramic Society. 1991. Vol. 74, no. 3. P. 609–611.
11. Влияние диоксида церия на термические превращения микроволокон диоксида церия, полученных импрегнированием хлопкового волокна / А. Ю. Бугаева и др./ / Журнал общей химии. 2014. Т. 84, №2. С.194–198.
12. Хрущева А. А. Дис. … канд. хим. наук. М., 2016. 170 с.
13. Кукин П. П., Юшин В. В., Емельянов С. Г. Теория горения и взрыва: учебное пособие. М.: Юрайт, 2014. 430 с.
14. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, 2011. 262 с.
15. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К. А. Большакова. М.: ВШ, 1976. Т. 2. С. 205.
16. Поликанова А. С. Синтез наноразмерных оксидов циркония и иттрия пиролизом пероксосоединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 20 с.
17. Шариков Ф. Ю., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 10. С. 1636–1640.
18. Получение нанокристаллических порошков оксидов церия и иттрия при термическом разложении оксалатов, карбонатов и гидроксидов / А. А. Титов и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 10. С. 1229–1232.
19. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
20. Гузеев В. В., Хоробкая Е. Г. Термический метод получения волокон оксида циркония // Стекло и керамика. 2002. № 10. С. 15–17.
21. Thermal behaviour of Mullite–Zirconia–Zircon composites. Influence of Zirconia phase transformation / N. M. Rendtorff et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. Vol. 104. P. 569–576.
22. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы / И. Н. Ермоленко и др. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
23. Керамический композит $[78ZrO_2/21CeO_2/Y_2O_3]La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}/Al_2O_3$. Микроструктура и свойства / А. Ю. Бугаева и др. // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 10. С. 1693–1700.
24. Дудкин Б. Н., Кривошапкин П. В. Получение нано- и субмикроразмерных алюмооксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70, №1. С. 26–31.
25. Дудкин Б. Н., Бугаева А. Ю., Зайнуллин Г. Г. Золь-гель способ формирования микроструктуры наполненного и армированного керамического композита // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 1. С. 9–15.
26. ICSD: сайт. URL: https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/ (дата обращения: 23.01.2018).

Сведения об авторах

Бугаева Анна Юлиановна
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru
Лоухина Инна Владимировна
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
loukhina-iv@chemi.komisc.ru
Дудкин Борис Николаевич
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
dudkin-bn@chemi.komisc.ru
Белый Владимир Александрович
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
skeyling@yandex.ru

Bugaeva Anna Yulianovna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru
Loukhina Inna Vladimirovna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
loukhina-iv@chemi.komisc.ru
Dudkin Boris Nikolaevich
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
dudkin-bn@chemi.komisc.ru
Beliy Vladimir Aleksandrovich
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
skeyling@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.555-557
УДК 542.9

ГИДРИДНАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИЯ И МАГНИЯ В СИНТЕЗЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ СИСТЕМЫ Li–Mg–Mn–O

Г. А. Бузанов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

Аннотация

Рассматривается метод синтеза четырехкомпонентных сверхстехиометрических шпинелей системы Li–Mg–Mn–O с использованием гидрида магния как интеркалирующего агента.

Ключевые слова:

интеркаляция, шпинель, гидриды, гидрид магния, гидрид лития, синтез, механокомпозит, катализаторы, электродные материалы.

HYDRIDE INTERCALATION OF LITHIUM AND MAGNESIUM IN THE SYNTHESIS OF OVERSTOICHIOMETRIC SPINELS OF THE Li–Mg–Mn–O SYSTEM

G. A. Buzanov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov

N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

The article regards the approach to overstoichiometric Li–Mg–Mn–O system quadruple spinels synthesis through the use of magnesium hydride as the intercalation agent.

***Keywords*:**

intercalation, spinel, hydrides, magnesium hydride, lithium hydride, synthesis, mechanocomposite, catalysts, electrode materials.

Шпинели системы Li–Mg–Mn–O являются перспективными материалами для катодов литий- и гибридных литий-магниевых батарей [1–5], а также как катализаторы процесса окислительной димеризации метана [6, 7]. Варьирование свойств этих материалов возможно при изменении состава (соотношение Li + Mg : Mn) твердых растворов на основе шпинели. Традиционные керамические методики синтеза шпинелей характеризуются

высокими температурами синтеза, а также ограничены по содержанию сверхстехиометрического количества лития и магния ввиду побочного фазообразования [1]. Значительный интерес для получения этих материалов представляют методы, основанные на интеркаляции лития и магния в готовую структуру стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$.

Впервые возможность использования гидрида в качестве интеркалирующего агента была показана в [1] на примере гидрида лития LiH. Разработанный авторами метод не имеет аналогов по своим характеристикам. Существовавшие до этого методы были многостадийными, подразумевали применение нетехнологичных операций (сушка, длительное кипячение с обратным холодильником) и прекурсоров (органические растворители, порошок мелкодисперсного лития, *н*-бутиллитий и др.), не позволяющих получать большие количества чистых продуктов с воспроизводимыми свойствами. Для систематического изучения свойств четырехкомпонентных шпинелей и фазовых равновесий с их участием актуальной задачей является разработка методик их синтеза в широком интервале содержания магния.

В настоящей работе в качестве прекурсоров использовали Mn_2O_3 и Li_2CO_3 марки «ос. ч.», а также гидрид магния с содержанием основного вещества 97 % (по данным волюмометрического анализа, гидролиз 5 %-м водным раствором H_2CrO_4). Изучение фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре “Bruker D8 Advance” (ЦКП ИОНХ РАН) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Для регистрации дифрактограмм образцов, содержащих чувствительный к компонентам воздуха гидрид магния, применяли тефлоновые кюветы с прижимным кольцом, позволяющие покрывать образцы полиамидной пленкой “Captone” для рентгеновских исследований, и таким образом защищали их от действия воздуха. Механохимическая обработка смесей прекурсоров (получение механокомпозитов) производилась с применением вибрационной шаровой мельницы “Retsch MM400” (размольные стаканы 25 мл с тефлоновыми уплотнителями, мелющие шары d = 2–5 мм, материал размольных стаканов и шаров — нержавеющая сталь, соотношение масс обрабатываемых веществ к массе шаров —1 : 20, стандартный режим обработки — 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц). Для манипуляций (взвешивание, загрузка и разгрузка размольных стаканов и кювет для РФА) с образцами, содержащими гидрид магния, использовали перчаточный бокс «СПЕКС ГБ22М» с рабочей атмосферой Ar + N_2. Отжиг образцов на воздухе производили в муфельной печи “Nabertherm L5/11” в алундовых тиглях, для отжига в атмосфере аргона высокой чистоты применяли проточную кварцевую трубку-реактор d = 40 мм с шлифовыми соединениями, обогреваемую снаружи трубчатой печью сопротивления.

Матрицу для последующей интеркаляции магния — стехиометрическую шпинель $LiMn_2O_4$ — получали при отжиге на воздухе (923 К, 1,5 ч) механокомпозитов стехиометрических количеств Li_2CO_3 Mn_2O_3. Полученную гомогенную шпинель $LiMn_2O_4$ смешивали с необходимым количеством MgH_2, после чего подвергали механохимической обработке. Полученные механокомпозиты переносили в кварцевую пробирку, которую помещали в трубку-реактор. Трубку тщательно продували аргоном высокой чистоты, после чего ток газа прекращали, а трубку соединяли с атмосферой для удаления газообразных продуктов реакции через последовательно соединенные склянки Тищенко конц. H_2SO_4. Отжиг производили в две стадии — в атмосфере аргона (573 К, 2 ч), после чего атмосферу аргона заменяли на воздух продуванием воздуха через трубку-реактор и проводили дальнейший отжиг (573–773 К, 2 ч).

Вещества, полученные при последовательном отжиге механокомпозитов $LiMn_2O_4$ и MgH_2 в атмосфере аргона и воздуха, представляют собой однофазные твердые растворы со структурой шпинели состава $LiMg_xMn_2O_{4+\delta}$ с x = 0–2. При увеличении содержания интеркалируемого магния решетка шпинели претерпевает тетрагональное искажение, которое выражено сильнее, чем в случае гидридной интеркаляции лития [1]. При увеличении количества вводимого магния в продуктах реакции обнаруживают вторую фазу. Для идентификации возникающих при этом фазовых равновесий необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, в настоящей работе впервые использован метод синтеза сверхстехиометрических шпинелей состава $LiMg_xMn_2O_{4+\delta}$ (x = 0–2) с применением стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ в качестве матрицы и гидрида магния в качестве интеркалирующего агента. Метод гидридной интеркаляции позволяет в мягких условиях и из доступных прекурсоров получать однофазные продукты со структурой шпинели с высоким и заданным содержанием магния в мягких условиях. Чистота получаемых продуктов обусловлена химической природой реагирующих веществ и параметрами процесса синтеза.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-10489.

Литература

1. Hydride lithiation of spinels $LiMn_2O_4$ / G. A. Buzanov et al. // Doklady Chemistry. 2016. 471 (3). P. 330–333. DOI:10.1134/S0012500816110082.
2. High rate capability of the Mg-doped Li–Mn–O spinel prepared via coprecipitated precursor / X. Q Wang et al. // Power Sour. 2007. 168. P. 282–287. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.02.066.
3. Ling C., Mizuno F. Phase stability of post-spinel compound AMn_2O_4 (A = Li, Na, or Mg) and its application as a rechargeable battery cathode. DOI: 10.1021/cm401250c.
4. Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. 5. P. 1291–1311. DOI:10.3762/bjnano.5.143.
5. Greatly improved elevated-temperature cycling behavior of $Li_{1+x}Mg_yMn_{2-x-y}O_{4+\delta}$ spinels with controlled oxygen stoichiometry / B. Deng et al. // Electrochimica Acta. 2004. 49. P. 1823–1830. DOI:10.1016/j.electacta.2003.11.032.

6. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С. И. Галанов и др. // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308, № 1. С. 126–130.
7. Phase states of Li (Na, K, Rb, Cs) / W / Mn / SiO_2 composite catalysts for oxidative coupling of methane / G. D. Nipan et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61 (14). P. 1689–1707. DOI:10.1134/S0036023616140035.

Сведения об авторах

Бузанов Григорий Алексеевич
кандидат химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
gbuzanov@yandex.ru
Жижин Константин Юрьевич
член-корреспондент РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
kyuzhizhin@igic.ras.ru
Кузнецов Николай Тимофеевич
академик РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
ntkuz@igic.ras.ru

Buzanov Grigorii Alekseevich
PhD (Chemistry), N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
gbuzanov@yandex.ru
Zhizhin Konstantin Yurjevich
Corresponding Member of the RAS. N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
kyuzhizhin@igic.ras.ru
Kuznetsov Nikolay Timofeevich
Academician of the RAS, N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
ntkuz@igic.ras.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.557-561
УДК 66.022.34

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

В. А. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, И. В. Вальцифер, А. С. Старостин

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

Аннотация

Рассматривается гидрофобизация поверхности промышленно выпускаемых образцов оксида кремния — белой сажи (БС 120) — и аэросила (Аэросил 380). Установлено, что после гидрофобизации исследуемых образцов раствором полиметилгидросилоксана наблюдается устойчивое супергидрофобное состояние их поверхности с показателями величины краевого угла смачивания более 150 градусов. Определено, что введение гидрофобизированных кремнезёмных материалов в состав огнетушащих порошковых составов на основе фосфатов аммония позволяет значительно улучшить их реологические характеристики.

Ключевые слова:

гидрофобизация частиц, супергидрофобные свойства, краевой угол смачивания, поверхностные свойства, реология порошковых систем.

FUNCTIONAL FILLER BASED ON HYDROPHOBIZED SILICA TO IMPROVE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POWDER COMPOSITION

V. A. Valtsifer, A. Sh. Shamsutdinov, I. V. Valtsifer, A. S. Starostin

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

Abstract

Hydrophobization of the surface of commercially producible silica specimens including Silicon (IV) amorphous fumed (Alfa Aesar), Aerosil® 380 (Evonik Industries AG), is considered. A stable super-hydrophobic state of all specimens under investigation characterized by values of limiting wetting angle over 150 ° was found out to be observable after hydrophobization of the specimens with

polymethylhydrosilixane solution. Addition of hydrophobized silica materials to ammonium phosphate based on fire-extinguishing powder compositions was found out to appreciably improve rheological characteristics of these compositions.

Keywords:

particle hydrophobization, superhydrophobic properties, wetting contact angle, surface properties, rheology of powder systems.

Огнетушащие порошковые составы (ОПС) широко применяются в различных отраслях промышленности для обеспечения пожарной безопасности промышленных и гражданских объектов. Наиболее эффективными их компонентами с точки зрения подавления химических процессов горения являются фосфаты аммония [1]. Однако фосфаты аммония при использовании их в чистом виде имеет склонность к агломерации и слеживанию в процессе хранения, а также имеет плохую подвижность при течении, что делает невозможным их применение без специальных технологических добавок. Введение в состав ОПС функциональных наполнителей на основе гидрофобных порошков является наиболее эффективным методом гидрофобизации ОПС [2]. Гидрофобные свойства предотвращают слеживание порошкового состава и обеспечивают сохранение его подвижности в течение всего срока эксплуатации.

В данной работе дана оценка возможности использования материалов на основе оксида кремния в качестве функциональных добавок, обеспечивающих снижение слеживаемости и повышение текучести ОПС.

В качестве объектов сравнения при создании функциональных наполнителей рассмотрены материалы на основе оксидов кремния — белая сажа (БС 120) — со средним размером частиц 19–27 нм и аэросил (Аэросил 380) со средним размером частиц 5–15 нм.

Благодаря наличию на поверхности частиц SiO_2 реакционноспособных силанольных групп, а также сорбционной воды в обычных условиях оксид кремния проявляет гидрофильные свойства. Для использования оксида кремния в качестве функциональной добавки к ОПС с целью обеспечения устойчивости к воздействию влаги и улучшения реологических свойств необходимо было провести гидрофобизацию поверхности частиц оксида кремния.

Гидрофобизацию поверхности частиц оксида кремния осуществляли 3–5 % раствором полиметилгидросилоксана (ПМГС) в органическом растворителе — гексане. Массовое соотношение ПМГС к обрабатываемому образцу диоксида кремния составляло 1 : 10. После удаления растворителя образцы высушивали при температуре 100 °С в течение 10 мин с последующей термообработкой при 200 °С в течение 3 ч [3].

Известно, что свойства дисперсного оксида кремния, в данном случае способность к взаимодействию с ПМГС в процессе гидрофобизации частиц SiO_2, определяются текстурными показателями материала и химической активностью его поверхности. Причем химическая активность поверхности оксидов кремния зависит от концентрации ОН-групп — суммы всех силанолов, их отдельных разновидностей, а также от присутствия силоксановых Si–O–Si-мостиков [4].

Методом ИК-спектроскопии определено наличие ОН-групп в рассматриваемых образцах оксида кремния, а также исследованы основные текстурные показатели до и после гидрофобизации их поверхности. ИК-спектры регистрировали в области 400–4000 $см^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре “IFS–66/S” фирмы “Bruker”, Германия, при комнатной температуре; число сканирований 100; разрешающая способность 2 $см^{-1}$.

На рисунке 1 приведены ИК-спектры образцов оксида кремния в области 3000–4000 и 880–1000 $см^{-1}$, где могут определяться полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи Si–OH свободной силанольной группы, до и после гидрофобизации поверхности SiO_2.

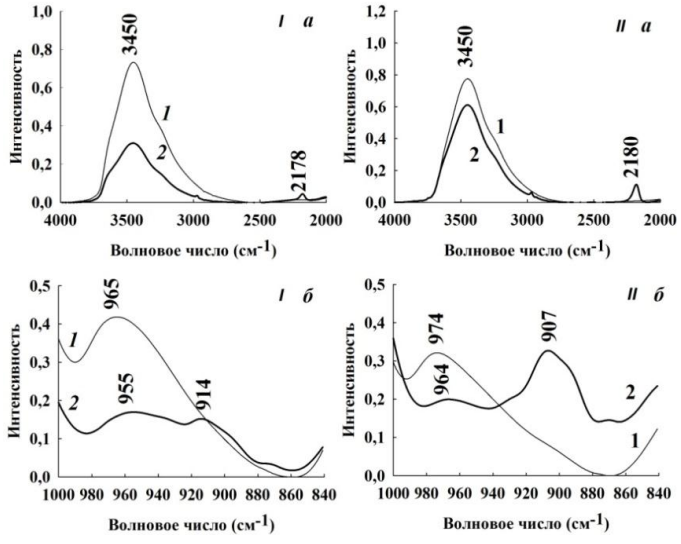


Рис. 1. ИК-спектры белой сажи (*I*) и аэросила (*II*) в области 2000–4000 $см^{-1}$ (*а*), 880–1000 см-1 (*б*):
1 — до гидрофобизации; *2* — после гидрофобизации

ИК-спектры исследуемых образцов подтверждают, что процесс гидрофобизации образцов оксида кремния ПМГС осуществляется при участии свободных силанольных групп с образованием новых связей, о чем свидетельствует снижение интенсивности во всех случаях полос 3450 $см^{-1}$, связанных с наложением поглощения валентных колебаний группы Si–OH и колебаний адсорбированной на поверхности оксидов кремния молекул воды [5, 6].

Также наблюдается сдвиг полос поглощения 965, 974 и 953 $см^{-1}$ в низкочастотную область и появление полос 914, 907, 900 $см^{-1}$, вероятно, соответствующих колебаниям связи $Si–CH_3$ (рис. 1, *б*). В образцах оксидов кремния после гидрофобизации также можно отметить присутствие новых полос поглощения 2178, 2180 и 2173 $см^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связи Si–H группах $O_2–Si–H_2$ и $O_3–Si–H$.

Содержание OH-групп (моль/г) в исследуемых образцах определяли по данным термогравиметрического анализа (ТГА) оксидов кремния в диапазоне температур 200–1100 °C (после удаления адсорбированной воды при T = 25–200 °C) с использованием термогравиметрического анализатора “TGA/DSC 1” (METTLER-TOLEDO, Швейцария) — табл. 1.

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов оксида кремния

Образец	Содержание силанольных групп, моль/г	Текстурные характеристики					
		до гидрофобизации			после гидрофобизации		
		S_{BET}, $м^2/г$	V_{tot}, $см^3/г$	D, нм	S_{BET}, $м^2/г$	V_{tot}, $см^3/г$	$D_{пор}$, нм
Белая сажа	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$	105	0,64	24	93	0,84	28
Аэросил	$1{,}47 \cdot 10^{-3}$	321	0,83	10	244	0,98	15

Текстурные характеристики образцов были исследованы методом низкотемпературной сорбции азота на приборе “ASAP 2020” (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 350 °C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов (S_{BET}) и общий объём пор (V_{tot}) и средний диаметр пор определяли методом БЭТ (рис. 2, табл. 1).

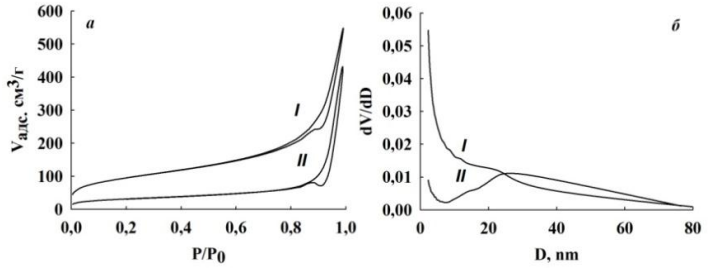


Рис. 2. Изотермы сорбции (*а*), распределение пор по размерам (*б*): *I* — белая сажа; *II* — аэросил

На рисунке 2 можно наблюдать, что изотермы сорбции исследуемых образцов оксида кремния имеют форму, характерную для материалов с заполнением мезопор в области высоких относительных давлений — 0,7–1 (III тип в соответствие с классификацией UPAC). Для белой сажи распределение пор по размерам рассредоточено в диапазоне 10–80 нм. Для аэросила наряду с крупными порами присутствует значительная доля пор диаметром < 5 нм, что, возможно, влияет на содержание силанольных групп (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что гидрофобизация поверхности частиц оксида кремния приводит к снижению удельной поверхности образцов и увеличению среднего диаметра пор. В образцах оксида кремния наблюдается увеличение показателя общего объёма пор. Большее содержание силанольных групп наблюдается в образце с меньшей удельной поверхностью (белая сажа).

Гидрофобные свойства образцов оксида кремния после обработки ПМГС оценивали с помощью лабораторного гониометра “RAME HART Model 500” (США) путем измерения величины краевого угла на поверхности предварительно спрессованных частиц. Расчет среднего значения краевого угла производили по формуле: $\theta_{ср.} = \theta_n/n$, где n — количество измерений.

По результатам испытаний было определено, что после гидрофобизации образцов оксида кремния ПМГС наблюдается устойчивое супергидрофобное состояние поверхности всех исследуемых кремнезёмов с показателями величины краевого угла смачивания более 150 градусов.

Минимальное содержание гидрофобизированных кремнезёмов в ОПС в качестве функциональных наполнителей составило 5 %. При данном содержании функциональных наполнителей огнетушащие композиции приобретают супергидрофобные свойства, что позволяет обеспечить снижение слеживаемости ОПС за счет формирования барьерного защитного слоя на частицах водорастворимого аммония фосфата.

Для оценки влияния введения в ОПС 5 % (мас.) гидрофобизированных кремнезёмов на реологические свойства составов были приготовлены образцы на основе двухфракционного фосфата аммония с размерами

частиц 200–315 мкм (I) и 0–50 мкм (II), где массовое соотношение фракций составляло I / II = 1,5. Данное соотношение обеспечивает необходимый уровень насыпной плотности ОПС. Нормативной документацией установлены требования по кажущейся плотности неуплотненных и уплотненных ОПС, которые должны быть не менее 700 и 1000 кг/м^3 соответственно.

Необходимому уровню кажущейся плотности не соответствует огнетушащая композиция, содержащая в качестве функционального наполнителя аэросил, для неё плотность в неуплотненном и уплотненном состоянии равна 532 и 694 кг/м^3. В то же время применение белой сажи обеспечивает необходимую кажущуюся плотность порошка — 758 и 1064 кг/м^3.

Исследование реологических свойств выполнялось с помощью ротационного вискозиметра “Rheotest RN4.1” (Германия). Перед измерениями образцы сушили при 120 °С в течение 1 ч. Исследования проводились при температуре 20 °С.

Измерение динамической вязкости исследуемых образцов от скорости сдвига осуществлялось при непрерывно возрастающей скорости сдвига от 10 до 20 с$^{-1}$ в течение 100 с.

Как видно из представленных результатов, сопротивление течению ОПС уменьшается при уменьшении размера частиц функциональной добавки (рис. 3).

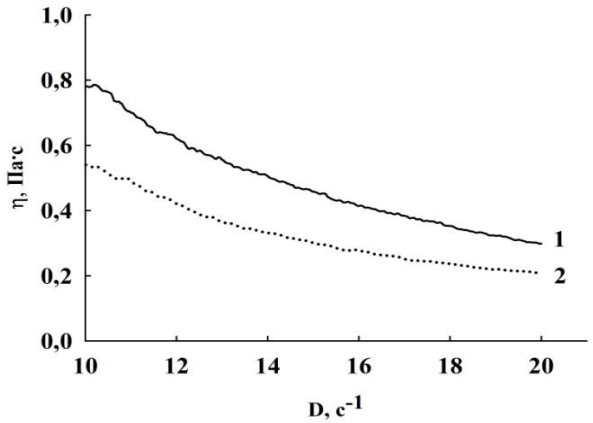


Рис. 3. Зависимость изменения вязкости огнетушащей композиции от скорости сдвига при содержании различных функциональных наполнителей: *1* — 5 % белой сажи; *2* — 5 % аэросила

Определение предела текучести в форме когезии частиц порошковой композиции проводили с помощью сдвиговых испытаний на когезионном тестере “Warren Spring–Bradford” [7], полученном на основе реометра “Rheotest RN4.1”.

Наибольший предел текучести для огнетушащих композиций достигается при применении в составе ОПС белой сажи — 1,619 кПа. При введении в ОПС аэросила снижается предел текучести в два раза — 0,921 кПа.

Для получения образцов ОПС, обладающих повышенной текучестью, был использован супергидрофобный функциональный наполнитель, состоящий из основного компонента — гидрофобизированной белой сажи — и дополнительного компонента — гидрофобизированного аэросила.

Введение в ОПС, содержащий 5 % гидрофобизированной белой сажи, 0,1 % гидрофобизированного аэросила позволило снизить динамическую вязкость порошковой композиции на 19 % при скорости сдвига 20 с$^{-1}$ (рис. 4), а также уменьшить на 27 % предел текучести с 1,619 до 1,183 кПа.

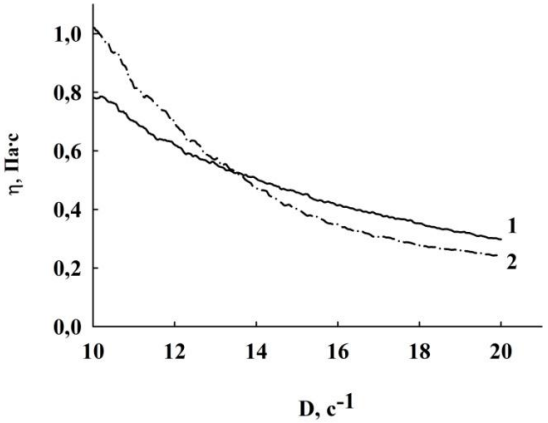


Рис. 4. Зависимость изменения вязкости огнетушащей композиции от скорости сдвига при введении функционального наполнителей: *1* — 5 % белой сажи; *2* — 5 % белой сажи + 0,1 % аэросила

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что исследуемые образцы оксида кремния (БС–120, Аэросил–380), предварительно гидрофобизированные раствором ПМГС, могут быть использованы в качестве компонентов наполнителя ОПС как водоотталкивающие добавки, предотвращающие слеживание порошковых составов и обеспечивающие сохранение их подвижности в течение длительного времени. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс гидрофобизации оксида кремния ПМГС осуществляется при участии свободных силанольных групп поверхности оксида кремния. Методами ТГА и низкотемпературной сорбции азота определено, что наибольшую концентрацию силанольных групп OH- на поверхности SiO_2 имеет образец с невысокой удельной поверхностью — белая сажа, S_{BET} = 105 м^2/г. Образцы оксида кремния — белая сажа и аэросил, прошедшие предварительную гидрофобизацию ПМГС, оказались наиболее эффективными при их совместном использовании в качестве функционального наполнителя ОПС, что позволяет улучшить реологические свойства ОПС на основе фосфатов аммония.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.607.21.0160 (RFMEFI60716X0160).

Литература

1. The assessment of fire suppression capability for the ammonium dihydrogen phosphate dry powder of commercial fire extinguishers / C.H. Su et al. // Procedia Engineering. 2014. Vol. 84. P. 485–490.
2. Experimental study on fires extinguishing properties of melamine phosphate powders / S. Fudang et al. // Procedia Engineering. 2014. Vol. 84. P. 535–542.
3. Revisiting the surface tension of liquid marbles: Measurement of the effective surface tension of liquid marbles with the pendant marble method / E. Bormashenko et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. Vol. 425. P. 15–23.
4. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes / V. A. Rao et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 203. P. 262–270.
5. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1976. 175 с.
6. Handke M., Mozgawa W. Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates // Vibrational Spectroscopy. 1993. Vol. 5. P. 75–84.
7. Orband J. L. R. Geldart D. Direct measurement of powder cohesion using a torsional device // Powder Technology. 1997. Vol. 92. P. 25–33.

Сведения об авторах

Вальцифер Виктор Александрович
доктор технических наук, профессор, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия
valtsiferv@mail.ru
Шамсутдинов Артем Шамилевич
аспирант, Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
literus12@gmail.com
Вальцифер Игорь Викторович
кандидат технических наук, Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
igor12381@mail.ru
Старостин Антон Сергеевич
младший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
v-line457@inbox.ru

Valtsifer Viktor Aleksandrovich
Dr. Sc. (Engineering), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia
valtsiferv@mail.ru
Shamsutdinov Artyom Shamilevich
Postgraduate Student, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia
literus12@gmail.com
Valtsifer Igor Viktorovich
PhD (Engineering), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia
igor12381@mail.ru
Starostin Anton Sergeevich
Junior Researcher, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia
v-line457@inbox.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.562-565
УДК 666.3-13

ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

М. А. Вартанян, Н. А. Макаров, М. Д. Мараракин, Е. Е. Назаров, Э. А. Есин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

Показана принципиальная возможность получения спекающих добавок в тройных оксидных системах MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3 и CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3, пригодных для интенсификации процесса уплотнения керамики на основе карбида кремния, с использованием золь-гель метода в качестве способа синтеза, а также применение СВЧ-сушки для получения прекурсоров для дальнейшего синтеза эвтектических композиций.

***Ключевые слова**:*

карбид кремния, эвтектические добавки, золь-гель метод, СВЧ сушка.

OBTAINING OF EUTECTIC SINTERING ADDITIVES FOR CERAMICS BASED ON SILICON CARBIDE BY SOL–GEL PROCESS

M. A. Vartanyan, N. A. Makarov, M. D. Mararakin, E. E. Nazarov, E. A. Esin

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

We have showed that there's a possibility to obtain sintering additives in triple MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3 and CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3 systems which can intensify the process of sealing the ceramics on the basis of silicon carbide with the help of sol–gel process. We used microwave drying to obtain precursors for further synthesis of eutectic compounds.

Keywords:

silicon carbide, eutectic additives, sol–gel process, microwave drying.

Карбид кремния является перспективным конструкционным материалом. Материалы на основе карбида кремния обладают высокими прочностными характеристиками, высокой химической стойкостью, а также термостойкостью. Благодаря своим свойствам он находит широкое применение в различных сферах науки и техники. Высокая доля ковалентности химических связей и низкие коэффициенты самодиффузии затрудняют процесс уплотнения карбида кремния, что вынуждает осуществлять поиск новых технологических решений для интенсификации процесса спекания. Одним из таких решений является введение добавок, образующих жидкую фазу в процессе спекания. Результатом применения таких добавок является снижение температуры обжига, а также улучшение основных эксплуатационных свойств материала [1]. На сегодняшний день актуально применение химических методов синтеза добавок, поскольку они позволяют получать порошки с заданным набором свойств, поэтому большое количество работ посвящено данной проблеме [2–5]. Установлено [3], что наиболее эффективным является применение эвтектических композиций в качестве спекающих добавок в системах MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3 и CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3. Перспективным является золь-гель метод получения нанопорошков. Он дает возможность синтезировать композиции с заданными характеристиками, а также прост в исполнении [6]. Применение СВЧ-сушки взамен конвективного метода позволяет ускорить процесс удаления влаги, уменьшить опасные выбросы, а также снизить энергозатраты.

Экспериментальная часть

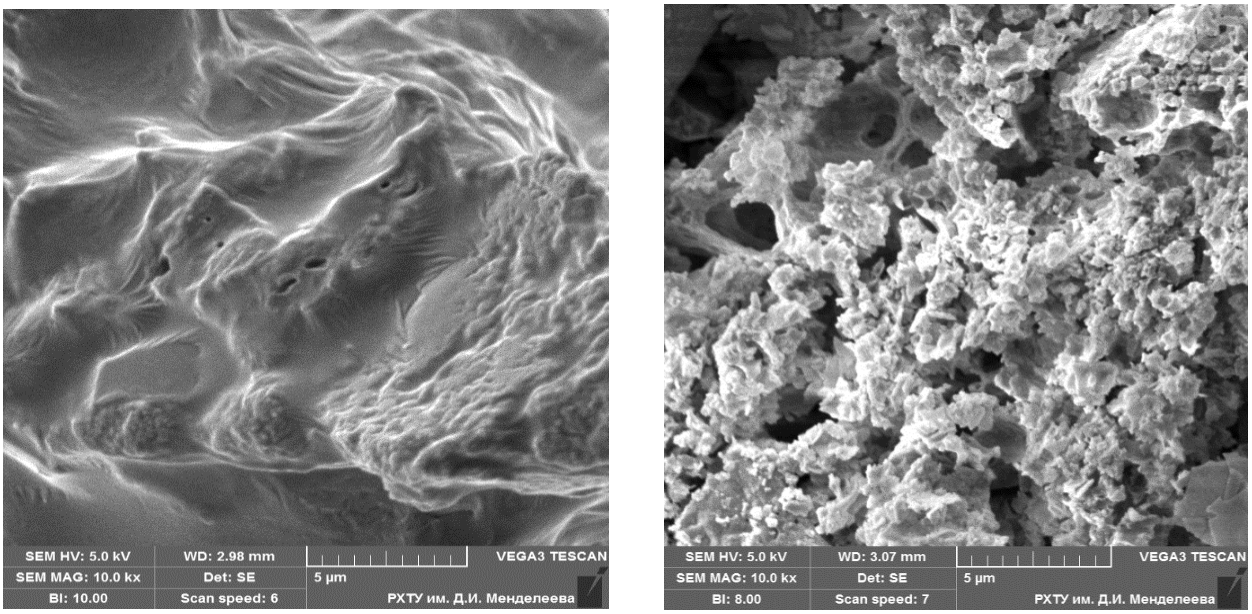
Целью настоящего исследования является разработка способа получения эвтектических композиций в системах MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3 и CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3 , пригодных для использования в качестве добавок, образующих жидкую фазу при спекании керамики на основе карбида кремния, с применением золь-гель метода, а также сравнительный анализ влияния способа сушки и оценка влияния технологических параметров на свойства порошков. Выбор данных оксидных систем основан на приведенных в работе [7] результатах термодинамического анализа реакций взаимодействия оксидов с карбидом кремния, где показано, что MgO, CaO, Al_2O_3 и Y_2O_3 не взаимодействуют с SiC в широком интервале температур 1150–1950°C. Также в работе [8] установлено, что эвтектический расплав в данной системе хорошо смачивает поверхность карбида кремния при температурах обжига керамики (1800–1900 °C). Эти факторы являются важными критериями при выборе спекающих добавок. В табл. 1 представлены химические составы добавок, и их температуры плавления.

Таблица 1

Составы добавок (мас. %) и температуры их плавления (°С)

Добавка	Оксид				Температура плавления, °С
	CaO	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	
MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3	32,0	37,0	31,0	–	1675
CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3	–	43,0	50,9	6,1	1775

Для синтеза эвтектических композиций использованы кристаллогидраты солей алюминия, иттрия, кальция и магния. В работе применяется модификация золь-гель метода, разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева [9]. Сущность данного метода заключается в получении геля высокомолекулярного полимера, в данном случае поливинилового спирта (ПВС), с распределенным в нем истинным раствором исходных солей. Для реализации указанного метода исходные соли в строго стехиометрических соотношениях растворяли в заранее приготовленном растворе поливинилового спирта. Растворение проводили при нагревании до температур 40–50 °С и перемешивании. Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для завершения процесса гелеобразования. Гель высушивали до постоянной массы конвективным способом в сушильном шкафу, а также с использованием СВЧ-излучения. Изображения микроструктуры полученных ксерогелей представлены на рис.1.



а *б*

Рис. 1. Фотографии микроструктуры ксерогелей при увеличении х10000 в системах MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3 (*а*) и CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3 (*б*)

Ксерогель на основе магниевой системы имел аморфную структуру, установить отдельный элемент было невозможно (рис. 1, *а*). В свою очередь, ксерогель на кальциевой основе имел пористую, неровную структуру (рис. 1, *б*).

Термообработку подготовленных таким образом ксерогелей проводили в электропечи с нагревателями из карбида кремния. Температуры синтеза выбраны на основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температуры синтеза добавок

Система	Температура синтеза, °С	
	СВЧ-сушка	конвективная сушка
MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3	850	1000
CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3	750	850

Для определения основных кристаллических фаз, слагающих полученные порошки, проведен рентгенофазовый анализ. Результаты РФА для исследуемых систем приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Фазовый состав синтезированных порошков в системе $MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3$

Способ сушки	Температура синтеза, °С	
	850	1000
Конвективная	YOCl, Al_2MgO_4, $Y_4Al_2O_9$	$Y_3Al_5O_{12}$
СВЧ	$Y_3Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$

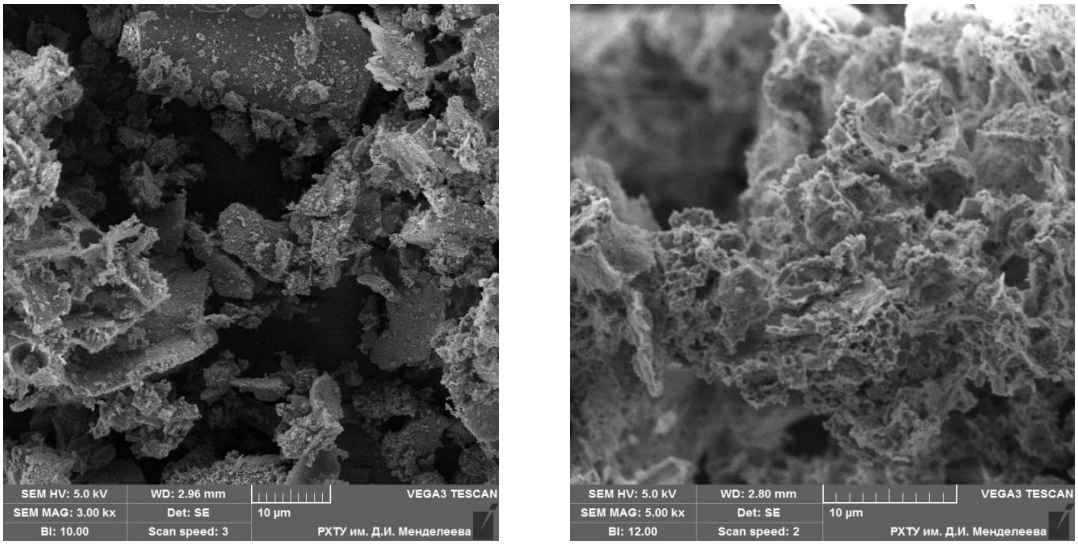
Таблица 4

Фазовый состав синтезированных порошков в системе $CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3$

Способ сушки	Температура синтеза, °С	
	750	850
Конвективная	$YAlO_3$, $Ca_3Al_2O_6$, Y_2O_3, YOCl	YOCl, $Y_3Al_5O_{12}$, $12CaO·7Al_2O_3$
СВЧ	$Y_3Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$

Из данных РФА следует, что при использовании конвективной сушки характерны повышенные температуры образования целевой фазы алюмоиттриевого граната, в то же время применение СВЧ-сушки позволяет получить целевую фазу при более низких температурах. Отсутствие фаз с содержанием кальция и магния объясняется тем, что при температурах синтеза они находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Стоит отметить, что в синтезированных при более низких температурах образцах 850 и 750 °С соответственно по результатам энергодисперсионного анализа наблюдается незначительное содержание сорбированного хлора — не более 1 мас. %. Микроструктура порошков, синтезированных после применения СВЧ-сушки для получения ксерогелей, представлена на рис. 2.



а *б*

Рис. 2. Фотографии микроструктуры $MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3$, полученной при 750 °С (*а*), с увеличением х5000 и $CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3$, полученной при 850 °С (*б*), с увеличением х3000

Образец в кальциевой системе имеет более пористую и рыхлую структуру в отличие от магниевой системы. Это можно объяснить меньшей температурой синтеза добавки и, как следствие, меньшей склонностью порошка к агрегации.

Выводы

Анализируя полученные результаты по золь-гель синтезу эвтектических композиций в системах $MgO — Al_2O_3 — Y_2O_3$ и $CaO — Al_2O_3 — Y_2O_3$ с применением СВЧ-сушки, можно сделать вывод о принципиальной возможности применения данной технологии для синтеза спекающих добавок. Применение СВЧ-сушки позволяет интенсифицировать процесс удаления влаги и минимизировать энергопотребление. Также стоит отметить, что в магниевой системе применение СВЧ-сушки приводит к образованию ксерогеля с аморфной микроструктурой. Определены температуры синтеза: 750 °С для кальциевой системы и 850 °С для магниевой, увеличение температур синтеза до 850 и 1000 °С не приводит к улучшению свойств получаемых добавок. Таким образом, предпочтительнее использование в качестве спекающих добавок эвтектические композиции, синтезированные при температурах 850 и 750 °С соответственно, после СВЧ-сушки геля. Такие добавки не

только имеют более дефектную микроструктуру, но и требуют гораздо меньшего времени и энергозатрат для синтеза по сравнению с добавками, в процессе синтеза которых использовался конвективный метод удаления влаги из геля. Морфология полученных порошков свидетельствует о дефектности их микроструктуры, что, в свою очередь, будет благоприятно влиять на уплотнение карбидокремниевой керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания, соглашение № 10.6309.2017/БЧ.

Литература

1. Гаршин А. П. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
2. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазноспеченных карбидкремниевых материалов / С. Н. Перевислов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 7–8. С. 30–35.
3. Житнюк С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: дис. … канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 174 с.
4. Huang Z. H., Jia D. C., Liu Y. G. A new sintering additive for silicon carbide ceramic // Ceramics International. 2003. Vol. 29, no. 1. P. 13–17.
5. Ваганова М. Л., Гращенков Д. В., Солнцев С. С. Модифицирующие компоненты для повышения эксплуатационных свойств высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №. 6. С. 12–18.
6. Беков Н. Н., Досовицкий В. И. Нетрадиционные методы синтеза сегнетоматериалов на основе ЦТС // Химическая промышленность. 1990. № 1. С. 27–29.
7. Термодинамический анализ как способ выбора модификаторов в технологии керамики из карбида кремния / Н. А. Макаров и др. // Стекло и керамика. 2016. № 12. С. 18–22.
8. Изучение смачивания карбида кремния оксидными расплавами / Н. А. Макаров и др. // Техника и технология силикатов. 2016. № 4. С. 7–17.
9. Файков П. П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO — Al_2O_3, полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 163 с.

Сведения об авторах

Вартанян Мария Александровна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
Макаров Николай Александрович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
Мараракин Максим Дмитриевич
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
Назаров Евгений Евгеньевич
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
Есин Эдуард Алексеевич
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

Vartanyan Maria Aleksanrovna
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Makarov Nikolai Aleksandrivich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Mararakin Maxim Dmitrievich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Nazarov Evgeniy Evgenjevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Esin Eduard Alekseevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.565-570
УДК 539.213.27 : 548.5

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В АМОРФНОМ МАГНИТНО-МЯГКОМ СПЛАВЕ $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

С. В. Васильев[1,2], Е. А. Свиридова[1], Т. М. Мика[3], В. И. Ткач[1]

[1] ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, Украина
[2] ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, Украина
[3] Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина

Аннотация

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса кристаллизации аморфного магнитно-мягкого сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ в изотермических условиях и при нагреве с постоянной скоростью. Установлены режимы термической обработки, приводящие

к формированию в аморфной матрице нанокристаллов α-Fe со средним размером 18 ± 1 нм и объемной долей 0,64 ± 0,03, что является необходимым условием для существенного снижения коэрцитивной силы и повышения намагниченности насыщения.
Ключевые слова:
аморфный сплав, термическая обработка, кристаллизация, нанокомпозитная структура, размеры нанокристаллов, объемная доля, коэрцитивная сила, индукция насыщения.

FORMATION OF THE NANOCOMPOSITE STRUCTURE IN THE AMORPHOUS $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ SOFT MAGNETIC ALLOY UNDER THE HEAT TREATMENT

S. V. Vasiliev[1,2], K. A. Svyrydova[1], T. M. Mika[3], V. I. Tkatch[1]

[1] A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine
[2] Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine
[3] G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Abstract

The results of the experimental studies of crystallization of the amorphous soft-magnetic $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ alloy under isothermal conditions and at constant rate heating are presented in the paper. We determined the heat treatment regimes which result in formation in amorphous matrix of α-Fe nanocrystals with the size of 18 ± 1 nm and the volume fraction of 0.64 ± 0.03 which is necessary condition for essential lowering of the coercive force and enhancement of the saturation magnetization.
***Keywords*:**
amorphous alloy, heat treatment, crystallization, nanocomposite structure, size of nanocrystals, volume fraction, coercive force, saturation induction.

Одним из направлений в решении актуальной проблемы энергосбережения является разработка материалов с улучшенным комплексом физических свойств. К числу таких материалов относится новый класс металлических сплавов с аморфно-нанокристаллической (нанокомпозитной) структурой [1], которые в настоящее время нашли промышленное применение, прежде всего, в качестве магнитно-мягких материалов. Основным преимуществом сплавов на основе железа с нанокомпозитной структурой по сравнению с наиболее широко используемыми в настоящее время трансформаторными кремнистыми сталями является низкая магнитокристаллическая анизотропия и, следовательно, низкие значения коэрцитивной силы и потерь на перемагничивание. В свою очередь, низкие значения магнитной анизотропии обусловлены особенностями двухфазной нанокомпозитной микроструктуры, состоящей из нанокристаллов α-Fe с размерами менее 20 нм и объемной плотностью порядка 10^{23}–10^{24} $м^{-3}$, диспергированных в аморфной матрице. Однако индукция насыщения используемых магнитно-мягких нанофазных композитов типа «Файнмет» (Fe–Si–B–Nb–Cu) и «Наноперм» (Fe–Zr–B) не превышает 1,3 [2] и 1,57 Т [3] соответственно. Эти значения заметно ниже индукции насыщения трансформаторной стали (1,8–2,0 Т), что при заданной мощности требует увеличения размеров магнитных сердечников. По этой причине актуальной задачей является разработка новых магнитно-мягких сплавов с нанокомпозитной структурой с повышенными значениями индукции насыщения.

Очевидно, что для повышения индукции насыщения сплав с нанокомпозитной структурой должен иметь достаточно высокую концентрацию железа (не менее 80 ат. %) и обладать рядом взаимно противоречивых свойств — сочетать высокую склонность к аморфизации и высокую скорость зарождения. В результате проведенных недавно исследований на основе системы Fe–B–Si–P–Cu была разработана новая группа сплавов, получившая название «Наномет» [4, 5]. В частности, сплав $Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$ обладает высокой индукцией насыщения (B_s = 1,85 Т), близкой к плотности текстурированной кремнистой стали (Fe–3 мас. % Si), но имеет примерно в три раза более низкие потери в сердечнике [4]. Однако структура и свойства сплавов этой группы весьма чувствительны к концентрации металлоидов, к условиям закалки из расплава и режимам термообработки для формирования однородного нанокристаллического состояния. Например, для достижения оптимального уровня магнитно-мягких характеристик сплава $Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$ образцы необходимо нагревать до температуры отжига (698 К) со скоростью не ниже 400 К/мин [4]. Ввиду того что большинство магнитно-мягких свойств нанофазных композитов являются структурно-зависящими, важным элементом разработки новых составов сплавов является установление закономерностей процесса формирования нанокристаллов α-Fe в зависимости от режимов термической обработки.

Целью настоящей работы являлось установление связей между условиями термической обработки образцов аморфного сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1.5}P_7Cu_{0,7}$ и параметрами нанокомпозитной структуры — средним размером нанокристаллов α-Fe и их объемной долей. По сравнению с приведенным выше составом сплава «Наномет» в исследованном сплаве увеличена концентрация B и P (для облегчения условий аморфизации), а для компенсации влияния более низкого содержания Fe на индукцию насыщения часть атомов железа была заменена атомами кобальта, что, как показано в ряде работ (например, [6]), приводит к повышению B_s.

Слиток сплава номинального состава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1.5}P_7Cu_{0,7}$ массой 0,5 кг готовили индукционным плавлением в атмосфере аргона из чистых элементов (Fe, Co, Cu и Si) и предварительно приготовленных лигатур FeB и FeP. Компоненты сплава плавили в кварцевом тигле, расплав нагревался до температуры 1773 K и после двухминутной выдержки выливался в графитовую форму. Образцы с аморфной структурой получали методом спиннингования: выдавливания избыточным давлением аргона расплава из кварцевого тигля с соплом щелевидной формы на внешнюю поверхность вращающегося закалочного валка, изготовленного из хромистой бронзы. Полученные этим методом при линейной скорости поверхности валка 30 м/с и давлении эжекции 20 кПа образцы имели форму лент шириной 10 мм, толщиной 25 ± 1 мкм и выдерживали без разрушения испытания на полный загиб.

Структуру быстроохлажденных лент в исходном (свежеприготовленном) состоянии и после термической обработки изучали методами рентгенографического анализа дифрактограмм, снятых в фильтрованном кобальтовом излучении на автоматизированном дифрактометре «ДРОН-3М». Средний размер, L, нанокристаллов α-Fe в частично закристаллизованных образцах определяли по физическому уширению, B, дифракционного максимума (110) как $L \approx \lambda/(B\cos\theta)$ [7], где λ — длина волны рентгеновского излучения, а θ — угловое положение максимума. Относительную объемную долю кристаллической фазы, X, оценивали из соотношения $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_{am})$ [8], где A_{am} и A_{cr} — интегральные интенсивности отражений от аморфной и кристаллической фаз соответственно; объемная плотность нанокристаллов рассчитывалась как $N = 6X/(\pi L^3)$.

Особенности перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр “NETZSCH DSC 404”) при нагреве с постоянной скоростью и измерения электросопротивления в изотермических условиях. Электросопротивление (ЭС) измерялось стандартным четырехточечным методом с использованием тонких (50 мкм) серебряных проволок в качестве контактов. Изотермические выдержки (с точностью поддержания температуры ± 1 K) проводили в расплаве солей, время прогрева образцов составляло 2–3 с.

Рентгенографические исследования показали, что дифракционные картины свежеприготовленной ленты сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1.5}P_7Cu_{0,7}$, снятые с контактной (прилегающей к закалочному валку) и свободной поверхностей лент, имели вид, типичный для металлических стекол (рис. 1, кривая *1*). Рассчитанные по ширине диффузного гало размеры области когерентного рассеяния (о. к. р.) на свободной и контактной поверхностях лент составляли 1,6 ± 0,1 и 1,8 ± 0,1 нм соответственно. Измеренные размеры о. к. р. характерны для аморфных сплавов, а их различие свидетельствует о чувствительности структуры исследуемого стекла к скорости закалки.

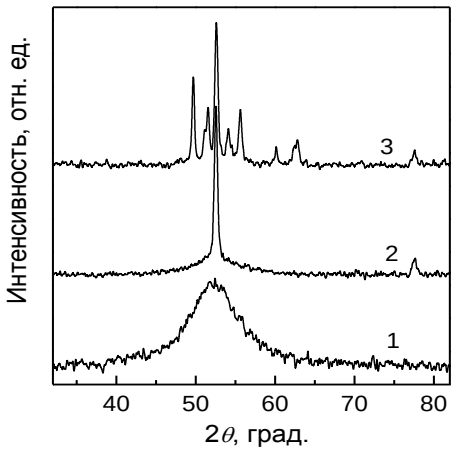


Рис. 1. Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ в исходном состоянии (свободная поверхность) — *1* — и нагретых со скоростью 10 K/мин до конца первой — *2* (760 K) — и второй — *3* (848 K) — стадии кристаллизации

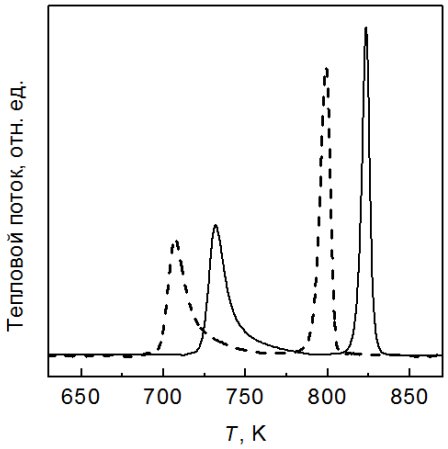


Рис. 2. ДСК-термограммы свежеприготовленных лент сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ при нагреве со скоростями 5 K/мин (штриховая линия) и 40 K/мин (сплошная линия)

Аморфный характер структуры подтверждается также результатами термографических исследований (рис. 2). Как видно из рис. 2, на термограммах ДСК наблюдаются два максимума тепловыделения, свидетельствующие о двухстадийном характере перехода исследуемого стекла в кристаллическое состояние. Это утверждение подтверждается результатами рентгенографических исследований образцов, нагретых до температур выше соответствующих максимумов на термограмме. Анализ дифрактограмм, приведенных на рис. 1, показал, что после первой стадии кристаллизации структура образца состоит из кристаллов α-Fe и остаточной аморфной матрицы, а после второй — образец имеет полностью кристаллическую структуру, состоящую из кристаллов α-Fe, боридов и фосфидов железа, структура которых в работе не идентифицировалась. Отметим, что наблюдаемый характер перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние типичен для всех сплавов типа «Наномет» [4, 5].

Относительно большая ширина дифракционных линий (110) α-Fe на дифрактограмме образца, нагретого до температуры завершения первой стадии кристаллизации (рис. 1, кривая *2*), указывает на малые размеры формирующихся нанокристаллов. Расчеты показали, что нагрев со скоростью 10 K/мин до температуры 760 K приводит к формированию нанокристаллов α-Fe, средний размер которых составляет 46 ± 1 нм, а объемная доля — 0,47 ± 0,03. Увеличение скорости нагрева от 10 до 40 K/мин приводит к смещению температур, соответствующих максимумам скоростей первой стадии кристаллизации от 707 до 732 K, а второй — от 799 до 824 K, однако сдвиг процесса кристаллизации в область более высоких температур не приводит к качественным изменениям структурных состояний. Тем не менее анализ дифрактограммы образца, нагретого со скоростью 40 K/мин до температуры 775 K, показал, что в этих условиях формируется структура, состоящая из более мелких кристаллов α-Fe (32 ± 1 нм), но с более высокой их объемной долей (0,52 ± 0,03).

Таким образом, результаты исследования кристаллизации металлического стекла $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ в неизотермических условиях показали, что на первой стадии процесса формируются нанофазные композиты, размеры нанокристаллов α-Fe в которых снижаются при увеличении скорости нагрева, а объемная доля и, соответственно, объемная плотность возрастают. Однако, размеры нанокристаллов α-Fe в нанокомпозитных структурах, формирующихся в условиях нагрева со скоростями ≤ 40 K/мин, относительно велики, а их объемная плотность недостаточна, чтобы обеспечить существенное улучшение магнитно-мягких свойств [9]. С другой стороны, контролируемое увеличение скорости нагрева для формирования более мелкодисперсных нанокристаллов представляет определенные технические трудности, поэтому в работе была проведена серия изотермических отжигов ленточных образцов в диапазоне температур 688–797 K.

Как отмечалось выше, отжиги проводили в ванне из расплава солей, что обеспечивало прогрев образцов со средней скоростью 200 K/c, а структурное состояние образцов контролировали путем непрерывного измерения их электрического сопротивления. Эксперименты показали, что на изотермах наблюдается два участка снижения ЭС, которые, как показали рентгенографические исследования, полностью соответствуют двум стадиям кристаллизации стекла $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ при нагреве с постоянной скоростью. Оцененные по изотермам ЭС времена начала второй стадии кристаллизации составили от нескольких часов при температурах отжига ниже 740 K до десятков секунд при температурах выше 780 K.

Измерения средних размеров нанокристаллов α-Fe (L) и их объемной доли (X) в процессе изотермических выдержек показали, что оба параметра нанокомпозитных структур в исследованном сплаве возрастают по кривым с насыщением (рис. 3). Аналогичный характер изменений L и X, указывающий на торможение процесса роста кристаллов (вплоть до полной остановки), наблюдался также в ряде других сплавах системы Fe–B–Si–P–Cu [9]. Наблюдаемая особенность динамики изменения структурных параметров является типичной для процесса нанокристаллизации, который характерен для сплавов типа «Файнмет» и широкого круга стекол на основе Al, легированных редкоземельными и переходными металлами [10]. Следует отметить, что эффект торможения процесса формирования нанокомпозитной структуры в аморфном сплаве $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ наблюдается и в условиях нагрева с постоянной скоростью, что проявляется в асимметричной (затянутой в высокотемпературную область) форме максимумов скорости тепловыделения на термограммах ДСК (рис. 2).

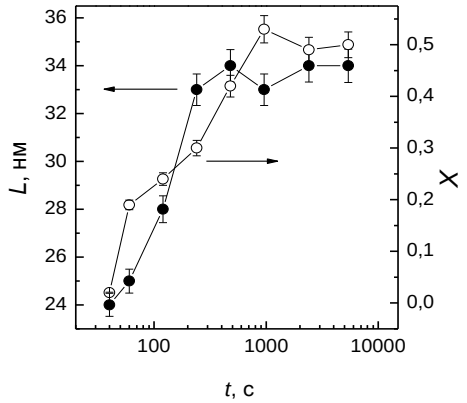


Рис. 3. Изменения средних размеров нанокристаллов α-Fe (●) и их объемной доли (○) в процессе изотермического отжига при температуре 713 K

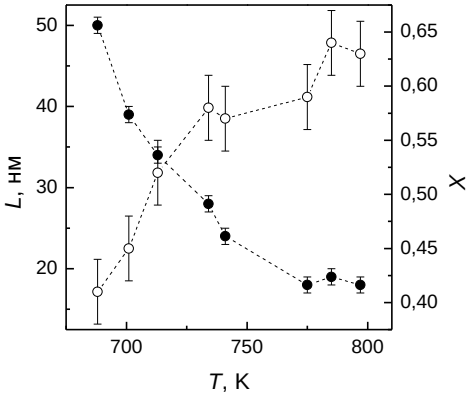


Рис. 4. Зависимость средних размеров нанокристаллов α-Fe (●) и их объемной доли (○) от температуры изотермических выдержек до завершения процесса нанокристаллизации

Однако, если в аморфных сплавах на основе Al и типа «Файнмет» блокировка процесса диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов α-Fe и Al обусловлена крупными атомами соответственно Nb и редкоземельных элементов с низкой диффузионной подвижностью, то в составе исследованного сплава, как и в других нанофазных композитах системы Fe–B–Si–P–Cu, присутствуют только относительно мелкие атомы металлоидов. Более того, анализ изменений размеров нанокристаллов в сплаве $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ показал,

что даже на начальных этапах отжига значения $L(t)$ не пропорциональны $t^{1/2}$, что является универсальным законом диффузионно-контролируемого роста кристаллов, состав которых отличается от состава материнской фазы [11]. Это обстоятельство, а также неустановленные причины торможения роста нанокристаллов указывают на необходимость дополнительных исследований механизма роста в аморфных сплавах на основе Fe, не содержащих легирующих элементов с большими атомными размерами.

Как и в экспериментах по непрерывному нагреву, повышение температуры изотермических выдержек приводит к формированию нанокомпозитных структур с более мелкими средними размерами нанокристаллов α-Fe и более высокой объемной долей. В частности, повышение температуры отжига от 688 до 797 K приводит к снижению средних размеров нанокристаллов от 50 ± 1 до 18 ± 1 нм и увеличению их объемной доли от 0,41 до 0,64 (рис. 4), что соответствует увеличению объемной плотности нанокристаллов от $6{,}3\times10^{21}$ до $2{,}0\times10^{23}$ м^3. Значительное увеличение объемной плотности нанокристаллов α-Fe в нанофазных композитах, сформированных при температурах ≥ 775 K, является прямым доказательством важной роли процесса зарождения, скорость которого возрастает с температурой.

Проведенные в работе с помощью анализатора параметров петли “MS-02 B-H” измерения магнитных характеристик сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ в исходном аморфном состоянии на частоте 400 Гц дали значения индукции насыщения 1,61 Т (при 8 кА/м) и коэрцитивной силы 29,5 А/м. Ввиду того что необходимое условие для снижения коэрцитивной силы до значений ≤ 10 А/м заключается в том, чтобы размеры кристаллов не превышали длины ферромагнитного обмена, которая для сплавов на основе Fe составляет 20–40 нм [12], а формирование нанокомпозитной структуры приводит также к заметному (~ 0,2 Т) увеличению индукции насыщения аморфных сплавов системы Fe-B-P-Cu [13], достигнутые в процессе изотермических выдержек структурные параметры нанофазных композитов в сплаве $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ дают основания предположить, что в исследованном в работе сплаве может быть получен уровень магнитно-мягких свойств, сопоставимый со свойствами сплавов марки «Наномет» [5]. Однако для более точного прогноза перспектив практического применения исследованного сплава необходимо установить связи между структурными параметрами нанофазных композитов и магнитными свойствами, а также с учетом, что термическая обработка приводит к потере пластичности лент, оптимизировать режимы отжига образцов в форме сердечников.

В заключение отметим, что проведенные в работе экспериментальные исследования закономерностей процесса формирования нанокомпозитных структур на первой стадии кристаллизации аморфного сплава $Fe_{70,8}Co_{10}B_{10}Si_{1,5}P_7Cu_{0,7}$ показали, что этот процесс протекает по механизму зарождения и диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов α-Fe, кинетика которого отклоняется от классической. Установлено, что увеличение скорости нагрева и увеличение температуры изотермической выдержки приводит к снижению размеров нанокристаллов, увеличению их объемной доли и, соответственно, объемной плотности. Показано, что в процессе кратковременных (десятки секунд) отжигов аморфных лент в диапазоне температур 775–797 K в них формируются нанокомпозитные структуры со средним размером зерен 18 нм и объемной плотностью $\geq 10^{23}$ м$^{-3}$, что, согласно литературным данным, должно приводить к значительному снижению коэрцитивной силы и возрастанию индукции насыщения. Результаты исследований свидетельствуют о потенциальной возможности практического применения исследованного сплава, реализация которой требует дальнейших исследований.

Литература

1. Глезер А. М., Пермякова И. Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
2. YoshizawaY., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. P. 6044–6046.
3. Nanocrystalline soft magnetic Fe–M–B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their application / A. Makino et al. // Mater. Sci. Eng. 1997. Vol. A226–228. P. 594–602.
4. Makino A. Nanocrystalline soft magnetic Fe–Si–B–P–Cu alloys with high *B* of 1,8–1,9 N contributable to energy saving // IEEE Trans. Magn. 2012. Vol. 48, no. 4. P. 1331–1335.
5. Zhang Z., Sharma P., Makino A. Role of Si in high B_s and low core-loss $Fe_{82,5}B_{10-x}P_4Cu_{0,8}Si_x$ nano-crystalline alloys // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112. Part 103902.
6. Development of Fe-based bulk metallic glasses with high saturation magnetization / S. Meng et al. // Scr. Mater. 2014. Vol. 81. P. 24–27.
7. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
8. Wesseling P., Ko B. C., Lewandowski J. J. Quantitative evaluation of α-Al nano-particles in amorphous $Al_{87}Ni_7Gd_6$ — comparison of XRD, DSC, and TEM // Scr. Mater. 2003. Vol. 48. P. 1537–1541.
9. Competition driven nanocrystallization in high B_s and low coreloss Fe–Si–B–P–Cu soft magnetic alloys / P. Sharma, X. Zhang et al. // Scr. Mater. 2015. Vol. 95. P. 3–6.
10. Estimation of diffusivity governing primary nanocrystallization and its relation to thermal stability of amorphous phases / V. I. Tkatch et al. // J. Non-Cryst. Sol. 2012. Vol. 358. P. 2727–2733.
11. Zener C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution // J. Appl. Phys. 1949. Vol. 20, no. 10. P. 950–953.
12. Herzer G. Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys // J. Magn. Mater. 2005. Vol. 294. P. 99–106.
13. Lasgari H. R., Chu D., Xie S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study // J. Non-Cryst. Sol. 2014. Vol. 391. P. 61–82.

Сведения об авторах

Васильев Сергей Владимирович
кандидат физико-математических наук, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, Украина; ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, Украина
vasils75@gmail.com
Свиридова Екатерина Антоновна
ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, Украина
kasv@i.ua
Мика Тарас Мирославович
кандидат химических наук, Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина
mikat@ukr.net
Ткач Виктор Иванович
доктор физико-математических наук, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, Украина
vit@dfti.donbass.com

Vasiliev SergeyVladimirovich
PhD (Physics & Mathematics), A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine; Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine
vasils75@gmail.com
Svyrydova Kateryna Antonivna
A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine
kasv@i.ua
Mika Taras Miroslavovich
PhD (Chemistry), G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
mikat@ukr.net
Tkatch Victor Ivanovich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine
vit@dfti.donbass.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.570-575
УДК 666.3

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Li_2O — ZnO — TiO_2

Д. И. Вершинин, Н. А. Макаров

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

В системе Li_2O — ZnO — TiO_2 разработан материал с температурой спекания 950 °С для LTCC-технологии, который впоследствии можно применять для производства электронных компонентов. Исследовано влияние содержания спекающей добавки эвтектического состава в системе Li_2O — ZnO — B_2O_3, а также способа ее синтеза на процесс спекания и диэлектрические свойства полученного материала. Разработанная керамика характеризуется диэлектрической проницаемостью ε 17,7 и фактором диэлектрической добротности $Q \times f$ 407 МГц.

Ключевые слова:

керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная со-обжиговая керамика, эвтектика.

LOW TEMPERATURE CERAMICS IN Li_2O — ZnO — TiO_2 SYSTEM

D. I. Vershinin, N. A. Makarov

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

We have developed a material with sintering temperature of 950 °C in Li_2O — ZnO — TiO_2 system for LTCC technology, which can be used for the production of electronic applications. The influence of amount of the sintering eutectic additive in the Li_2O — ZnO — B_2O_3 system and the method of synthesis on sintering process and the dielectric properties of the obtained material was studied. The developed ceramics is characterized by the dielectric permittivity ε 17,7 and the quality factor $Q \times f$ 407 MHz.

Keywords:

ceramic dielectrics, LTCC, low temperature co-firable ceramic, eutectic additions.

Развитие в последние десятилетия беспроводных телекоммуникаций, а также повышение требований к различным электронным устройствам высокочастотного и сверхвысокочастотного диапазона привело к необходимости создания более компактных и миниатюрных электронных компонентов, таких как фильтры, резонаторы, конденсоры и т. д. Основой для таких компонентов служит керамическая подложка, миниатюризация которой стала возможна благодаря технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC, НСК) [1]. Данная технология, в отличие от используемой ранее технологии высокотемпературного со-обжига керамики (HTCC, ВСК), предполагает обжиг керамической подложки при температурах ниже температуры плавления серебра (961 °С), которая считается условной границей для производства НСК. Также в технологии LTCC в качестве токопроводящего слоя используются электроды на основе тугоплавких металлов, таких как серебро, золото, платина и даже медь. При этом температура плавления такой металлизации также лежит в диапазоне 600–961 °С. Таким образом, данная технология позволяет осуществлять обжиг керамики и вжигание металлизации в одну стадию.

Целью работы является синтез материала в системе сложных оксидов для технологии LTCC с температурой спекания ниже 961 °С и следующим уровнем электрофизических свойств: диэлектрическая проницаемость ε не ниже 20, фактор диэлектрической добротности $Q \times f$ 60000–70000 ГГц.

Для синтеза низкотемпературной керамики наиболее перспективной признана система Li_2O – ZnO – TiO_2. Согласно результатам исследования [2], керамика состава $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученная при температуре 1075 °С, имеет ε = 20,6 и $Q \times f$ = 106700 ГГц. Однако высокая температура спекания не позволяет использовать данную керамику в технологии LTCC. Использование эвтектик, образующих жидкую фазу в ходе обжига, является наиболее эффективным и экономически доступным способом снижения температуры спекания [3]. В качестве спекающей добавки использовали состав, отвечающий одной из эвтектических точек в системе Li_2O–ZnO–B_2O_3. В данном исследовании рассмотрено влияние температуры обжига и количества вводимого модификатора на величину средней плотности и открытой пористости керамики, а также определены электрофизические свойства.

В качестве исходных материалов для синтеза порошка в системе Li_2O – ZnO – TiO_2 использовали Li_2CO_3, ZnO и TiO_2 квалификации не ниже «ч. д. а.». Смесь исходных материалов в соответствии со стехиометрией и с учетом потерь при прокаливании измельчали в шаровой мельнице корундовыми телами в течение 8 ч в среде ацетона. После измельчения полученную суспензию высушивали в конвективной сушилке при температуре 70 °С, затем протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. После этого порошок прокаливали при температуре 900 °С с выдержкой в течение 8 ч. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в ходе прокаливания образовалась одна ярко выраженная фаза состава $Li_2O{\cdot}3ZnO{\cdot}4TiO_2$. Имеется смещение пиков интенсивностей влево по сравнению с карточкой данного соединения JCPDS 44–1038, что говорит о высокой дефектности полученного материала (рис. 1).

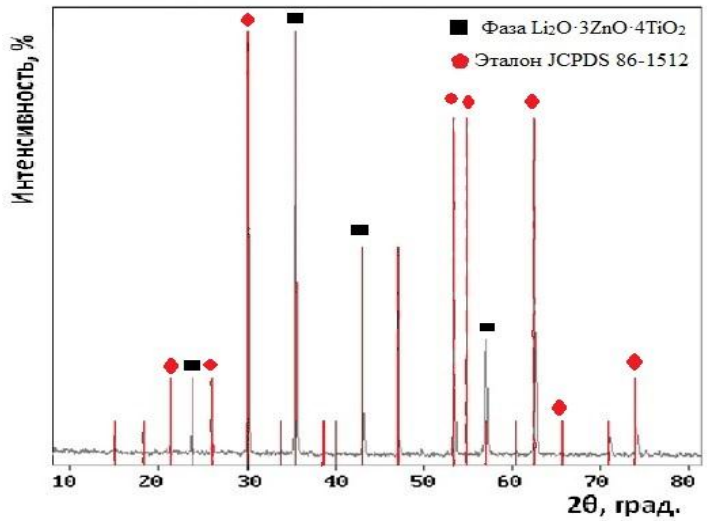


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа порошка в системе Li_2O–ZnO–TiO_2 после прокаливания при температуре 900 °С

После прокаливания материал измельчали тем же способом, что и до прокаливания. Суспензию высушивали при комнатной температуре, порошок протирали через сито № 05.

Порошок модификатора в системе Li_2O – ZnO – B_2O_3 получали двумя способами. Первый способ заключался в синтезе порошка модификатора непосредственно во время обжига образцов. Исходными материалами для синтеза добавки служили Li_2CO_3, ZnO и B_2O_3 квалификации не ниже «ч. д. а.».

Стехиометрические количества исходных компонентов в соответствии с выбранным составом с учетом потерь при прокаливании измельчали в шаровой мельнице в течение 8 ч в ацетоне корундовыми шарами. Суспензию высушивали в конвективной сушилке при комнатной температуре, порошок впоследствии дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. После этого подготовленный материал в системе $Li_2O–ZnO–TiO_2$ смешивали с добавкой в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 8 ч. После сушки и гомогенизации смесь дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм, после чего вводили ВТС и прессовали в виде таблеток.

Во втором случае порошок модификатора получали методом плавления и последующей закалки. После измельчения прекурсоров, сушки и гомогенизации смесь подвергали плавлению в корундовых тиглях при температуре 1000 °С с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. Расплав выливали из тиглей в сосуд с проточной водой. Впоследствии материал измельчали в планетарной мельнице в дистиллированной воде шарами из диоксида циркония. После измельчения порошок высушивали при комнатной температуре и дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

Согласно результатам РФА порошка модификатора, полученного при помощи расплавления и последующей закалки, материал кристаллизуется не полностью, о чем свидетельствует наличие «гало» на рентгенограмме (рис. 2).

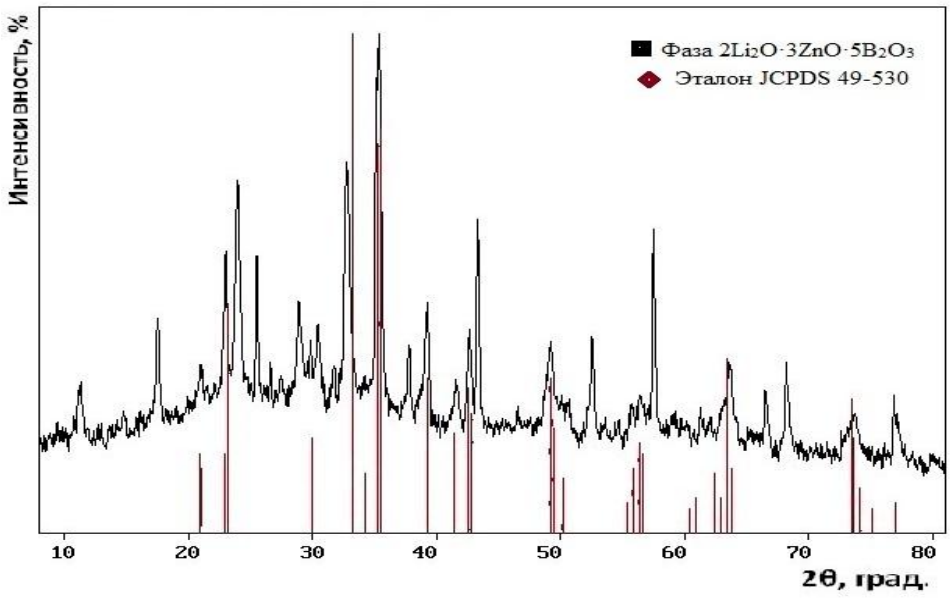
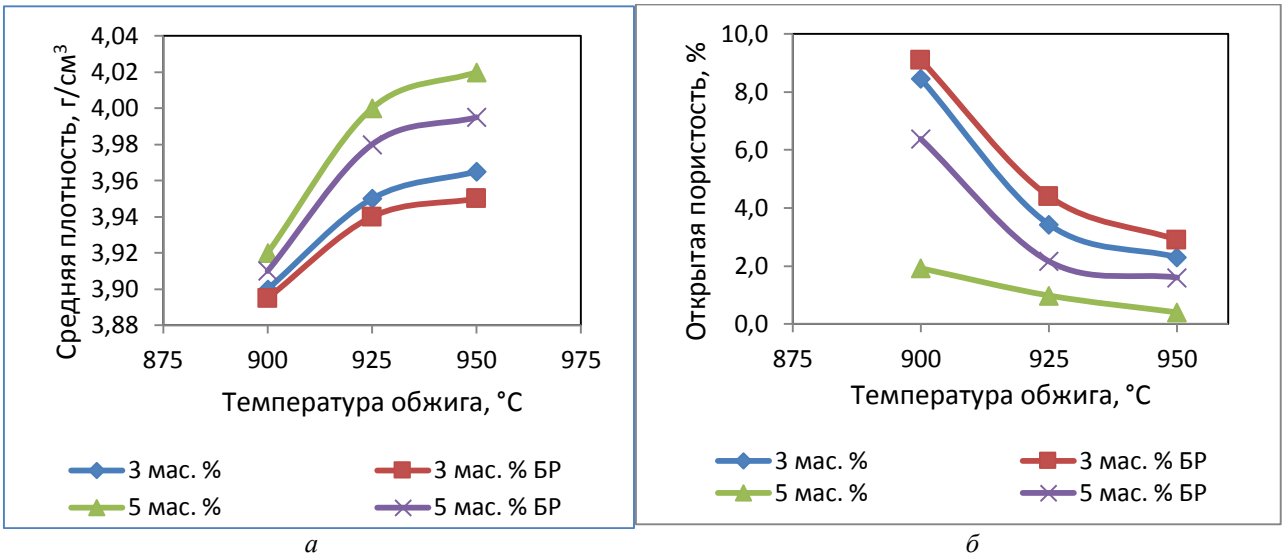


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа в системе $Li_2O–ZnO–B_2O_3$ после плавления и закалки

В дальнейшей работе использовали составы, содержащие модификатор в количестве 3,0 и 5,0 мас. %. Кроме того, каждый состав делился еще на два в зависимости от способа синтеза порошка модификатора: материал в системе $Li_2O – ZnO – TiO_2$ смешивали либо с заранее синтезированной добавкой, либо с добавкой, которую предстоит синтезировать непосредственно при обжиге, без расплавления — шифр «БР». Для определения в дальнейшем ряда интегральных структурных характеристик из порошка со связующим прессовали образцы в виде балочек методом одноосного двустороннего прессования при давлении 100 МПа, а для определения электрофизических свойств — в виде дисков. Впоследствии образцы обжигали при температурах 900–950 °С с шагом 25 °С в печи в воздушной среде. Выдержка при конечной температуре обжига составила 2 ч. После обжига на поверхность образцов, имеющих форму дисков, наносили токопроводящую пасту на серебре.

У полученной керамики при повышении температуры обжига с 900 до 950 °С наблюдается закономерный рост средней плотности всех образцов, а также уменьшение открытой пористости (рис. 3). Максимальные значения средней плотности во всем температурном интервале наблюдаются у состава с предварительно синтезированной добавкой. Наибольшее значение средней плотности данного материала достигается при температуре обжига 950 °С и составляет 4,02 г/см^3. Открытая пористость с увеличением температуры обжига уменьшается во всем интервале исследуемых температур. Наименьшая открытая пористость достигнута также у состава с заранее синтезированной спекающей добавкой в количестве 5,0 мас. % при температуре 950 °С и составляет 0,4 %. Данный результат признан наиболее удовлетворительным. Также следует отметить, что для образцов, содержащих модификатор, синтезированный непосредственно в ходе обжига, вне зависимости от количества, значения как средней плотности, так и открытой пористости, недостаточны для получения высокоплотной керамики.



а *б*

Рис. 3. Влияние температуры обжига на среднюю плотность (*а*) и открытую пористость (*б*) образцов

Результаты сканирующей электронной микроскопии для образцов, содержащих заранее синтезированный модификатор в количестве 5,0 мас. % и полученных при температуре 950 °С, представлены на рис. 4. Основная фаза представлена зернами различной, в основном неправильной, формы. Структура материала неравномерно зернистая. Размер зерен матрицы изменяется от 7 до 40 мкм в длину и от 5 до 30 мкм в ширину. Большинство зерен не имеет четких кристаллографических границ, что свидетельствует о растворении основной фазы в добавке. Фаза добавки приурочена к зернам основной фазы и расположена по ее границам в виде тонких прослоек. Толщина прослоек добавки составляет от менее 1 до 2 мкм. В крупных кристаллах наблюдаются отдельные закрытые внутрикристаллические поры округлой формы размером 5–6 мкм. Материал содержит единичные скопления фаз добавки, размер частиц которых не превышает 1 мкм.

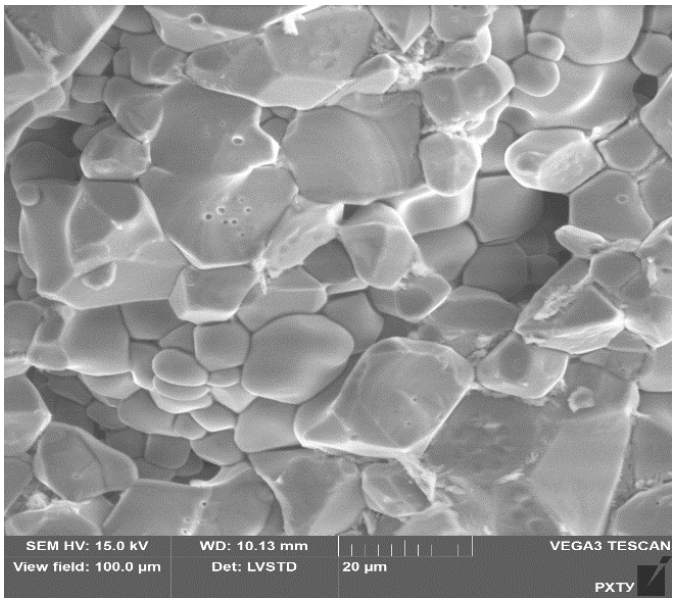
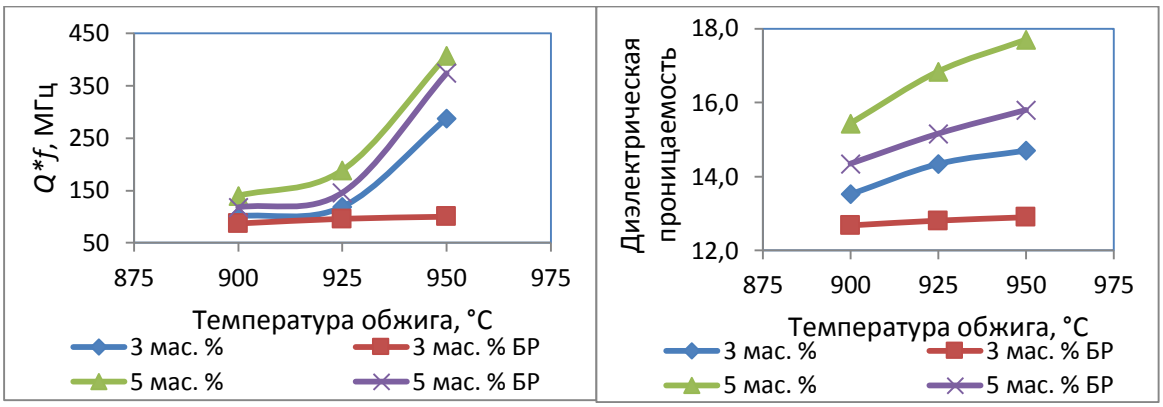


Рис. 4. Микроструктура образцов состава, полученного при температуре обжига 950 °С и содержащего модификатор в количестве 5,0 мас. %

У разработанных материалов определяли такие диэлектрические свойства, как фактор диэлектрической добротности $Q \times f$, а также диэлектрическую проницаемость ε. Измерение указанных свойств производили при частоте 1 МГц.

Во всем интервале температур фактор диэлектрической добротности $Q \times f$ возрастает в диапазоне от $87 \cdot 10^6$ до $407 \cdot 10^6$ Гц. Наибольший фактор диэлектрической добротности $Q \times f$ наблюдается при температуре обжига 950 °С у состава с добавкой, полученной при расплавлении с последующей закалкой, и составляет $407 \cdot 10^6$ Гц (рис. 5, *а*).



а *б*

Рис. 5. Влияние температуры обжига на значения: *а* — $Q \times f$; *б* — ε при частоте 1 МГц

Результаты определения диэлектрической проницаемости ε образцов показали, что с увеличением температуры обжига значения ε также возрастают. Для состава с добавкой без расплавления значения ε практически не изменяются и составляют 12,6 при 900 °С и 12,7 при 950 °С. Наибольшие значения ε проявляют образцы состава с добавкой, полученной при расплавлении и последующей закалке, и составляют: 15,4 при 900 °С, 16,8 при 925 °С и 17,7 при 950 °С (рис. 5, *б*).

Установлено, что наличие модификатора положительно сказывается на спекании образцов, что обусловлено образованием жидкой фазы в ходе обжига во всем интервале исследуемых температур. С увеличением количества вводимой добавки с 3,0 до 5,0 мас. % улучшаются все диэлектрические свойства — значения $Q \times f$ и ε увеличиваются. Наилучшие значения диэлектрических свойств среди составов наблюдаются у образцов, полученных при температуре 950 °С.

Способ синтеза добавки эвтектического состава Li_2O – ZnO – B_2O_3 существенным образом влияет на структуру и свойства получаемой керамики. Значения линейной усадки и средней плотности образцов, содержащих добавку, полученную непосредственно в ходе обжига, ниже показателей образцов, содержащих заранее синтезированную добавку. Это объясняется тем, что в ходе обжига часть избыточной энергии затрачивается сначала на образование фазы добавки, отвечающей эвтектической точке, и только уже после этого оставшаяся энергия затрачивается непосредственно на спекание образцов. В случае синтезированной заранее добавки, вся избыточная энергия затрачивается на спекание — уплотнение образцов и залечивание пор, о чем свидетельствуют результаты проведенных исследований.

Исходя из результатов определения плотности, линейной усадки и пористости можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры обжига с 900 до 950 °С материал лучше спекается. Введение модификатора в количестве 5,0 мас. % позволяет снизить температуру спекания материала в системе Li_2O – ZnO – TiO_2 до 950 °С. Диэлектрические свойства материалов в системе Li_2O – ZnO – TiO_2 с повышением температуры обжига с 900 до 950 °С также улучшаются. Снижение диэлектрических потерь связано с уплотнением материала и снижением пористости, так как границы зерен и поры являются источниками диэлектрических потерь. Таким образом, рост кристаллов и залечивание пор в ходе спекания положительно сказываются на диэлектрических свойствах материалов. Наилучшие диэлектрические свойства на уровне $Q \times f$ = 407 МГц, ε = 17,7, проявляют образцы состава, содержащего модификатор, полученный расплавлением и закалкой, в количестве 5,0 мас. % и полученного при температуре обжига 950 °С. Установлено, что способ расплавления и последующей закалки порошка модификатора позволяет получить материал с более высоким уровнем физико-химических свойств, что согласуется с результатами исследований других авторов [2, 4, 5].

Таким образом, разработанный материал в системе Li_2O–ZnO–TiO_2 имеет температуру спекания 950 °С, что позволяет использовать данную керамику в технологии LTCC для производства электронных компонентов.

Литература

1. Вартанян М. А. Керамика с пониженной температурой спекания на основе систем CaO–B_2O_3–SiO_2 и CaO–B_2O_3: дис. … канд. тех. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 226 с.
2. George S., Sebastian M. T. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $Li_2ATi_3O_8$ (A = Mg, Zn) ceramics // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2011. Vol. 8, Iss.6. P. 1400–1407.
3. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы Al_2O_3–ZrO_2, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. … д-ра. тех. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 394 с.
4. Facile synthesis of “quench-free glass” and ceramic-glass composite for LTTC application / P. Abhilash et al. // Journal of American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. P. 1533–1537.
5. Effect of Li–B–Si glass on the low temperature sintering behaviors and microwave dielectric properties of the Li-modified ss-phase Li_2O–Nb_2O_5–TiO_2 ceramics / E. Li et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015. Vol. 26, Iss. 5. P. 3330–3335.

Сведения об авторах

Вершинин Дмитрий Игоревич
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
D.I.Vershinin@yandex.ru
Макаров Николай Александрович
доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
nikmak-ivmt@mail.ru

Vershinin Dmitry Igorevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
D.I.Vershinin@yandex.ru
Makarov Nikolay Aleksandrovich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
nikmak-ivmt@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.575-580
УДК 546.34 : 548.55 : 004.942

ОСОБЕННОСТИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В. М. Воскресенский, О. Р. Стародуб, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Выполнено исследование процессов кластеризации в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$). Показано, что наиболее выгодным по энергии оказывается кластер с соотношением Li / Nb ≈ 0,945, что близко к соотношению лития к ниобию в конгруэнтном кристалле. Обнаружено, что кластер стехиометрического состава не может существовать из-за потери электронейтральности. Установлено в результате выполненного компьютерного моделирования, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li / Nb.

Ключевые слова:

ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели, дефекты подрешётки, монокристаллы, сегнетоэлектрики.

FEATURES OF CLUSTERING OF LITHIUM NIOBATE OF DIFFERENT COMPOSITION

V. M. Voskresensky, O. R. Starodub, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The investigation of clustering processes in the ferroelectric phase of a lithium niobate crystal ($LiNbO_3$) has been performed. It has been shown that the cluster with the ratio Li / Nb ≈ 0,945, which is close to the ratio of lithium to niobium in a congruent crystal, is the most energy-efficient cluster. It was found that a cluster of stoichiometric composition can not exist because of the loss of electroneutrality. It was established as a result of the computer simulation that there is an optimal relationship among the cluster energy, its size and the Li / Nb ratio.

***Keywords**:*

lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models, sublattice defects, single crystals, ferroelectrics.

Введение

Современные технологии создания монокристаллических материалов и исследования тонких особенностей их структуры, существенно влияющих на качество физических характеристик, требуют дополнения физического эксперимента виртуальным — компьютерным — моделированием микро- и наноструктур и их эволюции при изменении состава кристалла. В этом случае компьютерное моделирование оказывается незаменимым при подборе и оптимизации физических параметров материалов под заданное приложение.

Весьма актуально компьютерное моделирование образования и структурных искажений дипольных кислородно-октаэдрических кластеров в кристаллах ниобата лития, которое имеет практическое значение, поскольку с его помощью возможно достаточно просто и наглядно исследовать строение кластеров, оказывающее влияние на величину дипольного момента, спонтанную поляризацию и другие сегнетоэлектрические характеристики. На основании данных компьютерных расчетов становится возможным спрогнозировать физические характеристики кристалла при изменении стехиометрии (отношения Li / Nb), легировании, изменении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки.

Ниобат лития — нестехиометрическая фаза переменного состава со структурой кислородно-октаэдрического типа и широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Ниобат лития находит разнообразное применение в современной электронной и оптической технике. При кристаллизации в условиях, далеких от термодинамического равновесия, в кристаллах $LiNbO_3$ могут образовываться доменные структуры микронных и субмикронных размеров [1–4], тип и размерность которых в основном влияют на физические характеристики материалов на основе монокристалла $LiNbO_3$ [5]. Характерной особенностью кристалла является и то, что его сегнетоэлектрические и нелинейнооптические характеристики определяются, главным образом, деформацией октаэдров BO_6 и состоянием дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки (B — основной (Nb^{5+}, Li^+) или примесный катион). При изменении состава катионной подрешетки (путем изменения отношения Li / Nb или легированием) происходит деформация октаэдров BO_6 и изменение порядка чередования основных (Li^+, Nb^{5+}), а также легирующих катионов и вакантных октаэдров, влияющее на состояние дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. При этом в кристалле происходит образование разнообразных дипольных кислородно-октаэдрических кластеров [2, 4–6], прямое экспериментальное исследование их структуры, особенно наноразмерных кластеров, и динамики развития в зависимости от состава кристалла существенно затруднено.

Ранее в работе [7] нами было выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития в зависимости от состава. При этом полученные результаты были сопоставлены с данными вакансионных сплит-моделей.

При ассоциации точечных дефектов (основных и примесных катионов, находящихся не в своих позициях) могут образовываться кислородно-октаэдрические кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нанообъекты) [4, 8]. Они, как и точечные дефекты катионной подрешетки, также нарушают трансляционную инвариантность структуры без изменения общей симметрии элементарной ячейки. Дефекты в виде кислородно-октаэдрических кластеров с различными примесными ионами дают фотохромный эффект и являются аккумуляторами кислорода, что существенно ухудшает оптическое качество кристалла. Кроме того, на дефектах локализуются электроны, что оказывает влияние на эффект фоторефракции [5, 6, 8].

Основной задачей данной работы была оценка кластеро- и дефектообразования в катионной подрешетке при изменении отношения Li / Nb при изменении размеров кислородно-октаэдрических кластеров. При изменении геометрии и состава такого кластера может происходить значительная перестройка структуры как внутри кластера, так и вне его, в кристаллической матрице.

Доннербергом и Зотовым [9, 10] были впервые разработаны сложные вакансионные сплит-модели для исследования структуры катионной подрешетки кристалла ниобата лития и дефектов в ней. Позже появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ (РСА), который дал возможность определения в структуре кристалла заселенности октаэдров основными и примесными катионами и распределения катионов по октаэдрам. [6, 11, 12]. Однако вся информация, получаемая из анализа картин рассеяния поликристаллическими объектами, является усредненной по объему облучаемого образца. Лишь совмещая данные полнопрофильного РСА с компьютерными расчётами можно наглядно и информативно исследовать структурные искажения кластеров, а также кластеры с различными примесными ионами.

Структура кристалла ниобата лития

Кристалл относится к пространственной группе *R*3*c* (*C*3*v*) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [1, 2]. Основу структуры кристалла составляют слегка деформированные кислородные октаэдры NbO_6, соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра (структура псевдоильменита). Кислородные октаэдры в структуре располагаются винтообразно, вдоль положительного направления полярной оси кристалла, совпадающей с кристаллофизической осью *Z*. В сегнетоэлектрической фазе подрешетка катионов лития и ниобия смещена относительно центров октаэдров, что приводит к понижению локальной симметрии кристалла с 3*m* до 3 [2, 5].

Октаэдрические пустоты структуры кристалла ниобата лития только на две трети заполнены катионами Li^+ и Nb^{5+} (или примесными катионами), а остальные октаэдры остаются вакантными [5, 9]. Последовательность расположения катионов и вакансий вдоль полярной оси в идеальном кристалле стехиометрического состава (R = [Li] / [Nb] = 1) следующая: …, Li, Nb, вакансия, Li, Nb, вакансия, … [1, 13]. Но классические дифракционные методы исследования не учитывают кластерообразования внутри структуры, которое приводит к формированию микро и наноструктур фрактального типа, оказывающих существенное влияние на физические характеристики материала.

Методика расчетов

Расчёты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере выполнялись программой KeClast и комплексом программ минимизации энергии с выявлением так называемых критических атомов, разработанным нами. Работа KeClast завершается в тот момент, когда удаление из кластера критических атомов начинает повышать общую энергию кластера. Параметры рассчитываемого кластера следующие: общее количество атомов кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620. Расчётные данные брались из результатов рентгеноструктурного анализа [12].

Для моделирования структуры кристалла нами был создан комплекс программ, который позволил минимизировать энергию кластеров не только за счет удаления критических атомов, но и за счёт их движения. При расчётах в данном случае критическими считаются те атомы, чья суммарная энергия парных взаимодействий с другими атомами положительна и всякое движение или удаление критических атомов будет приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. По полученным данным был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

На следующем этапе работы модельный кластер строился уже с использованием кислородных октаэдров. Поскольку рост кластера в кристалле ниобата лития происходит от октаэдра к октаэдру, то при моделировании кластера трансляциями элементарных ячеек кислородные октаэдры на поверхности кластера оказываются разорванными. Для формирования нужной структуры кластера элементарные ячейки достраивались так, чтобы все кислородные октаэдры оказались целыми. Модельный кластер с полными октаэдрами изначально имеет положительную энергию, забрасывание ионов уменьшает его энергию. В каркас из кислородных октаэдров помещаются катионы Li^{+} и Nb^{5+} и вакансии. Поскольку размер кластера достаточно велик, применяется метод случайного заброса. Заброс по умолчанию производится в центр октаэдра, хотя имеется возможность заброса ионов или вакансии в любую позицию внутри октаэдра.

Метод случайного заброса был следующий: используя генератор псевдослучайных чисел с добавлением вихря Мерсена, выбираются ионы лития, ниобия или вакансия. Производится энергетический подбор каждой позиции, вследствие чего ион забрасывается туда, где энергия кластера оказывается наименьшей. В этой позиции ион (или вакансия) фиксируется и замена ионом другого сорта будет невозможна. Операция повторяется до полного заполнения всех октаэдров.

При минимизации энергии полученного кластера также удаляются критические атомы, которыми в подавляющем большинстве случаев являются атомы кислорода. Заметим, что атом кислорода, общий для нескольких октаэдров, оказывается более устойчивым к удалению. При анализе полученного в результате расчётов кластера на изображение модельной структуры накладываются три варианта сетки структуры стехиометрического кристалла, начинающиеся с лития, ниобия или вакансии. В дальнейшем рассматриваются все три варианта. Снова производится минимизация энергии сформированного модельного кластера для оценки полученных структур кластеров.

Результаты и их обсуждение

Предыдущие расчеты кластеров в ниобате лития подробно рассмотрены в статьях [7, 14]. Для расчета также использована программа KeClast. С её помощью моделируются дефекты непосредственно в структуре кластеров. Данные для расчетов брались из статей [12, 13]. Разработанный нами специальный пакет программ позволяет учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке и геометрические искажения кислородных октаэдров, поскольку исходная программа не была предназначена для сильно разупорядоченных структур, подобных ниобату лития. Это позволило уточнить расположение ионов ниобия в кислородных октаэдрах и расстояния Nb-O-Nb. В качестве входных параметров использовались следующие структуры: типы атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных, представленных в [12]. Для получения равновесных конфигураций кислородно-октаэдрические кластеры были приведены в состояние с минимальной энергией методами молекулярной динамики с использованием различных эмпирических и полуэмпирических потенциалов, в том числе и потенциала Букингема, основанного на предположении об экспоненциальной зависимости сил отталкивания между молекулами от расстояния между ними. Псевдопотенциалы для элементов с *d*-электронами в оболочке, которые используются в методах *ab initio*, не очень хорошо работают, поэтому применение эмпирических потенциалов имеет свои преимущества для расчёта кластеров ниобата лития.

Для расчета полной энергии кластера использовались потенциал кулоновского притяжения и потенциал Борна — Майера, который аппроксимирует ионное парное обменное взаимодействие. При минимизации энергии кластера применялся механизм пошаговой оптимизации критических атомов, включающий два последовательных этапа: движение и удаление критических атомов. В результате рассчитанных данных был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии.

Основанием модельного кластера (общее количество атомов кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620) является правильный шестигранник со стороной, состоящей из 10 элементов налагаемой расчётной сетки и высотой в 20 октаэдрических слоёв. Проведённые ранее расчёты [14] показали, что в области соотношения Li / Nb именно для конгруэнтного кристалла имеется небольшой минимум, что подтверждается экспериментальными данными о максимальной устойчивости структуры конгруэнтного кристалла. Также было показано, что получить кластер ниобата лития стехиометрического состава нельзя,

поскольку не сохраняется электронейтральность для кластера с полными кислородными октаэдрами. Сохранить электронейтральность оказывается возможным только при уходе от стехиометрического кластера к конгруэнтному с увеличением количества катионов как лития, так и ниобия.

Дальнейшие наши расчёты показали, что имеется определённый размер кластера, при котором обнаруживается максимум в рассчитанном соотношении Li / Nb. Этот максимум наблюдается при всех соотношениях Li / Nb и хорошо просматривается на графике (рис. 1).

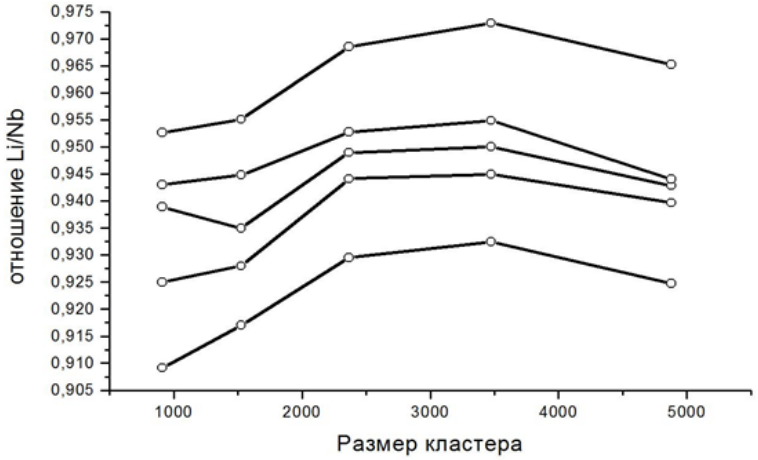


Рис.1. Зависимость соотношения Li / Nb от размера кластера. Снизу вверх заданное соотношение:
Li / Nb = 0,960; Li / Nb = 0,975; Li / Nb = 0,978; Li / Nb = 0,980; Li / Nb = 1,000

Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии (рис. 2), т. е. максимум по соотношению Li / Nb является наименее выгодным по энергетическим параметрам.

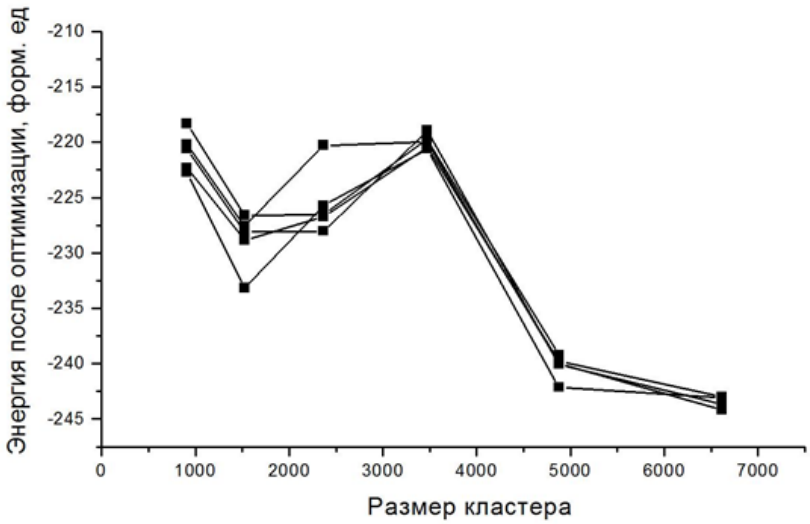


Рис. 2. Зависимость уровня энергии от размера кластера. Снизу вверх заданное соотношение:
Li / Nb = 0,960, Li / Nb = 0,975, Li / Nb = 0,978, Li / Nb = 0,980, Li / Nb = 1,000

Резкое падение энергии происходит после увеличения размера кислородно-октаэдрического кластера до 3500 октаэдров. До этого размера в кластере происходит насыщение катионами лития, что дает и увеличение отношения Li / Nb, и максимум энергии. По достижении размера 8 единичных октаэдров в основании и по высоте 16 кислородных слоёв происходит сброс некоторого количества положительно заряженных ионов, в данном случае лития и ниобия.

Заключение

Данный подход к расчету кластеров в структуре кристалла ниобата лития позволяет сохранить электронейтральность модельного кластера и не допустить разорванности структуры кислородных октаэдров на границах кластера. Проведённые расчёты выявили наличие кластера определённого размера, который имеет минимум энергии и внутри которого образуется структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла

ниобата лития. При конгруэнтном соотношении Li / Nb существует минимум энергии, что доказывает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. Из расчётов также видно, что кластер стехиометрического состава не может существовать, поскольку не даёт возможность сохранить электронейтральность. Выполненные исследования показывают, что в кристалле ниобата лития существует оптимальное соотношение между энергетическим оптимумом и величиной кластера. Причем, расчет кластера, включающего примерно 3500 ионов, приводит к максимальному соотношению Li / Nb, которое одновременно является наименее энергетически выгодным. Расчет кластеров, размер которых превышает 3500 ионов, обнаруживает резкое уменьшение их энергии. Из полученных графиков (рис. 1 и 2) видно, что наиболее энергетически выгодными являются кластеры размером порядка 7000 ионов.

Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
2. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
3. Гапонов А. Ю., Сюй А. В., Максименко В. А. Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития по угловым характеристикам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. 2013. Т. 1. С. 224–228.
4. Исследование доменной структуры ниобата лития / А. Н. Смирнова и др. // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2013. № 2 (24). С. 76–80.
5. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of $LiNbO_3$ crystal by nondestructive methods / L. S. Kokhanchik et al. // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 105, no. 14. P. 142901.
6. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т. С., Черная и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
7. Моделирование кластерообразования в нелинейно-оптическом кристалле ниобата лития / В. М. Воскресенский и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 2. С. 246–252.
8. Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals / Mathias Schröder et al. // Advanced Functional Materials. 2012. Vol. 22, Issue 18. P. 3936–3944.
9. Computer simulation of intrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals / H. Donnerberg et al. // Physical Review B. 1989. Vol. 40, no. 17. P. 11909–11913.
10. Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-Ray and neutron powder diffraction / N. Zotov et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. Vol. 55, no. 2. P. 145–152.
11. Лобов Д. В. Структура наноразмерных частиц минералов по данным компьютерного и рентгенографического экспериментов: автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2005.
12. Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е. П. Федорова и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247–252.
13. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Springer, 2008. P. 250.
14. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В. М. Воскресенский и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 2. С. 200–204.

Сведения об авторах

Воскресенский Вячеслав Михайлович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
voskr_vm@chemy.kolasc.net.ru
Стародуб Ольга Ростиславна
кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ol_star@mail.ru
Сидоров Николай Васильевич
доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Voskresenskii Vyacheslav Mikhajlovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
voskr_vm@chemy.kolasc.net.ru
Starodub Olga Rostislavna
PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ol_star@mail.ru

Sidorov Nikolai Vasiljevich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics)
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc. (Chemistry)
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.580-584
УДК 546.824'831'832'4'161.185'. 226 + 547.161.2 + 620.181

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА С КАЛИЕМ

М. М. Годнева[1], Н. Н. Борозновская[2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Аннотация

Изучено фазообразование при 20–25 ºС фторо-, оксо(гидроксо)фторо-, сульфато-, оксо(гидроксо)сульфато-, фторосульфато-, фторооксалато- и фторофосфатометаллатов калия из водных растворов физико-химических систем, а также в подобных растворах соединения синтезированы [1–4]. Помимо выделения рассматриваемых соединений из водных растворов возможно образование безводных как средних, так и основных металлатов с калием из расплавов, а также как промежуточных фаз при термическом разложении исходных продуктов. Рассмотрены термическая устойчивость, рентгенолюминесценция и применение некоторых соединений.

Ключевые слова:

подгруппа титана, калий, фторо- (ФМе), оксо(гидроксо)фторо-, сульфато- (СМе), оксо(гидроксо)сульфато-, фторосульфато- (ФСМе), фторооксалато- (ФОхМе) и фторофосфатометаллаты (ФФМе) калия, фазообразование, термическая устойчивость, рентгенолюминесценция, применение.

COMPLEX COMPOUNDS OF TITANIUM SUBGROUP ELEMENTS WITH POTASSIUM

M. M. Godneva[1], N. N. Boroznovskaya[2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Tomsk State University, Tomsk, Russia

Abstract

The phase formation of potassium fluoro-, sulphato-, fluorosulphato-, fluorooxalato-, fluorophosphatometalates at 20–25 °C in aqueous solutions of the physic-chemical systems, has been studied. These compounds have been synthesized also in such solution. In addition to the synthesis of the considered compounds in aqueous solutions, the formation of anhydrous normal and basic metallates with potassium from melts, and as the intermediate phases during thermal decomposition of the starting materials, is possible. Thermal stability, X-ray fluorescence and application of some isolated compounds have been discussed.

Keywords:

titanium subgroup elements, potassium, the potassium fluoro-, sulphato-, fluorosulphato-, fluorooxalato-, fluorophosphatometalates, phase formation, thermal stability, x-ray fluorescence, application.

Выделен многочисленный ряд (~200) соединений подгруппы титана с калием, в том числе фторо-, сульфато-, фторосульфато-, фторооксалато-, фторофосфато-, фторофосфатонитратометаллаты и их оксо(гидроксо)-соединения в основном из водных растворов физико-химических систем (табл. 1). Некоторые из них получены авторами впервые. Наличие соединений и их характеристики представлены в 56 статьях и четырех монографиях [1–4].

Таблица 1

Системы элементов подгруппы титана с калием [1–5]

MeF_4–KF–H_2O (Me — Ti, Zr, Hf)	MeO_2–H_2SO_4–HF–KF–H_2O (Ti, Zr, Hf)
$Me(SO_4)_2$–KF–H_2O (Me — Zr, Hf)	MeO_2–H_2SO_4–KF–KCl–H_2O (Ti, Zr)
MeO_2–H_2SO_4–KF–H_2O (Me — Ti, Zr, Hf)	$ZrO(NO_3)_2$–$H_2C_2O_4$–KF–H_2O
MeO_2–H_2SO_4–HNO_3–KF–H_2O (Me — Ti, Zr)	$TiOCl_2$–H_3PO_4–KF(HF)–H_2O
MeO_2–H_2SO_4–HNO_3–KCl–H_2O (Me — Ti, Zr)	$MeO(NO_3)_2$–H_3PO_4–KF–H_2O (Me — Zr, Hf)

Фазообразование зависит от элемента-комплексообразователя (Ti, Zr, Hf), катионов (Na, K, Rb, Cs) и анионов (SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}) [2–4]. Соединения основного характера преобладают для титана. Подобные гафнаты для фторофосфатометаллатов (ФФМе) отсутствуют. При этом существование безводных фторофосфатотитанатов (ФФТ) не установлено, и соединения титана содержат большее количество кристаллизационной воды, чем соединения циркония и гафния. Численность средних солей, как правило, наибольшая для цирконатов, причем таких гафнатов меньше вследствие, вероятно, их худшей изученности (табл. 2). В виду близости свойств циркония и гафния, если известно соединение одного из этих соединений, то вероятно существование другого. Однако это касается средних и кислых солей. В связи с тем что гафний менее склонен к образованию солей основного характера, многие ФФМе, выделенные для циркония, с гафнием могут не существовать, поэтому аморфных фаз с гафнием меньше, чем с цирконием.

Таблица 2

Количество соединений с калием

Ti	Zr	Hf
ФМ- и оксо(гидроксо) ФМе		
14	29	17
СМе и оксо(гидроксо) СМе		
7	20	–
ФСМе и оксо(гидроксо) ФСМ		
19	40	10
ФОхМе		
–	5	–
Фосфато- и оксо(гидроксо)фосфатометаллаты		
5	3	3
ФФМе, оксо(гидроксо)ФФМе и оксо(гидроксо)ФФНМе		
7	6	4
Всего		
47	93	36

В то же время не получено циркониевых аналогов некоторых соединений, имеющих место для гафния.

Число разнообразных ФФМе в основном увеличивается по ряду Na, K, Rb, Cs, что вызвано, по-видимому, стерическими возможностями катионов, а также большей кристалличностью соединений рубидия и цезия относительно натрия и калия. На примере оксалатных соединений было найдено, что замещение щелочного катиона по ряду K, Rb, Cs приводит к возрастанию длины всех водородных связей в структуре и сопровождается увеличением эффективной координации атома металла [6]. Для кристаллических ФФЦМ (M — Na, K, Rb, Cs) при одинаковых условиях синтеза и монофазности образовавшегося осадка м. о. M/Zr, L/Zr (L —ацидолиганд) и F/Zr в целом не соответствуют изменению ионного радиуса катиона. При этом если м. о. L/Zr уменьшаются в соответствии с ионным радиусом катиона, то для F/Zr изменение происходит в обратном порядке. В случае образования ФФМеМ в смеси с иной фазой эти ряды могут не соблюдаться за счет диспропорционирования компонентов между фазами.

Анион по-своему влияет на состав образующихся фаз, из которых наиболее близки сульфаты и оксалаты, но и они отличаются между собой (табл. 3). Даже средние соли оксалатов, имея тот же состав по количеству и виду атомов по валентности, что и сульфаты, отличаются от них по наличию кристаллизационной воды. Для оксалатов не выделены соли с м. о. K/Zr, равным 1,5. В то же время получен оксалат с м. о. K/Zr меньшим, чем в сульфатах, В отличие от сульфато- и оксалатоцирконатов нет ни одного ФФЦ с м. о. K/Zr более единицы. Кислая соль отмечена только для фторофосфатоцирконата калия, несмотря на то что при изучении систем были использованы растворы с м. о. H_3PO_4/Zr и $H_2C_2O_4$/Zr, равными двум, а с H_2SO_4/Zr — от двух до пяти. М. о. M/Zr отражает суммарный электростатический заряд анионов, который компенсирует заряд ионов K^+, следовательно,

и их содержание. Так как количество атомов кислорода во всех анионах рассматриваемых кислот одинаково, то можно его влияние не учитывать, а рассматривать только размер атомов серы, удвоенный размер атомов углерода, а также атома фосфора, равные 0,30, 0,32 и 0,35 А соответственно [7]. Количество крупных ионов, которое способен удерживать элемент-комплексообразователь, меньше, чем мелких. Этим объясняется отсутствие ФФЦ с м. о. K/Zr > 1 и их наличие для ФСЦ и ФОхЦ. Поскольку эти рассуждения справедливы и для других одновалентных катионов, то возможно прогнозирование фазообразования с ними ФСМе, ФО*x*Ме и ФФМе.

Таблица 3

Влияние аниона на состав фтористых соединений калия

F^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	PO_4^{3-}
–	–	$K_4ZrF_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	–
K_3ZrF_7	$K_3ZrF_5SO_4$	$K_3ZrF_5C_2O_4$	–
–	$K_3ZrF_3(SO_4)_2$	–	–
K_2ZrF_6	$K_2ZrF_4SO_4$	$K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$	–
	$K_3Zr_2F_9SO_4$,	–	–
	$K_3Zr_2F_3(SO_4)_4$	–	–
$KZrF_5$	$KZrOFSO_4 \cdot (1–2)H_2O$ усл.	$KZrF_3C_2O_4 \cdot 3H_2O$	$KZrF_2PO_4 \cdot nH_2O$
–	–	$KZr_2(OH)_3F_2(C_2O) \cdot 4H_2O$	$KZr_2F_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$
–	–	–	$KZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot nH_2O$

Для использования соединений необходимы знания об их устойчивости, которая определена методами ТА. Оксофторосульфатотитанаты калия устойчивы, не принимая во внимание воду, до 250–400 °С. После удаления воды ФФМе рентгеноаморфны. Однако, даже подвергшись высокотемпературному нагреванию (~ 1000 °С), все продукты, по данным ИК-спектроскопии, содержат гигроскопическую воду. Методами ТА найдено, что замещение SO_4-групп на фтор, координация молекул K_nA (A–F, SO_4) к сульфатам вызывают в основном понижение температуры эффектов, т. е. ослабление связи компонентов в соединениях. Сопоставление данных ТА ФМе и ФСМе калия показало проявление диспропорционирования.

По характеру разложения и, соответственно, эффектам на кривых ДТА соединения отнесены к нескольким группам[1] на примере ФФМе. Наличие ионов водорода в кислых ФФМе, например $K_3H_3Me_3F_3(PO_4)_5$, или высокого м. о. F/Me препятствуют пирогидролизу (продукты распада — фосфатометаллаты). При этом на кривых ДТА наблюдается только один эндоэффект инконгруэнтного плавления (1-я группа). Ко второй группе относятся средние соли. В их числе соединений с калием нет. Распад для них сопровождается пирогидролизом. Конечными продуктами в этом случае является смесь фосфатометаллата и MeO_2 (~ 1000 °С). К третьей группе относятся кривые ДТА с экзоэффектом разложения и последующим очень слабым эндоэффектом. Такие кривые дают аморфные соединения, например $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Конечные продукты прокаливания — оксофосфатометаллаты и оксид Me (IV). Соединение $K_2Ti_2O_{2,5}F_2PO_4 \cdot 2HO$ более основного характера, чем предыдущее, отнесено к пятой группе, для которой на кривых ДТА наблюдается три и более слабых эндоэффектов. Особый характер разложения у фторофосфата $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. Для него имеет место интенсивный экзоэффект с последующей серией эндоэффектов.

Обезвоженные ФФМе характеризуются высокой термической стойкостью. Причем устойчивость соединений одинакового состава по щелочному металлу, фтору и фосфат-иону возрастает от легкого элемента-комплексообразователя (титана) к тяжелому (гафнию). Термическая устойчивость характерна для солей с ионными связями. Соединения титана основного характера при прокаливании образуют помимо оксидов оксосоединения $KTiOPO_4$, K_3TiOF_5. Пирофосфаты в результате прокаливания по рентгенограммам не установлены, вероятно, они образуются при более высокой, чем 1000 °С, температуре. После удаления воды ФФМе рентгеноаморфны. Однако, даже подвергшись высокотемпературному нагреванию (~1000 °С), все продукты, по данным ИК-спектроскопии, содержат гигроскопическую воду.

При высокотемпературном эффекте для кислого ФФМеК выделяется один моль HF, что должно сопровождаться образованием соединения $K_3H_2Zr_3F_2(PO_4)_5$. Однако такое соединение не обнаружено, так как оно не устойчиво. Происходит его распад с образованием фосфатоцирконатов. Термостойкость усиливается для однотипных соединений по ряду K < Rb < Cs. Замена фтора на фосфатную группу также увеличивает термостойкость.

После дегидратации в процессе нагревания для многих ФСЦ и ФФЦ наблюдается инконгруэнтное плавление[2] (301–360 и 553 °С соответственно). При разложении фторофосфатогафнатов (493–600 °С) расплав не был обнаружен. Для ФО*x*Ц разложение сопровождается окислением окиси углерода (388–413 °С). Наименее термически устойчивыми показали себя ФСЦ, а наиболее термически устойчивыми — ФФГ. Удаление фтора зависит от образования промежуточных фаз. При их отсутствии и разложении с пирогидролизом происходит постепенное удаление фтора в форме HF. Наличие промежуточной фазы объясняет образование площадки на кривых ТГ, размер которой зависит от температурного интервала устойчивости фазы. Состав промежуточных

[1] При отнесении по группам низкотемпературные эффекты, относящиеся к удалению воды, не учитывали.

[2] Здесь и далее указана температура начала процесса для солей с калием.

фаз в интервалах 380–460, 236–402, 389–509 и 429–480 °С для фтороцирконатов ФЦ, ФСЦ, ФО*x*Ц и ФФЦ соответственно, он свидетельствует о диспропорционировании по всем компонентам. В пределах одного и того же вида соединений конечные продукты нагревания при (~1000 °С) содержат либо одно и то же соединение, либо одинаковые смеси, содержащие один и тот же состав по компонентам, при изменении их количественного соотношения. ФО*x*Zr с калием при ~1000 °С образуют смесь ZrO_2 и KF, а выше этой температуры остается лишь двуокись. Данных для продуктов нагревания фтороксалатов гафния и титана не найдено, а для ФФГ мало. Однако по аналогии с циркониевыми соединениями для тех и других можно ожидать образования двуокисей, вероятно, с примесями сульфатов или фосфатометаллатов калия в зависимости от лиганда в исходном соединении, причем для титана — это основные соли, а для циркония и гафния — средние.

Индивидуальность соединений подтверждена методами кристаллооптического и рентгенофазового анализов. Определен их состав методами элементного анализа и термогравиметрии. Установлены кристаллографические характеристики некоторых сульфатных и фторосульфатных соединений циркония [2, 3]. Для фтористых и сульфатных соединений с кристаллами благоприятного размера решена структура методом рентгеноструктурного анализа (РСтА). Фосфатные соединения образуют одномерные наночастицы [4], размер которых затрудняет установление структуры методами РСтА. Для соединений, структура которых не определена, установлены химические связи ИК-спектроскопией [8], протонным магнитным резонансом [9] и частично ЯМР [10].

Найдено, что некоторые комплексные соединения циркония и гафния с калием обладают значительной рентгенолюминесценцией (РЛ) в ультрафиолетовой области (рис. 1, 2) [11]. Интенсивность РЛ зачастую превышает интенсивность стандартного люминофора CaF_2 в 2–3 раза. В то же время для таких же соединений с титаном РЛ не обнаружена.

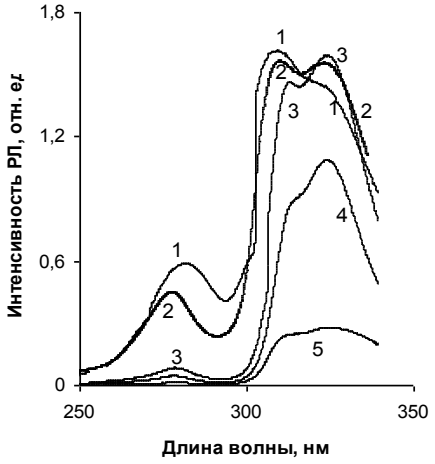


Рис. 1. Спектры РЛ K_2ZrF_6 с Ce (III). Добавка Ce^{+3}, ppm:
1 — 1; *2* — *10*; *3* — 50; *4* — 150; *5* — 200

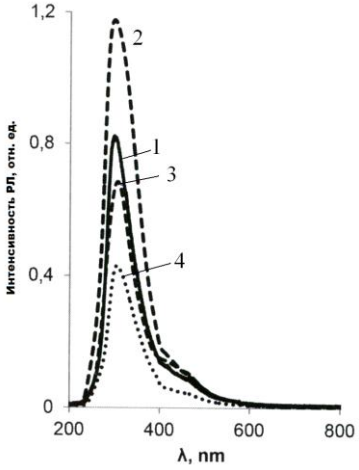


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции $KZrF_3C_2O_4 \cdot 3H_2O$. Температура предварительного нагревания, °С:
1 — 20 (без нагрева); *2* — 100; *3* — 200; *4* — 500

Волокнистый гексатитанат калия используется в качестве наполнителей, электроизоляционных материалов, катализаторов, армирования бетонов, специальной техники [12] , Фторосульфат $K_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$ является антипиреном для обработки шерсти [13], а некоторые ФМе, ФСМе, ФО*x*Ме, ФФМе калия могут служить люминофорами [11]. Фосфато- и фторофосфаты — прекурсоры для получения специальной керамики, ионообменников, катализаторов и сорбентов. Возможно, они обладают интересными электрофизическими свойствами [4].

Литература

1. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. 112 с.
2. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана: сульфаты и их растворы. Л.: Наука, 1980. 175 с.
3. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
4. Годнева М. М. Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред. Апатиты:. КНЦ РАН, 2015. 222 с.
5. Фазообразование в системах $MeO(NO_3)_2$–$H_2C_2O_4$–KF–H_2O при 20 °С / М. М. Годнева и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т.60, № 3. С. 397–404.
6. Трунов В. К., Ефремов В. А., Цхелышвили Н. Б. Сравнительный анализ строения дигидратов гидрооксалатов калия, рубидия и цезия // Журн. структурн. химии. 1990. Т. 31, № 5. С. 19–24.
7. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: МГУ,1960. 632 с.

8. Годнева М. М., Залкинд О. А., Беляевский А. Т. Исследование строения фторофосфатоцирконатов (гафнатов) щелочных металлов методами ИК-спектроскопии и кристалломорфологии // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54, № 4. С. 651–656.
9. О состоянии воды в сульфатоцирконатах калия / М. М. Годнева и др. // Координационная химия. 1990. Т. 16, № 8. С. 1053–1056.
10. Слободюк А. Б., Кавун В. Я., Годнева М. М. Особенности строения кислых фторофосфатоцирконатов (гафнатов) по данным ЯМР ^{19}F, ^{31}P, ^{1}H // Журн. структурн. химии. 2016. Т. 57, № 2. С. 372–377.
11. Годнева М. М., Борозновская Н. Н. Люминесценция потенциальных рентгенолюминофоров на основе фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 32–39.
12. Пат. 2008261 Рос. Федерация, МКИ^{5} C 01 G 23.00. Способ получения волокнистого гексатитаната калия / Годнева М. М, Попова Р. А., Мотов Д. Л., Охрименко Р. Ф.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 5015854/26; заявл. 05.12.1991; опубл. 28.02.1994, Бюл. № 4.
13. Применение фтористых соединений циркония как антипиренов шерстяных материалов / М. М. Годнева и др. // Химия и металлургия редких и цветных металлов. Апатиты: КФАН СССР, 1988. С. 43–46.

Сведения об авторах

Годнева Мария Моисеевна
кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
motov@chemy.kolasc.net.ru
Борозновская Нина Николаевна
кандидат геолого-минералогических наук, Томский государственный университет, г. Томск, Россия
Boroznovskaya@mail.ru

Godneva Mariya Moiseevna
PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
motov@chemy.kolasc.net.ru
Boroznovskaya Nina Nikolaevna
PhD (Geology and Mineralogy), Tomsk State University, Tomsk, Russia
Boroznovskaya@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.584-588
УДК 538.911, 548.4

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ

Е. В. Горелик, Т. А. Екимова

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Приводятся результаты уточнения структурных характеристик четырех образцов ниобата лития, легированных магнием. Проверено предположение о модели литиевых вакансий и модели ниобиевых вакансий. Показано, что данные модели не описывают реальную дефектную структуру.

Ключевые слова:

метод Ритвельда, дефектная структура, ниобаты лития.

THE DEFECT STRUCTURE OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH MAGNESIUM STUDIED BY X-RAY DIFFRACTION

E. V. Gorelik, T. A. Ekimova

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The article considers the results of structure refinement for four samples of lithium niobate doped with magnesium by Rietveld method. The assumption about the model of lithium vacancies and the model of niobium vacancies, has been verified. It has been shown that these models do not describe the real defect structure.

***Keywords*:**

Rietveld's method, real defect structure, lithium niobate.

Согласно литературным источникам [1, 2] кристаллы ниобата лития, легированные магнием, обладают высокой стойкостью к оптическому повреждению. Они могут быть использованы в планарной технологии при производстве оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах. В работе [3] проведено сравнительное исследование однородности кристаллов $LiNbO_3$(Mg) (≥ 5 мол. % Mg), выращенных из шихты, синтезированной с использованием Nb_2O_5(Mg), полученного путем гомогенного легирования магнием реэкстракта на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5, и кристаллов $LiNbO_3$(Mg), выращенных при прямом добавлении MgO в шихту. Исследования макро- и микроструктур с помощью оптической микроскопии показали существенно меньший уровень дефектности гомогенно легированных кристаллов $LiNbO_3$(Mg) по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$(Mg), полученными прямым легированием шихты. Исследование спектров КРС подтвердило более высокую степень структурного совершенства гомогенно легированных кристаллов.

Для структурных исследований образцы были предоставлены Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра Российской академии наук (КНЦ РАН). В табл. 1 приведена информация об образцах: номер образца, способ введения примесей, количество легирующей примеси в весовых или мольных процентах.

Таблица 1

Данные образцов ниобата лития, легированных магнием

Способ введения примеси	№ пробы	Mg, вес. %
Прямое легирование MgO	1	0,84
	2	0,85
Лигатура, полученная методом твердофазного синтеза	3	0,86
	4	0,86
$LiNbO_3$: Mg, шихта. Примесь введена на стадии экстракции Nb_2O_5	5	0,85
	6	0,84
Способ введения примеси	№ пробы	Концентрация магния в расплаве, мол. %
Гомогенное легирование с включениями органических веществ [MgO]	7	5,38
Гомогенное легирование без включений органических веществ [MgO]	8	4,74

Рентгенографирование образцов проводились на установке «ДРОН–6» в CuKα-излучении. Начальный угол регистрации кривой рассеяния $2\theta_{min}$ = 10 °, конечный $2\theta_{max}$ = 143 °. В областях отражений рентгенограммы регистрировались с шагом 0,02 °, в областях фона — 0,2 °. Время экспозиции в каждой точке составляло 10 с.

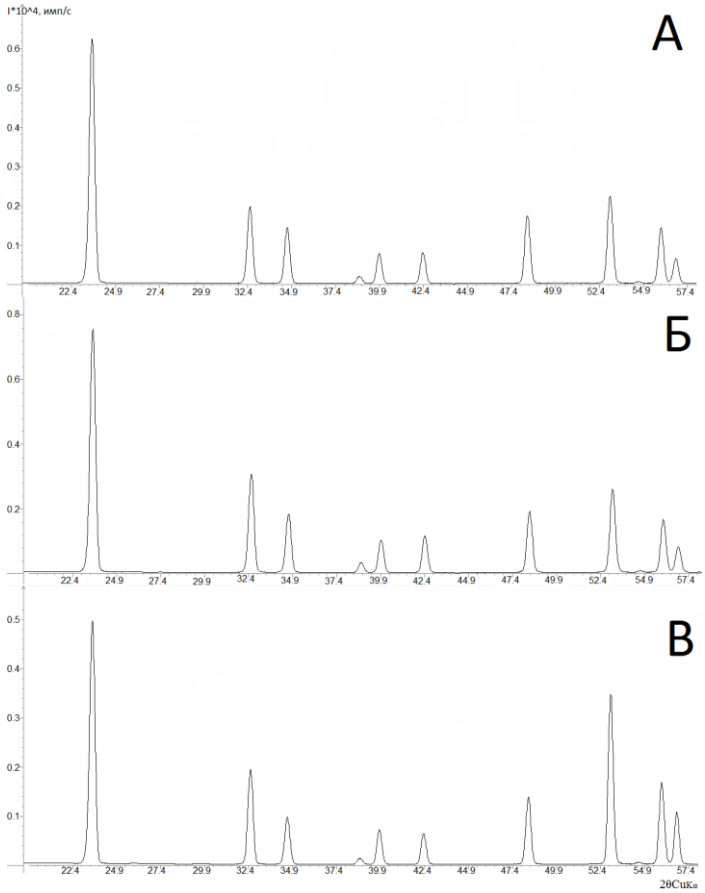
На рисунке представлены фрагменты рентгенограмм образцов 1, 3 и 5. Образцы отличаются друг от друга разным способом введения примеси. Из рисунка видно, что качественно рентгенограммы подобны, однако на рентгенограммах разных образцов изменяется интенсивность дифракционных максимумов.

Предварительная обработка рентгенограмм и качественный фазовый анализ проводились при помощи программного комплекса PDWin [4, 5]. Было показано, что все предоставленные для исследования образцы относятся к фазе $LiNbO_3$. При этом на рентгенограммах всех образцов в области углов от 10–18 ° наблюдались 1–2 линии, относящихся к другой фазе. Так как интенсивность этих линий очень мала (менее 5 %), а остальные линии на рентгенограммах определены как принадлежащие фазе ниобата лития, то идентифицировать вторую фазу не удалось. Наличие линий второй фазы не влияло на дальнейшую расшифровку структуры, поэтому они были исключены из расчетов.

Уточнение структурных характеристик ниобата лития методом Ритвельда в предположении различных моделей дефектной структуры проводилось в программе MRIA (Multifase RIetveld Analysis) [6], предназначенной для анализа монокристаллических и порошковых дифракционных данных, полученных на рентгеновском или нейтроном излучении. Уточнение проводилось в два этапа. На первом этапе уточнялись профильные параметры (коэффициенты полинома фона, параметры профильной функции, периоды элементарной ячейки и параметры текстуры). На втором этапе уточнялись структурные параметры: координаты атомов, параметры тепловых колебаний атомов, коэффициенты заполнения (заселенность) позиций.

Особенностями программного комплекса MRIA является использование FPD-разложения рентгенограмм, т. е. разложение рентгенограммы на сумму интегральных интенсивностей. Отличие FPD-разложения от метода Ритвельда в том, что структурные факторы не рассчитываются из значения координат, а сами являются уточняемыми параметрами. Такой подход позволяет получить наименьшие факторы недостоверности, к которым нужно стремиться при уточнении методом Ритвельда. Для проведения FPD-разложения не требуется знание координат атомов в элементарной ячейке и тепловых параметров, достаточно знать пространственную группу симметрии и периоды элементарной ячейки. В результате получается набор значений структурных факторов, такой же как и при исследовании монокристаллов. В процессе FPD-разложения уточняются: периоды элементарной ячейки, сдвиг нуля счётчика (*Z*), смещение образца с оси гониометра (*D*), *U*, *V*, *W* — параметры

ширины профильной функции. Факторы недостоверности, полученные на данном этапе, являются минимально возможными для исследуемых образцов. В табл. 2 представлены результаты FPD-разложения рентгенограмм ниобата лития, легированных магнием.



Фрагменты рентгенограмм образцов ниобата лития, легированных магнием:
А — образец № 1; *Б* — образец № 3; *В* — образец № 5

Таблица 2

Результаты уточнения профильных параметров

	№ исследуемого образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
a, Å	5,1512	5,1502	5,1481	5,1506	5,1491	5,1494	5,1494	5,1494
c, Å	13,8698	13,8677	13,8592	13,8673	13,8625	13,8653	13,8640	13,8645
U	0,1416	0,1500	0,1710	0,1572	0,0239	0,1552	0,1717	0,1716
V	-0,1072	-0,0998	-0,1264	-0,1293	-0,0363	-0,1107	-0,1361	-0,1544
W	0,1391	0,1319	0,1444	0,1454	0,1240	0,1379	0,1448	0,1563
Z, °	-0,0941	-0,0040	-0,1519	-0,0428	-0,0533	-0,0390	-0,0341	-0,0110
D, °	-0,0308	0,0005	0,0070	-0,0646	-0,0836	-0,0554	-0,0433	-0,0211
R_w, %	12,05	12,04	11,14	13,75	16,15	11,44	10,88	14,78
R_p, %	7,72	8,25	7,27	9,10	11,75	7,76	7,65	10,11

При анализе точечных дефектов структуры ниобата лития с разным отношением Li / Nb важную роль играют модели вакансий, которые позволяют исследовать структурный беспорядок в кристалле ниобата лития. По литературным данным [7] известно 8 моделей описания дефектов в конгруэнтном кристалле.

Первая модель — модель литиевых вакансий Лернера, согласно которой дефицит Li_2O сопровождается частичным замещение ионов лития ионами ниобия с образованием литиевых вакансий. При этом на один катион Nb^{5+} приходится 4 литиевых вакансии. Химическая формула данной модели записывается в виде:

$$\left[\mathrm{Li}_{1-5x}\mathrm{Nb}_x \otimes_{1-4x}\right]\mathrm{NbO}_3, \qquad (1)$$

где $\otimes$ — кислородные вакансии.

Вторая модель — модель ниобиевых вакансий Абрамса и Марша. Ниобиевые вакансии появляются, чтобы скомпенсировать избыток ниобия на местах лития. На заряд пяти ионов ниобия на позициях лития приходится 4 вакансии ниобия. Для этого случая химическая формула примет вид:

$$\left[\mathrm{Li}_{1-5x}\mathrm{Nb}_{5x}\right]\left[\mathrm{Nb}_{1-4x}\otimes_{4x}\right]\mathrm{O}_3. \quad (2)$$

Третья модель — модель заполнения пустых октаэдров. В данной модели часть или весь избыток ниобия внедряется в номинально пустой октаэдр.

Четвертая модель — модель замещения. В данном случае происходит замещение ионов Nb^{5+} в позициях Li. Химическая формула для таких структур:

$$\left[\mathrm{Li}_{0,91}\mathrm{Nb}_{0,05}\right]\left[\otimes\right]\left[\mathrm{Nb}_{0,96}\mathrm{Li}_{0,04}\right]\mathrm{O}_3. \quad (3)$$

Пятая модель — сплит-модель по ниобию, которая сочетает в себе модели литиевых и ниобиевых вакансий с произвольным расположением избыточных катионов ниобия в позициях лития и соседних пустых октаэдрах. В зависимости от стехиометрии предложены 2 теоретические сплит-модели по ниобию:

$$\left[\mathrm{Li}_{1-10x}\mathrm{Nb}_{5x}\right]\left[\mathrm{Nb}_{5x}\right]\left[\mathrm{Nb}_{1-8x}\right]\mathrm{O}_3, \quad (4)$$

где $x = 0{,}0059$, и:

$$\left[\mathrm{Li}_{1-5x}\mathrm{Nb}_{4x}\right]\left[\mathrm{Nb}_{x}\right]\left[\mathrm{Nb}_{1-4x}\right]\mathrm{O}_3, \quad (5)$$

где $x = 0{,}010$.

При данной модели расстояние между катионами ниобия очень малое, примерно 2,31 Å.

Шестая и седьмая модели — сплит-модели по литию. На данный момент известны две сплит-модели по литию:

$$\left[\mathrm{Li}_{0,8}\mathrm{Nb}_{0,023}\right]\left[\mathrm{Li}_{0,15}\right]\left[\mathrm{Nb}_{0,991}\right]\mathrm{O}_3, \quad (6)$$

$$\left[\mathrm{Li}_{0,925}\right]\left[\mathrm{Li}_{0,925}\right]\left[\mathrm{Li}_{0,022}\mathrm{Nb}_{0,015}\right]\left[\mathrm{Nb}_{0,995}\right]\mathrm{O}_3. \quad (7)$$

Данные, полученные рентгеноструктурным анализом, подтверждали первую литиевую сплит-модель, по которой избыток ниобия становился в литиевые позиции. Но нейтронная дифракция опровергала данную модель. Нейтронная дифракция подтверждала вторую сплит-модель, по которой избыток ниобия внедряется в вакантный октаэдр. Но данные рентгеноструктурного анализа не подтверждали данную модель.

Восьмая модель — сплит-модель по литию и ниобию:

$$\left[\mathrm{Li}_{0,95}\mathrm{Nb}_{0,010}\right]\left[\mathrm{Nb}_{0,004}\right]\left[\mathrm{Nb}_{0,992}\right]\mathrm{O}_3. \quad (8)$$

Данная модель представляет собой общую модель катионного замещения, по которой незначительное число катионов лития расположено в вакантных октаэдрах идеальной структуры [7].

В данной работе было проверено предположение о 2 моделях описания дефектов: магний внедряется в позиции лития (модель 1) и магний и ниобий внедряются в позиции лития (модель 2) для всех исследуемых образцов. Наиболее низкие факторы недостоверности были получены для образцов 1–4. Результаты утончения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты уточнения структурных параметров образцов ниобата лития, легированных магнием

	Ут. пар.	Лит. данные	Образец №1		Образец №2		Образец №3		Образец №4	
			Мод. 1	Мод. 2	Мод. 1	Мод. 2	Мод. 1	Мод. 2	Мод. 1	Мод. 2
	a, Å	5,1466	5,1478	5,1513	5,1507	5,1463	5,1468	5,1485	5,1506	5,1506
	c, Å	13,8505	13,8609	13,8704	13,8686	13,8563	13,8543	13,8600	13,8675	13,8673
	U		0,1437	0,118	0,1171	0,1705	0,1825	0,1644	0,1335	0,1273
	V		-0,0826	-0,0683	-0,058	-0,1077	-0,1201	-0,1086	-0,085	-0,0725
	W		0,1309	0,1303	0,1234	0,1326	0,1405	0,1395	0,135	0,1322
	Z (0)		-0,102	-0,0949	-0,0009	-0,0048	-0,0033	-0,0098	-0,0423	-0,0426
	z		0	0	0	0	0	0	0	0
Nb1	*G*		1	1	1	1	1	1	1	1
	z	0,28		0,2791		0,3008		0,2817		0,3313
Nb2	*G*			0,0216		0,0099		0,0182		0,0313
	z	0,28	0,3363	0,3633	0,381	0,225	0,3547	0,3622	0,3206	0,4318
Mg	*G*		0,1373	0,0547	0,04	0,0129	0,0439	0,0562	0,03	0,0888
	x	0,0540	0,0533	0,0533	0,0635	0,0659	0,0452	0,0449	0,057	0,0552
	y	0,3450	0,3417	0,3463	0,3381	0,3379	0,3418	0,3415	0,344	0,3466
O	*z*	0,0650	0,0933	0,0816	0,0789	0,0798	0,0739	0,0748	0,0719	0,0756
	z	0,28	0,2999	0,2959	0,2845	0,3024	0,2837	0,2861	0,311	0,2948
Li	*G*		0,9835	0,9837	0,9326	0,8389	0,8838	0,8841	0,7236	0,7155
	R_p, %		13,67	13,86	13,12	14,56	10,30	10,11	15,41	15,71
	R_w, %		18,53	18,57	18,14	19,13	14,78	14,23	20,78	21

В таблице 3 положение Nb1 соответствует кристаллографическому положению Nb в структуре $LiNbO_3$, а положение Nb2 — ниобию в положении лития.

Из анализа табл. 3 следует, что во всех случаях в процессе уточнения координат атомов и заселенностей атомных позиций положение магния сильно отличается от кристаллографического положения. Кроме того, заселенности позиций магния значительно выше значений, определенных условиями синтеза. Следовательно, несмотря на достаточно низкие факторы недостоверности, полученные в результате уточнения, модель литиевых вакансий и модель ниобиевых вакансий не описывают реальную дефектную структуру образцов.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Rosenman G., Skliar A., Arie A. Ferroelectric domain engineering for quasi_phase_matched nonlinear optical devices // Ferroelectr. Rev. 1999. Vol. l. P. 263–326.
3. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $LiNbO_3$(Mg), выращенных из шихты различного генезиса / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 6. С. 1–6.
4. Программа «Предварительная обработка». Инструкция пользователя / НПО «Буревестник». СПб., 2007. 16 с.
5. Программа «Качественный анализ». Инструкция пользователя / НПО «Буревестник». СПб., 2005. 10 с.
6. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRIA — a program for full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 447–451.
7. Крук А. А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. канд. физ.-мат. наук.

Сведения об авторах

Горелик Елена Владимировна
студент, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
elena-2807@mail.ru
Екимова Татьяна Анатольевна
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
dery77@mail.ru

Gorelik Elena Vladimirovna
Student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
elena-2807@mail.ru
Ekimova Tatiana Anatol'evna
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
dery77@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.588-593
УДК 661.846.92

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО СЖИГАНИЯ НА СВОЙСТВА ВАРИСТОРНЫХ ПОРОШКОВ И ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ КЕРАМИК

О. Г. Громов, Е. Л. Тихомирова, Ю. А. Савельев, А. Т. Беляевский

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Проведены исследования по синтезу варисторных порошков методом микроволнового сжигания. Получены варисторные порошки с высокой удельной поверхностью 48,1–54,7 $м^2/г$ и перспективная высоковольтная керамика с напряжением пробоя 4,1 кВ/мм, коэффициентом нелинейности 46 и плотностью тока утечки 0,4 $мкА/см^2$.

Ключевые слова:

варисторные порошки, микроволновое сжигание, ZnO-керамика, варисторные свойства.

INFLUENCE OF MICROWAVE BURNING ON THE PROPERTIES OF VARISTOR POWDERS AND HIGH-VOLTAGE CERAMICS

O. G. Gromov, E. L. Tikhomirova, Yu. A. Saveliev, A. T. Belyaevsky

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The studies on synthesis of varistor powders by microwave burning, have been carried out. Varistor powders with a high specific surface area of 48,1–54,7 m^2/g and perspective high-voltage ceramics with breakdown voltage of 4,1 kV/mm, nonlinearity coefficient of 46, and leakage current density of 0,4 $\mu A/cm^2$ are obtained.

Keywords:

varistor powders, microwave burning, ZnO-ceramics, varistor properties.

Для высоковольтных линий электропередач, а также для миниатюрных электронных устройств необходимы высоковольтные варисторы на основе варисторной ZnO-керамики с напряжением пробоя 2,5–3 кВ/мм [1, 2]. Исходным материалом для получения такой керамики является оксид цинка ZnO, легированный примесями висмута, сурьмы, кобальта и других элементов.

Согласно модели барьера Шоттки напряжение пробоя можно повысить путем резкого уменьшения размера частиц варисторной керамики, что можно достигнуть при использовании наноразмерных порошков оксидов цинка и легирующих элементов [3]. Имеются сведения по разработке способов синтеза варисторных порошков (смеси оксидов цинка и легирующих элементов): твердофазный с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы [4], метод дефлегмации [5], золь-гель метод [6].

В настоящее время возрастающее внимание уделяется синтезу наноразмерных варисторных порошков методом сжигания [7, 8]. При этом образование оксидов является результатом самораспространяющейся экзотермической восстановительно-окислительной реакции между нитратами цинка, легирующими элементами (окислителями) и топливом (восстановителем). Преимуществами реакции сжигания являются простота процесса и быстрота реакции. В работе [7] этим методом с применением в качестве топлива сахарозы и прокалкой продукта сжигания при 750 °С синтезированы варисторные порошки с размером частиц от 15 до 250 нм. Холодным прессованием синтезированного порошка в таблетки и спеканием их при 925 °С в течение 4 ч получена керамика состава, мас. %: ZnO 88,0, Bi_2O_3 5,0, Sb_2O_3 3,5, Co_3O_4 1,5, Cr_2O_3 1,0, MnO_2 1,0, с U_b = 0,89 кВ/мм, α = 112, $I_{ут.}$ = 1,7 мкА/см^2, относительной плотностью 97 %. В работе [8] аналогичным способом получена керамика при температуре спекания 975 °С с изотермической выдержкой 2 ч состава, мас. %: ZnO 90, Bi_2O_3 2,76, Sb_2O_3 1,92, Al_2O_3 3,32, Co_3O_4 2,0, с U_b = 4,5 кВ/мм, α = 50, $I_{ут.}$ = 1,1 мкА/см^2, относительной плотностью 96,1 %. При этом варисторные порошки синтезировали путем нагрева исходных веществ (нитраты цинка, висмута, алюминия, кобальта, раствор оксида сурьмы в винной кислоте, сахар) во фторопластовом стакане в предварительно нагретом до 200°С сушильном шкафе в течение 50 мин с последующими измельчением в агатовой ступке и прокалкой продукта сжигания в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 1 ч.

Для ускорения процесса сжигания при получении нанокристаллических порошков ZnO в работе [9] использован микроволновый процесс нагревания водного раствора, содержащего стехиометрические количества нитрата цинка и топлива. В этом случае происходит объемный нагрев, формируемый многочисленными точками воспламенения по всему объему раствора, в результате чего образуется однородный продукт. По сравнению с другими методами это метод — простой, быстрый, одноступенчатый и недорогой. Сведения по использованию данного метода для синтеза варисторных порошков отсутствуют.

Целью данной работы является исследование влияния процесса микроволнового сжигания на свойства варисторных порошков и высоковольтных керамик на их основе.

Экспериментальная часть

Образцы высоковольтной варисторной ZnO-керамики получали в системе ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Al_2O_3–Co_3O_4 с содержанием ZnO 90 мас. % (К–90) и 70 мас. % (К–70) при массовом соотношении оксидных добавок Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : Al_2O_3 : Co_3O_4 = 1,0 : 0,7 : 1,2 : 0,72,

Синтез варисторных порошков. В качестве исходных материалов использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Bi(NO_3)_3 5H_2O$, $A1(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, раствор Sb_2O_3 в винной кислоте, коммерческий сахар. Нитраты цинка, висмута, алюминия, кобальта в стехиометрических количествах и топливо (сахар) растворяли в дистиллированной воде в стеклянном однолитровом стакане на магнитной мешалке при температуре 60 ºС. Количество исходных веществ вычисляли из расчета получения 5 или 10 г конечного продукта, объем воды для растворения составлял 1 мл на получение 1 г варисторного порошка. Расход сахара равен 2,25, 2,5, 3,0 г на 5 г продукта и 4,5 г на 10 г продукта. В полученный прозрачный раствор добавляли стехиометрическое количество раствора оксида сурьмы в винной кислоте и обрабатывали его в бытовой микроволновой печи (Samsung M 1920NR, microwave 1000W) при заданной мощности. При этом раствор обезвоживался, кипел, вспенивался и воспламенялся. Пламя сохранялось в течение примерно 1 мин, а процесс сжигания протекал за 3–3,5 мин. В результате образуется объемистый, пенообразный продукт, который занимает половину (5 г конечного продукта) или весь (10 г конечного продукта) объем стакана. В ходе разработки условий синтеза порошка меняли мощность микроволновой печи и расход сахара, процесс сгорания проводили в одну и две ступени. При двухступенчатом процессе после вспенивания раствора микроволновую печь выключали, делали выдержку до полного удаления из печи выделившегося NO_2, после чего вновь включали микроволновую печь на 3 мин. С целью удаления примеси углерода продукт сжигания измельчали в агатовой ступке и прокаливали в муфельной печи при температуре 700 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Получение керамики. 1 г синтезированного варисторного порошка прессовали на гидравлическом прессе с усилием 6 т в таблетку диаметром 20 мм. Спекание таблетки осуществляли в одну ступень при 975 °С с изотермической выдержкой 3, 4, 5 ч со скоростью нагрева 5,5°С/мин и скоростью охлаждения 2°С/мин до 700 °С с последующим охлаждением вместе с печью.

Аппаратурные методы физико-химического анализа. Удельную поверхность $S_{уд.}$ варисторных порошков определяли методом термической десорбции азота на лабораторном электронном измерителе удельной поверхности и пористости “Flow Sorb II 2300”. ИК-спектр порошка регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “Scimitar FTS 2000” в KBr (400–4000 $см^{-1}$). Дифференциально-термический анализ варисторного порошка осуществляли с помощью синхронного термического анализатора “NETZSCH STA 409 PC/PG” в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 $град \cdot мин^{-1}$ в корундовом тигле в атмосфере аргона. Морфологию частиц порошка и керамики характеризовали методами сканирующий электронной микроскопии (СЭМ) — электронный микроскоп “LEO-420”. Варисторные свойства керамик определяли на нестандартной измерительной установке. Коэффициент нелинейности α рассчитывали по формуле: $\alpha = 0{,}18(\lg V_2/V_1)^{-1}$, где V_1 — напряжение на таблетке при плотности тока 1 $мА/см^2$; V_2 — напряжение на таблетке при плотности тока 1,5 $мА/см^2$. Напряжение пробоя U_b (кВ/мм) вычисляли путем деления V_1 на толщину таблетки h (мм). Плотность тока утечки $I_{ут.}$ ($мкА/см^2$) определяли при напряжении на таблетке $V = 0{,}75U_b$.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены полученные экспериментальные данные.

Свойства полученных варисторных порошков и керамик

№п/п	Мощность, Вт / сахар, г	Теоретический вес порошка, г	Практический вес порошка, г	Содержание углерода, мас. %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Время спекания, ч	Ub, кВ/мм	α	Iут., $мкА/см^2$
Керамика К–90									
1	450/2,5	5	4,68	0,06	33,1	3	4,3	35	5,0
2	450/2,5	5	4,68	0,06	33,1	4	3,7	47	6,0
3	300/3	5	4,56	0,10	38,3	3	3,7	38	8,0
4	300/3, 2 ступени	5	4,62	0,09	42,2	5	4,2	36	5,0
5	300/2,5	5	4,83	0,07	36,4	5	3,9	49	3,0
6	300/2,5 + 1 мл лим. к.	5	4,71	0,075	34,8	5	4,6	44	5,0
7	300/2,5, 2 ступени	5	4,57	0,065	44,1	5	4,2	36	4,0
8	300/2,25, 2 ступени	5	4,69	0,06	44,5	5	4,3	34	4,0
Керамика К–70									
9	450/2,25, 2 тупени	5	5,07	0,03	44,7	5	4,1	45	0,5
10	450/2,25, 2 ступени	10	10,12	0,05	46,3	5	3,9	57	1,0
11	300/4,5, 2 тупени	10	10,14	0,04	37,6	5	4,1	46	0,4
12	300/4,5 +1 HNO_3, 2 тупени	10	9,89	0,04	40,8	5	5,0	42	0,7

Варисторный порошок К–90. В ходе разработки условий синтеза порошка меняли мощность микроволновой печи и расход сахара, процесс сгорания проводили в одну и две ступени. При двухступенчатом процессе после вспенивания раствора микроволновую печь выключали, делали выдержку до полного удаления из печи выделившегося NO_2, после чего вновь включали микроволновую печь на 3 мин. Установлено, что при мощности микроволновой печи 450 Вт имеет место частичное спекание частиц порошка со значительным уменьшением удельной поверхности. Применение двухступенчатого процесса и уменьшение расхода сахара повышает $S_{уд.}$. Вес порошка после прокалки при 700 °С меньше теоретического на 3,4–8,8 %. Это объясняется тем, что в данном случае образующийся пенообразный продукт сильно прилипает к поверхности в нижней части стакана и трудно счищается. Содержание остаточного углерода в порошке находится в интервале 0,06–0,10 мас. %, хотя в продукте сжигания содержание углерода составляет 7 мас. %. Удельная поверхность порошка составляет 33,1–44,5 $м^2/г$.

Варисторная керамика К–90. Керамика имеет хорошее напряжение пробоя (3,7-4,6 кВ/мм), удовлетворительный коэффициент нелинейности (35–49), но повышенное значение плотности тока утечки (3–8 мкА/см^2). Установлено, что применение двухступенчатого процесса, уменьшение расхода сахара и времени спекания приводит к повышению напряжения пробоя, снижению коэффициента нелинейности и плотности тока утечки. Добавка в исходную смесь 1 мл лимонной кислоты повышает напряжение пробоя и снижает коэффициент нелинейности.

Варисторный порошок К–70. Синтез проводили в две ступени с расходом сахара 2,25 г на 5 г продукта и 4,5 г на 10 г продукта. Удельная поверхность порошка равна 37,6–44,7 м^2/г. Высокое значение $S_{уд.}$ объясняется тем, что по данным СЭМ (рис. 1) частицы порошка размером 5–100 мк являются весьма пористыми. Вес образцов варисторного порошка больше теоретического значения на 1,1–1,4 %. На ИК-спектре порошка (рис. 2) кроме интенсивной полосы поглощения оксида цинка (418 см$^{-1}$) и сильной полосы поглощения оксида сурьмы (678 см$^{-1}$) имеются слабые полосы поглощения, относящиеся к H_2O (1630 и 3442 см$^{-1}$) и CO_3^{2-} (1400 и 1516 см$^{-1}$). Присутствие примеси воды и карбонатного иона свидетельствует о процессе поглощения варисторным порошком воды и CO_2 из воздуха. Дифференциально-термический анализ (рис. 3) показал, что при нагреве до 1000 °С порошок теряет 2,52 мас. %, что превышает избыточный вес порошка. Содержание остаточного углерода в порошке находится в интервале 0,03–0,06 мас. %, хотя в продукте сжигания содержание углерода составляет 11 мас. %. Этот порошок по сравнению с порошком К–90 содержит меньшее количество остаточного углерода и превосходит его по удельной поверхности.

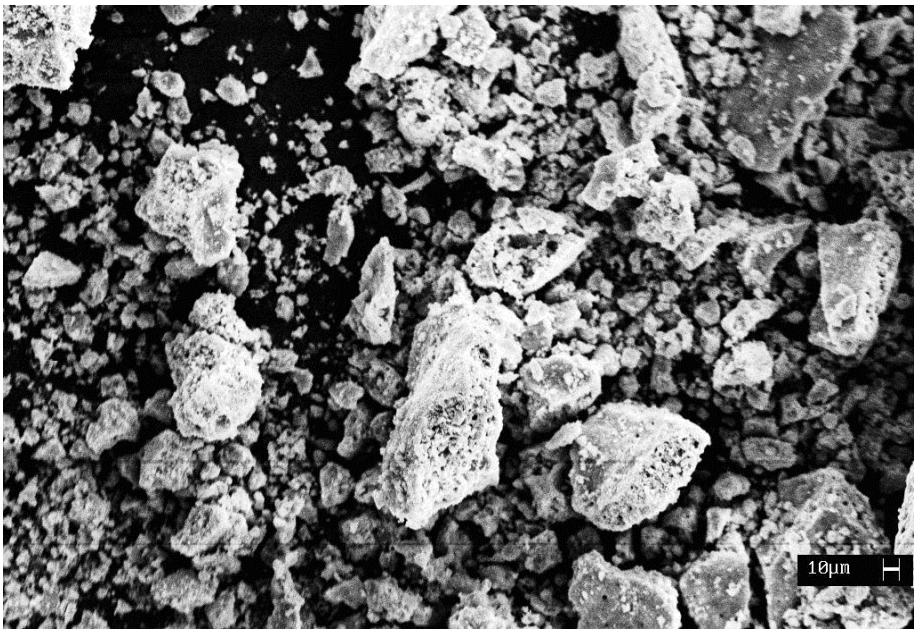


Рис. 1. СЭМ-изображение варисторного порошка К–70

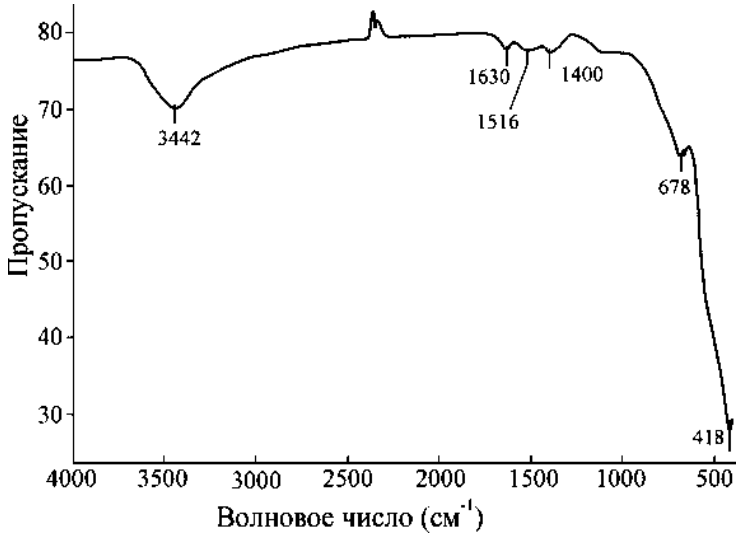


Рис. 2. ИК-спектр варисторного порошка К–70

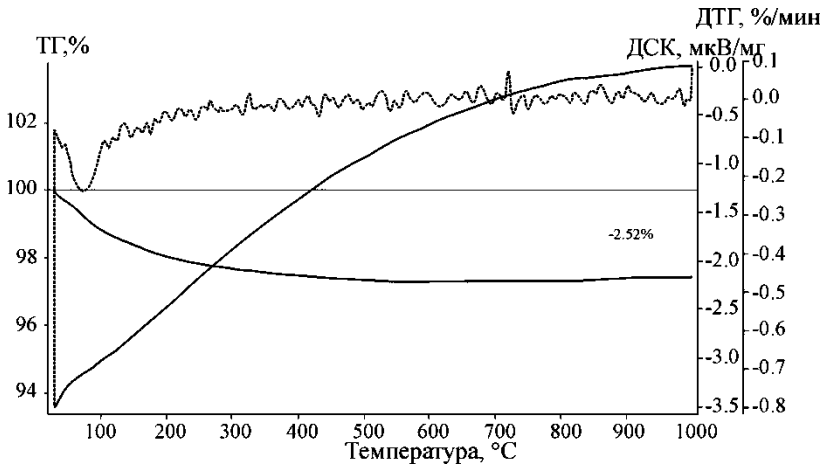


Рис. 3. Кривые термического анализа варисторного порошка К–70

Варисторная керамика К–70. Керамика имеет напряжение пробоя, равное 3,9–4,1 кВ/мм, хороший коэффициент нелинейности (45–57) и низкое значение плотности тока утечки (0,4–1 мкА/см^2). При добавке в раствор исходных веществ 1 мл 70 %-й HNO_3 напряжение пробоя повышается до 5,0 кВ/мм, коэффициент нелинейности снижается до 42, а плотность тока утечки увеличивается до 0,7 мкА/см^2. По данным СЭМ (рис. 4) плотно упакованная структура керамики сформирована частицами размером 0,5–2 мкм. Эта керамика по сравнению с керамикой К–90 имеет практически равное напряжение пробоя, повышенное значение коэффициента нелинейности и, самое главное, низкую плотность тока утечки.

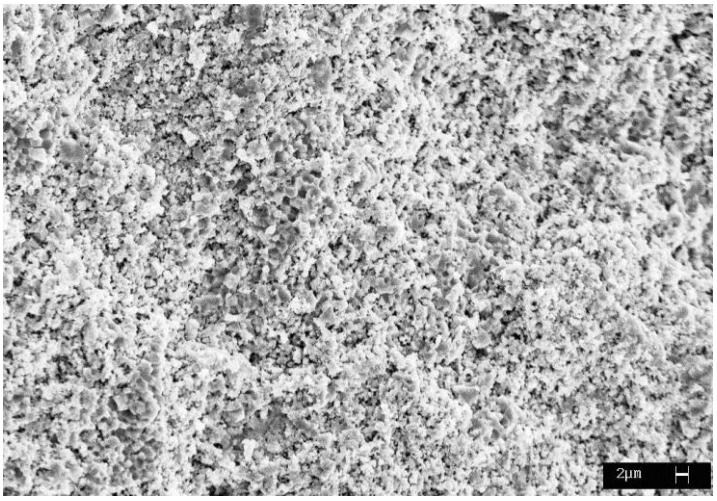


Рис. 4. СЭМ-изображение скола керамики К–70

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что с использованием микроволнового сжигания водного раствора исходных веществ синтезированы варисторные порошки, из которых методом спекания получены образцы высоковольтной керамики. Найдены оптимальные условия синтеза керамического порошка: расход сахара 0,45 г на 1 г конечного продукта, мощность микроволновой печи 300 Вт, использование двухступенчатого процесса термообработки. Наиболее перспективной является керамика состава, мас. %: ZnO 70, Bi_2O_3 8,29, Sb_2O_3 5,80, Al_2O_3 9,95, Co_3O_4 5,96, с напряжение пробоя U_b = 4,1 кВ/мм, коэффициентом нелинейности α = 46 и плотностью тока утечки $I_{ут.}$ = 0,4 мкА/см^2. При этом спекание таблеток осуществлялась при температуре 975 °С с изотермической выдержкой 5 ч.

Литература

1. Pillai P. C., Kelly J. M., McCormackad D. E., Rameshc R. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 3926.
2. Громов О. Г., Савельев Ю. А., Тихомирова Е. Л. и др. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 5. С. 572. = Gromov O. G., Savel'ev Yu. A., Tikhomirova E. L. et al. //Inorganic Materials. 2015. Vol. 51, no. 5. P. 516.
3. Cheng Lihong, Li Guorong, Zheng Liaoying et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93, no. 9. P. 2522.
4. Alamdari H. D., Boily S., Blouin M. // J. Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 343/346. P. 909.
5. Chu S. Y., Yan T. M., Chen S. L. // Ceram. Int. 2000. Vol. 26. P. 733.
6. Lauf R. J., Bond W. D. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1984. Vol. 63. P. 278.

7. Hembram K., Sivaprahasam D., Rao T. N. // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. P. 1905.
8. Громов О. Г., Савельев Ю. А., Тихомирова Е. Л. и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 5. С. 542. = Gromov O. G., Savel'ev Yu. A., Tikhomirova E. L. et al. // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, no. 5. P. 536.
9. Nehru L. C., Sanjeeviraja C. // Nano Hybrids Online. 2014-02-19 ISSN: 2234-9871. Vol. 6. P 75.

Сведения об авторах

Громов Олег Григорьевич
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
gromov_og@chemy.kolasc.net.ru
Тихомирова Елена Львовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru
Савельев Юрий Алексеевич
научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru
Беляевский Александр Трифонович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
belya_at@chemy.kolasc.net.ru

Gromov Oleg Grigorjevich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
gromov_og@chemy.kolasc.net.ru
Tikhomirova Elena Ljovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru
Savelyev Yury Alekseevich
Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru
Belyaevsky Alexander Trifonovich
Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
belya_at@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.593-598
УДК 544.023.3 : 54.055 [549.678 + 54-384]

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ СОЛЯМИ

О. Н. Дабижа[1,2], Т. П. Патеюк[1]

[1] Забайкальский институт железнодорожного транспорта, г. Чита, Россия
[2] Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

Аннотация

Рассматривается получение наноструктурных материалов механохимической активацией воздушно-сухих смесей клиноптилолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений Забайкальского края и кислых солей (гидрофосфат натрия, гидрофосфат калия и гидросульфат калия). В образцах варьировали соотношение компонентов, длительность механосинтеза и природу ионной соли. Методом инфракрасной спектроскопии исследовали адсорбционное взаимодействие ионных солей с клиноптилолитом путем анализа сдвигов и относительных интенсивностей отдельных полос поглощения.

***Ключевые слова*:**

клиноптилолит, ионная соль, механохимическая активация, структура, инфракрасная спектроскопия, относительная интенсивность полос поглощения, степень разупорядочения.

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURAL MATERIALS BASED ON CLINOPTILOLITE-CONTAINING ROCKS MODIFIED BY IONIC SALTS

O. N. Dabizha[1,2], T. P. Pateyuk[1]

[1] Transbaikal Institute of Railway Transport, Chita, Russia
[2] Transbaikal State University, Chita, Russia

Abstract

The preparation of nanostructured materials by mechanochemical activation of air-dry mixtures of clinoptilolite-containing rocks of the Kholinsk and Shivirtuy deposits of the Transbaikalian Territory and acid salts (sodium hydrogenphosphate, potassium hydrogenphosphate and potassium hydrogen sulfate), has been considered. The ratio of components, the duration of mechanosynthesis and the nature of the ionic salt varied in the samples. Infrared spectroscopy was used to study the adsorption of ionic salts on clinoptilolite by analyzing the shifts and relative intensities of individual absorption bands.

Keywords:

clinoptilolite, ionic salt, mechanochemical activation, structure, infrared spectroscopy, relative intensity of absorption bands, degree of disorder.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью разработки новых проводящих материалов для их использования в качестве твердых электролитов. Как известно [1], кислые соли щелочных металлов обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур (130–250 °С), вместе с тем хрупкостью, узким температурным диапазоном существования суперионной фазы, химической нестабильностью, растворимостью в воде и низкой механической устойчивостью. Указанные недостатки можно компенсировать с помощью гомогенного или гетерогенного допирования. Перспективной гетерогенной добавкой является природный цеолит — клиноптилолит, обладающий кристаллической структурой и уникальными свойствами, которые можно регулировать механохимической активацией (МХА) [2]. Клиноптилолит состоит из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ $[AlO_4]^{5-}$, которые соединяются друг с другом общим атомом кислорода, образуя поры размером 0,45–0,60 нм.

Ранее опубликованы работы по применению метода ИК-спектроскопии к оценке силы активных центров цеолитов [3–5], что в будущем позволит подобрать состав композиционного материала «ионная соль — клиноптилолит» с оптимальными электрофизическими свойствами.

Цель настоящей работы заключалась в получении наноструктурных материалов на основе клиноптилолитсодержащих пород и гидрофосфатов и гидросульфатов щелочных металлов, а также оценке их адсорбционного взаимодействия методом инфракрасной спектроскопии.

Образцы синтезировали МХА воздушно-сухой смеси кислой соли: Na_2HPO_4 («ЧДА»); K_2HPO_4 («ЧДА»); $KHSO_4$ («Ч») и тонкодисперсной фракции (r < 50 мкм) клиноптилолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край) при массовом соотношении (1 : 1), (1 : 2) и (1 : 3) в течение 3, 5 и 7 мин в истирателе вибрационном чашевом «ИВЧ–3». Фазовый состав исследуемых природных цеолитов приведен в ранее опубликованной работе [6]. Наименование образцов, принятое в настоящем исследовании, включает тип месторождения клиноптилолитсодержащей породы, соотношение в массовых частях соли и цеолита, длительность МХА в минутах. Например, NaP–X (1 : 1)–3 — механокомпозит на основе природного цеолита Холинского месторождения, в котором соотношение Na_2HPO_4 : цеолит составляет 1 : 1, длительность механосинтеза — 3 мин; KS–Ш (1 : 3)–7 — механокомпозит на основе природного цеолита Шивыртуйского месторождения, в котором соотношение $KHSO_4$: цеолит составляет 1 : 3, длительность механосинтеза — 7 мин; KP–Ш (1 : 2)–5 – механокомпозит на основе природного цеолита Шивыртуйского месторождения, в котором соотношение K_2HPO_4 : цеолит составляет 1 : 2, длительность механосинтеза — 5 мин.

ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье-спектрометром “SHIMADZU FTIR–8400S” в области 4000–400 $см^{-1}$ на таблетках с KBr. Относительную интенсивность полос поглощения (п. п.) рассчитывали, измеряя длину п. п. по отношению к длине п. п. самой высокой интенсивности.

Степень разупорядочения структуры клиноптилолита x (в процентах, с погрешностью ± 1) рассчитывали по формуле [3]:

$$x = 1 - k = \left(1 - \frac{I_{600}}{I_{450}}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

где k —– степень кристалличности, определяемая как отношение интенсивностей полос поглощения при 600 и 450 $см^{-1}$ (I_{600} и I_{450} соответственно).

Результаты расчетов относительной интенсивности и сдвигов частот отдельных п. п. (выделены наибольшие значения) в ИК-спектрах образцов, в том числе $\nu_{as}[O_3PO']^{3-}$ и ν(Si–OH) при 1160 и 3620 $см^{-1}$ соответственно, представлены в табл. 1. Следует отметить, что при соотношении гидрофосфат натрия : цеолит,

равном 1 : 3, в ИК-спектрах образцов отсутствует п. п. с максимумом в области 1160 $см^{-1}$, но регистрируется п. п. при 862 $см^{-1}$, относительную интенсивность которой определяли в этом случае.

Таблица 1

Частоты отдельных полос поглощения и их относительные интенсивности для композитов «Na_2HPO_4 — клиноптилолит»

Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0	Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0
NaP–X (1 : 1)–3	3618	0,30	NaP–Ш (1 : 1)–3	3617	0,33
	3131	0,23		3131	0,40
	1161	0,81		1167	0,77
NaP–X (1 : 1)–5	3616	0,25	**NaP–Ш (1 : 1)–5**	**3607**	**0,61**
	3131	0,14		3131	**0,70**
	1163	0,80		**1163**	0,88
NaP–X (1 : 1)–7	**3628**	**0,35**	NaP–Ш (1 : 1)–7	3607	0,53
	3131	-		3132	0,44
	1159	**0,87**		1163	**0,92**
NaP–X (1 : 2)–3	3616	0,24	NaP–Ш (1 : 2)–3	3614	0,31
	3133	0,21		3133	0,29
	1159	0,82		1163	0,74
NaP–X (1 : 2)–5	3617	**0,60**	NaP–Ш (1 : 2)–5	**3601**	0,25
	3133	**0,38**		3131	0,26
	1159	**0,94**		1165	0,73
NaP–X (1 : 2)–7	3115	0,42	**NaP–Ш (1 : 2)–7**	**3609**	**1,02**
	3133	-		3134	**0,82**
	1157	0,92		1161	**1,00**
NaP–X (1 : 3)–3	3615	**0,77**	**NaP–Ш (1 : 3)–3**	3617	**0,43**
	3451	**0,86**		–	–
	862	**0,43**		1163	**0,81**
NaP–X (1 : 3)–5	3622	0,40	NaP–Ш (1 : 3)–5	3617	0,31
	3445	0,55		–	–
	862	0,28		1167	0,70
NaP–X (1 : 3)–7	3609	0,71	NaP–Ш (1 : 3)–7	3607	0,36
	3445	0,88		–	–
	862	0,38		**1159**	0,73

Анализ данных табл. 1 показал, что максимальные значения относительных интенсивностей полос поглощения, указывающие на адсорбцию на активных центрах клиноптилолита ионной соли, имеют место для следующих образцов: NaP–X (1 : 3)–3; NaP–X (1 : 2)–5; NaP–X (1 : 1)–7; NaP–Ш (1 : 3)–3; NaP–Ш (1 : 2)–7; NaP–Ш (1 : 1)–5. Следовательно, уменьшение содержания цеолита в исследуемых образцах, как правило, требует увеличения длительности механосинтеза для эффективного адсорбционного взаимодействия компонентов.

Выявлено, что при массовых соотношениях Na_2HPO_4 : клиноптилолит 1 : 1 и 1 : 3 образцы, полученные на основе клиноптилолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения, образуют адсорбционные комплексы с гидрофосфатом аммония лучше, чем аналоги на базе Холинского месторождения. При соотношении Na_2HPO_4 : клиноптилолит 1 : 2 наблюдается обратное преимущество.

В таблице 2 приведены частоты некоторых полос поглощения и их относительные интенсивности в ИК-спектрах образцов «K_2HPO_4 — клиноптилолит».

Таблица 2

Частоты отдельных полос поглощения и их относительные интенсивности для композитов «K_2HPO_4 — клиноптилолит»

Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0	Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0
1	2	3	4	5	6
KP–X (1 : 1)–3	3609	0,37	KP–Ш (1 : 1)–3	3599	0,62
	3192	0,61		3232	0,81
	1204	0,45		1200	0,60
	–	–		1124	**0,83**
KP–X (1 : 1)–5	3609	0,72	KP–Ш (1 : 1)–5	3599	0,62
	3233	1,12		3246	**0,83**
	1207	0,60		1202	0,58
	–	–		1128	**0,82**

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6
КР–Х (1 : 1)–7	3609	**1,47**	**КР–Ш (1 : 1)–7**	3607	**0,66**
	3212	**1,79**		3231	**0,82**
	1207	**0,88**		1202	**0,61**
КР–Х (1 : 2)–3	3609	**1,19**	КР–Ш (1 : 2)–3	3628	0,35
	3235	**1,28**		–	–
	1204	**0,88**		1200	0,52
	1132	**1,00**		–	–
КР–Х (1 : 2)–5	3617	0,60	**КР–Ш (1 : 2)–5**	**3617**	**0,89**
	3256	0,33		3275	**0,74**
	1204	0,58		1198	**0,85**
	1125	0,85		–	–
КР–Х (1 : 2)–7	3611	0,33	КР–Ш (1 : 2)–7	**3615**	0,63
	3250	0,16		–	–
	1209	0,48		**1204**	0,76
	1128	0,71		–	–
КР–Х (1 : 3)–3	3622	0,23	КР–Ш (1 : 3)–3	3617	0,60
	3455	0,32		–	–
	$860_{пл}$	0,14		1202	0,79
КР–Х (1 : 3)–5	3622	**0,51**	**КР–Ш (1 : 3)–5**	3617	**0,68**
	3451	**0,59**		–	–
	$860_{пл}$	**0,23**		**1198**	**0,83**
КР–Х (1 : 3)–7	**3607**	0,48	КР–Ш (1 : 3)–7	3617	0,48
	3430	**0,59**		–	–
	$860_{пл}$	**0,23**		1202	0,74

Сравнение данных табл. 2 позволило определить образцы с максимальными относительными интенсивностями выделенных полос поглощения: КР–Х (1 : 3)–7 > КР–Х (1 : 2)–3 > КР–Ш (1 : 2)–5 > КР–Ш (1 : 1)–7 > КР–Ш (1 : 3)–5 ≥ КР–Х (1 : 1)–7 = КР–Х (1 : 3)–5. Обнаружено, что при соотношении гидрофосфат калия : цеолит, равном 1 : 1 и 1 : 3, увеличение длительности МХА приводит, как правило, к повышению относительной интенсивности рассматриваемых полос поглощения в ИК-спектрах образцов. Это может объясняться образованием адсорбционных комплексов на поверхности клиноптилолита, что, в свою очередь, будет влиять на электрофизические свойства материала. При соотношении гидрофосфат калия : цеолит, равном 1 : 1, лучшее взаимодействие достигается за 7 мин, а при соотношении этих компонентов, равном 1 : 3, — 5 мин МХА. Выявлено, что клиноптилолитсодержащая порода Холинского месторождения более эффективно взаимодействует с K_2HPO_4, чем аналог Шивыртуйского месторождения.

Частоты и относительные интенсивности полос поглощения образцов, полученных на основе клиноптилолитсодержащих пород и гидросульфата калия, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Частоты отдельных полос поглощения и их относительные интенсивности для композитов «$KHSO_4$ — клиноптилолит»

Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0	Образец	ν, $см^{-1}$	I / I_0
1	2	3	4	5	6
KS–Х (1 : 1)–3	3622	0,31	KS–Ш (1 : 1)–3	3619	0,58
	3403	0,42		3383	0,68
	885	**0,47**		885	0,48
KS–Х (1 : 1)–5	3624	0,33	**KS–Ш (1 : 1)–5**	**3586**	**0,97**
	3443	0,33		**3418**	**1,16**
	887	0,41		887	**0,53**
KS–Х (1 : 1)–7	**3565**	**0,59**	KS–Ш (1 : 1)–7	3619	0,56
	3421	**0,73**		**3399**	0,74
	887	0,39		874	0,27
KS–Х (1 : 2)–3	3619	0,30	**KS–Ш (1 : 2)–3**	3609	**0,56**
	3428	0,38		3385	0,65
	887	**0,24**		883	**0,27**
KS–Х (1 : 2)–5	3624	0,39	KS–Ш (1 : 2)–5	3590	0,36
	3443	0,44		3428	0,50
	887	0,23		883	0,12

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6
KS–X (1 : 2)–7	3588	**0,52**	KS–Ш (1 : 2)–7	$3600_{пл}$	**0,55**
	3443	**0,63**		3381	**0,73**
	887	0,20		$887_{пл}$	0,12
KS–X (1 : 3)–3	3622	0,18	KS–Ш (1 : 3)–3	3622	0,35
	3447	0,21		3441	0,37
	1169	0,65		885	0,11
KS–X (1 : 3)–5	3619	**0,29**	**KS–Ш (1 : 3)–5**	3619	**0,42**
	3385	0,34		3445	**0,44**
	1198	**0,75**		885	**0,14**
KS–X (1 : 3)–7	3615	**0,29**	KS–Ш (1 : 3)–7	3626	0,30
	3418	**0,45**		3445	0,35
	1198	**0,76**		887	0,07

Обнаружено, что длительность МХА для лучшей адсорбции $KHSO_4$ на клиноптилолите должна составлять для Холинского месторождения 7 мин (за исключением образца KS–X (1 : 3)–5), а для Шивыртуйского месторождения — 5 мин (за исключением образца KS–Ш (1 : 2)–3).

В таблице 4 представлена степень разупорядочения структуры клиноптилолита в модифицированных ионными солями образцах. Выделены наименьшие значения степени разупорядочения в каждой серии образцов. Следует отметить, что сохранение кристаллической структуры клиноптилолита является важным фактором для обеспечения возможности диффузии катионов щелочных металлов, а также необходимой механической прочности материала.

Таблица 4

Степень разупорядочения структуры клиноптилолита в модифицированных образцах

Образец	*x*, %			Образец	*x*, %		
	3 мин	5 мин	7 мин		3 мин	5 мин	7 мин
KS–X (1 : 1)	17	24	**0**	KS–Ш (1 : 1)	16	**5**	**5**
KS–X (1 : 2)	33	22	**17**	KS–Ш (1 : 2)	18	27	**16**
KS–X (1 : 3)	43	**27**	30	KS–Ш (1 : 3)	31	**27**	**27**
KP–X (1 : 1)	38	33	**19**	KP–Ш (1 : 1)	37	42	**35**
KP–X (1 : 2)	**26**	49	57	KP–Ш (1 : 2)	44	**26**	32
KP–X (1 : 3)	52	**40**	**39**	KP–Ш (1 : 3)	24	**21**	29
NaP–X (1 :1)	51	51	**43**	NaP–Ш (1 : 1)	37	**34**	43
NaP–X (1 : 2)	57	**41**	47	NaP–Ш (1 : 2)	42	43	**22**
NaP–X (1 : 3)	**32**	41	35	NaP–Ш (1 : 3)	**34**	42	39

Анализ данных табл. 4 показал, что степень разупорядочения клиноптилолита в исследуемых образцах составляет от 0 до 57 %. В 10 из 54 образцов эта величина не превышает ~ 20 %. Найдено, что максимальные значения относительных интенсивностей п. п., обусловленных колебаниями связей Si–OH, P = O, S–O, наряду с высокой степенью кристалличности клиноптилолита, наблюдаются у образцов KS–Ш (1 : 1)–5; KP–X (1 : 1)–7 и NaP–Ш (1 : 2)–7.

Литература

1. Багрянцева И. Н. Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.21. Новосибирск, 2014. 37 с.
2. Павлов С. С. Исследование структуры и электрофизических свойств наносистем на основе высококремнеземных цеолитов и переходных металлов Ni, Mo, W при механоактивации : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 2013. 15 с.
3. Дабижа О. Н., Патеюк Т. П. Исследование экологически безопасных механокомпозитов «гидрофосфат аммония — клиноптилолит» методом инфракрасной спектроскопии // Всероссийская научно-практическая конференция «115 лет железнодорожному образованию в Забайкалье: ОБРАЗОВАНИЕ — НАУКА — ПРОИЗВОДСТВО». Чита: ЗабИЖТ, 2017. С. 81–87.
4. Дабижа О. Н., Патеюк Т. П. Относительные интенсивности и сдвиг полос поглощения как критерии для прогнозирования проводимости механокомпозитов «ионная соль — природный цеолит» // Материалы конференций ГНИИ «Нацразвитие» (октябрь 2016 г.) / ответственный за выпуск Л. А. Павлов. СПб., 2016. С. 93–96.
5. Субботина И. Р. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращения углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах: автореф. дис. … д-ра. хим. наук. М., 2010. 52 с.
6. Механохимическая модификация реакционной способности природных цеолитов / О. Н. Дабижа и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24, № 2. С. 193–201.

Сведения об авторах

Дабижа Ольга Николаевна
кандидат химических наук, Забайкальский институт железнодорожного транспорта;
Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия
dabiga75@mail.ru
Патеюк Татьяна Петровна
аспирант, Забайкальский институт железнодорожного транспорта, г. Чита, Россия
laperdina.lapi@yandex.ru

Dabizha Olga Nikolaevna
PhD (Chemistry), Transbaikal Institute of Railway Transport; Transbaikal State University, Chita, Russia
dabiga75@mail.ru
Petyuk Tatyana Petrovna
Postgraduate, Transbaikal Institute of Railway Transport, Chita, Russia
laperdina.lapi@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.598-602
УДК 553.31 + 553.435

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

И. Р. Елизарова[1], С. М. Маслобоева[1,2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены исследования взаимосвязи рабочих параметров приставки лазерной абляции при проведении анализа методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА МС–ИСП). Определены пределы обнаружения, неопределенность и погрешность анализа при использовании стандартного стекла NIST–612 и порошкового таблетированного образца ГСО 2462-82.

Ключевые слова:

лазерная абляция, масс-спектрометрия, метрологические параметры, таблетированный образец, стандартное стекло.

OPTIMIZATION OF OPERATIONAL PARAMETERS OF ICP-MS LASER ABLATION

I. R. Elizarova[1], S. M. Masloboeva[1,2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia

Abstract

This work presents researches of interrelation of operating parameters of the laser ablation attachment at analysis obtained by LA ICP–MS. Limits of detection, ambiguity and analysis error were detected using standard NIST–612 glass and GSO 2462–82 powder tableted sample.

***Keywords*:**

laser ablation, mass-spectrometry, metrological parameters, tableted sample, standard glass.

В настоящее время аналитические комплексы, состоящие из масс-спектрометра с лазерной приставкой пробоотбора позволяют проводить анализ непосредственно твердых и таблетированных порошкообразных образцов с минимальной пробоподготовкой. Помимо количественного и обзорного анализов метод масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА МС–ИСП) применяют для анализа по профилю глубины и по поверхности плоского образца.

Основное значение при лазерном вскрытии имеет структура твердого образца, химический состав, состояние поверхности, а также параметры лазерной абляции, такие как мощность излучения, скважность импульсов, диаметр лазерного пучка [1]. Из этого следует, что для достижения наилучших показателей анализа необходим комплексный подход при выборе параметров лазерного вскрытия с учетом требований решаемых аналитических задач и особенностей объекта исследования.

Метод ЛА МС–ИСП анализа с чувствительностью до единиц ppb (10^{-7} мас. %) применяют для плотных твердых образцов (поперечные шлифы, поверхность металлов и сплавов, пластины и т. п). В последние годы метод опробован для анализа порошкообразных проб в виде таблеток со связующим компонентом [2]. Сведения о возможности изучения таблетированных без связующего проб методом ЛА МС–ИСП приведены в [3, 4].

Процесс испарения пробы происходит под воздействием лазерного пучка, мощность, энергия и площадь «пятна» которого определяются параметрами процесса ЛА. Их выбор влияет на качество, повторяемость формы и объема формирующегося кратера, т. е. на количество вещества, испаренного в течение единичного импульса, что в конечном итоге определяет интенсивность аналитического сигнала, а следовательно, и пределы обнаружения элементов. Важно, чтобы последовательные импульсы приводили к формированию кратеров строго цилиндрической формы (или другой, но строго повторяющейся в каждом единичном импульсе) в соответствии с заданным размером диаметра (или другой формой сечения лазерного пучка). В противном случае невозможно достичь воспроизводимых результатов и линейности градуировочных зависимостей из-за вариации количества испаренного вещества за единичный акт отбора пробы. От выбранных параметров ЛА-процесса зависит, как происходит эмиссия вещества пробы, его атомизация и формирование потока сухой аэрозоли к аналитическому средству измерения. В работах [5–7] показано, что таблетированный порошковый стандартный образец из ГСО 2462-82 апатитового концентрата может быть использован для проведения настроечных процедур масс-спектрометра “ELAN–9000 DRC–e” (Perkin Elmer, США) и ЛА МС–ИСП-анализа. В [1, 8] приведены сведения о выборе оптимальных параметров ЛА геологических проб, стандартного стекла NIST–612 и пластин ниобата лития. В [2] сделан акцент на том, что выявить строгие количественные связи особенностей испарения минерального вещества, его ионизации, аналитического сигнала с особенностями локальной кристаллохимии минерала в общем случае, по-видимому, не представляется возможным. Авторы отмечают, что на этапе плавления, испарения, транспортировки пробы в плазменный факел масс-спектрометра существенное влияние на аналитический отклик прибора оказывают эффекты элементного фракционирования. Это подтверждают результаты, приведенные в [9–11].

Имеющийся опыт по использованию лазерной абляции в масс-спектрометрическом анализе не дает однозначного ответа по выбору условий исследования состава и химической гомогенности проб и предопределяет актуальность решения проблемы выбора стандартных и эталонных образцов для ЛА МС–ИСП-анализа. Для порошковых таблетированных проб эта проблема мало изучена.

Нами было определено соотношение физических параметров абляции между собой (рис. 1 и 2) и с чувствительностью измерений (рис. 3 и 4). Выявлена взаимосвязь интенсивности аналитического сигнала с диаметром лазерного луча, частотой следования лазерных импульсов, мощностью лазерного излучения.

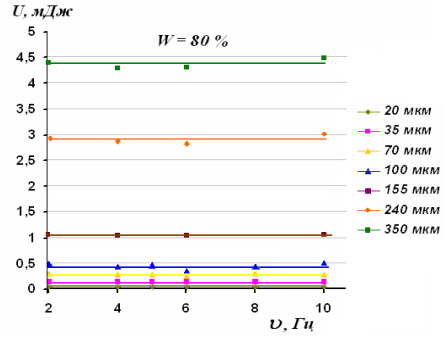


Рис. 1. Взаимосвязь частоты лазерных импульсов и энергии лазерного излучения

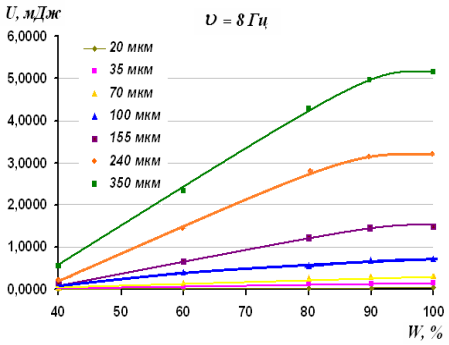


Рис. 2. Зависимость энергии лазерного излучения от мощности

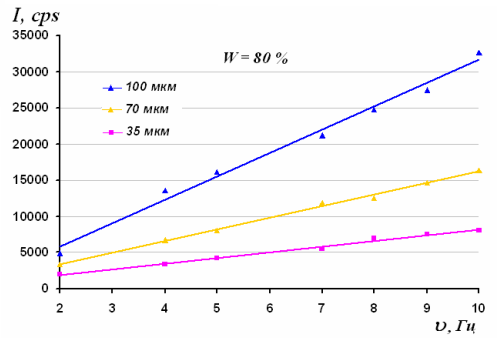


Рис. 3. Влияние частоты импульсов лазерного луча на интенсивность аналитического сигнала алюминия. Образец — стандартное стекло SRM NIST–612

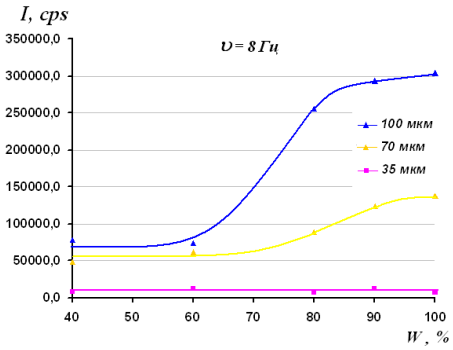


Рис. 4. Влияние мощности лазерного излучения на интенсивность аналитического сигнала кремния. Образец — стандартное стекло SRM NIST–612

В качестве аналитов процедуры оптимизации параметров ЛА МС–ИСП выбраны Al (33,6 мас. %) и Si (1,1 мас. %) в стандартном стекле SRM NIST–612, отношение массовых долей Al / Si в стандартном образце лучшим образом соответствует отношению Mg / Nb в ниобате лития. Локальный отбор пробы с поверхности образца производили с применением установки лазерного пробоотбора "UP–266 MACRO" (New Wave Research, США). Излучение Nd : YAG (иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом; длина волны излучения 266 нм) в ультрафиолетовом диапазоне длины волны.

Из возможных значений диаметров лазерного пучка для проведения лазерного пробоотбора были выбраны значения 20–350 мкм. Как видно из рис. 1, изменение частоты следования лазерных импульсов не оказывает влияния на энергию лазера, подаваемую на образец, при этом увеличение диаметра лазерного пучка приводит к увеличению этого параметра. Рис. 2 отображает зависимость энергии лазерного излучения от мощности.

Полученные зависимости позволяли проводить выбор диаметра лазерного пучка и его мощности для задания необходимой энергии излучения при анализе. Учитывали, что достижение высоких интенсивностей определяемых элементов при увеличении плотности энергии лазерного импульса или диаметра лазерного пятна может быть сопряжено с возникновением отложений компонентов пробы в приборе (высаливание, образование оксидов, статическая конденсация и так далее), конденсацией материала образца в системе транспортировки сухого аэрозоля и на стенках камеры, в которой расположен образец, что увеличивает погрешность определений. Уменьшение диаметра лазерного луча (20 и 35 мкм) и использование низкой частоты следования импульсов (менее 4 Гц) при невысокой мощности (до 40 %) приводило к увеличению осцилляций аналитического сигнала, что значительно осложняет определение оптимумов интенсивностей, необходимых для получения достоверных результатов определения концентрации по элементам, содержащихся в исследуемом образце.

Таблетированные образцы диаметром 12 мм получали при одинаковых и повторяемых условиях прессованием в металлической обечайке при давлении ~ 10^6 Па. Сканирование поверхности таблетированных проб осуществляли лазерным пучком с плотностью энергии лазера ≥ 15 Дж/см^2. Мощность лазерного импульса 40–80 % от возможной величины (1 Вт), частота следования импульсов 5–8 Гц. Параметры работы масс-спектрометра были следующие: Neb. Gas Flow = 0,08–1,00 л/мин, Aux. Gas Flow = 1,0–1,40 л/мин, Plasma Gas Flow = 15,00 л/мин., Lens Voltage = 7–11 В, ICP RF Power = 1250,00–1350,0 Вт, Analog Stage Voltage = -1800,00–1900,00 В, Pulse Stage Voltage = 850,00–950,00 В.

Использование сканирования поверхности лазерным пучком или послойный анализ пробы в результате прожига образца в точке локализации лазерного пучка дает возможность исследовать образцы на микрогомогенность их химического состава, в первую очередь, по легирующему компоненту. Метод минимизирует погрешность анализа из-за отсутствия стадии разложения (растворения), в которой возможны аналитические потери и приобретения. Отсутствие жидкой фазы в потоке пробы, подающейся в зону плазменного факела масс-спектрометра, исключает большинство спектральных полиатомных наложений.

По данным результатов ЛА МС–ИСП-анализа стандартного стекла NIST–612, таблетированного ГСО 2462–82, и высокочистого аргона оценена погрешность и неопределенность анализа (пределы обнаружения (табл. 1, 2).

Таблица 1

Результаты количественного ЛА МС–ИСП-анализа стандартного образца SRM NIST–612

Аналит	Концентрация, ppm		Относительное стандартное отклонение S_r, %	Погрешность Δ, %
	сертификат или литературные данные [12–14]	определено		
1	2	3	4	5
Ag	22,0 ± 0,3	21,49	1,3	2,32
Au	(5)	4,55	0,9	9,00
Ce	(39,0)	39,08	3,2	0,21
Co	35,5 ± 1,2	37,25	4,2	4,70
Cu	37,7 ± 0,9	39,27	1,4	4,00
Dy	(35,0)	35,84	0,8	2,40
Er	(39,0)	39,55	3,9	1,41
Eu	(36,0)	36,77	3,4	2,14
Gd	(39,0)	38,97	6,1	0,07
Y	38	39,7	7,9	4,47
Yb	(42,0)	42,86	0,5	2,05
Nd	(36,0)	37,09	0,7	3,03
Ni	38,8 ± 0,2	39,94	1,2	2,85
Sm	(39,0)	39,81	3,7	2,08
Th	37,79 ± 0,08	37,62	0,9	0,45
Hf	35	32,17	6,1	8,09

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
Ho	37,8	38,61	4,1	2,14
La	(36,0)	36,94	6,9	2,61
Lu	37,5	38,58	8,3	2,88
Nb	38,1	35,77	7,8	6,11
Pr	37	37,5	5,3	1,35
Rb	31,4 ± 0,4	30,31	1,4	3,47
Ta	40,3	38,05	6,2	5,58
Tb	36	37,12	7,3	3,11
Tm	37	37,96	5,9	2,59
U	37,38 ± 0,08	38,04	6,7	1,77
Zr	37	36,24	4,1	2,05

Примечание. В скобках указаны рекомендованные значения концентраций по сертификату СО.

Таблица 2

Пределы обнаружения (10^{-4} мас. %) ЛА МС–ИСП-анализа редкоземельных элементов, определенные с использованием стандартного стекла NIST–612 и таблетки ГСО 2462–82

Элемент	NIST–612	ГСО 2462–82
La	0,070	0,012
Ce	0,078	0,011
Pr	0,038	0,008
Nd	0,17	0,025
Sm	0,22	0,021
Eu	0,085	0,019
Gd	0,77	0,015
Tb	0,043	0,015
Dy	0,27	0,028
Ho	0,10	0,042
Er	0,25	0,018
Tm	0,051	0,012
Yb	0,34	0,031
Lu	0,035	0,010
Y	0,19	0,028

По величине параметра S_r оценивали дисперсию воспроизводимости результатов анализа, она характеризовала неопределенность и точность анализа. При принятии в качестве опорного значения аттестованного значения концентрации аналита в стандартном образце, точность анализов как степень близости составила 95–99 %. Степень отклонения результатов анализа (в %) от аттестованного значения характеризовала погрешность определения. Полученные значения имеют хорошую сходимость со средними значениями концентраций, рассчитанными по данным работ [12–14].

Обнаружено, что при использовании таблетированного образца можно получить более низкие пределы обнаружения. Причины не исследовали, но можно предположить, что это происходит в результате более активного испарения вещества из порошковых образцов.

Выводы

1. Показана взаимосвязь рабочих параметров приставки лазерной абляции при проведении анализа методом ЛА МС–ИСП.
2. Определены метрологические параметры ЛА МС–ИСП-метода при анализе стандартного стекла NIST–612 и порошкового таблетированного образца ГСО 2462–82.

Литература

1. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н., Главатских С. П. Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методик их локального химического анализа // Ежегодник–2009. Тр. ИГГ УрО РАН. 2010. Вып. 157. С. 310–316.
2. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-МС-ИСП-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.

3. Маслобоева С. М., Калинников В. Т., Елизарова И. Р. Технология получения легированных редкоземельными элементами пентаоксидов ниобия для синтеза шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов высокого оптического качества // Сб. материалов III Междунар. конф. по химии и химической технологии. Ереван, 2013. С. 73–76.
4. Синтез и свойства гомогенно легированных Nb_2O_5 <Dy> и шихты состава $LiNbO_3$ <Dy> / С. М. Маслобоева и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 8. С. 867–873.
5. Елизарова И. Р., Маслобоева С. М. Особенности применения лазерной абляции при исследовании микрогомогенности и состава легированных редкоземельными элементами прекурсоров Ta_2O_5 и шихты $LiTaO_3$ // ЖФХ. 2015. Т. 89, № 9. С. 1443–1449.
6. Синтез и исследование гомогенно легированных прекурсора Ta_2O_5 <Sm> и шихты состава $LiTaO_3$ <Sm> / С. М. Маслобоева и др. // ЖПХ. 2015. Т. 88, № 2. С. 177–184.
7. Синтез и исследование шихты танталата лития, легированной редкоземельными элементами / С. М. Маслобоева и др. // ДАН. 2015. Т. 460, № 4. С. 427–431.
8. Кулешов Д. О., Елизарова И. Р. Масс-спектрометрия легированного монокристаллического ниобата лития // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. № 1. С. 176.
9. Influence of particle size on fractionation with nano- second and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry / N. J. Saetveit et al. // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 54–61.
10. Kuhn H. R., Gunther D. The agglomeration state of nanosecond laser generated aerosol particles entering the ICP // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 383. P. 434–441.
11. Pb/U fractionation during Nd : YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry / H. C. Liu et al. // Appl. Spectrosc. 2000. Vol. 54. P. 1435–1442.
12. Pearce N. J. G., Westgate J. A., Perkins W. T. Developments in the analysis of volcanic glass shards by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry // Quaternary International. 1996. Vol. 34–36. P. 213–227.
13. Chenery SP., Cook J. M. Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe inductively coupled plasma-mass spectrometry - preliminary study // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1993. Vol. 8. P. 299–303.
14. Fisher L. B. Microwave dissolution of geological material: application to isotope dilution analysis // Analytical Chemistry. 1986. Vol. 58. P. 261–263.

Сведения об авторах

Елизарова Ирина Рудольфовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, elizarir@yandex.ru
Маслобоева Софья Михайловна
кандидат технических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия, maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Elizarova Irina Rudol'fovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia, elizarir@yandex.ru
Masloboeva Sofiya Mikhailovna
PhD (Engineering), Associate Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia, Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia, maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.602-607
УДК 543 : 661.888.2

АНАЛИЗ СОСТАВА И ГОМОГЕННОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

И. Р. Елизарова[1], С. М. Маслобоева[1,2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассмотрены возможности и особенности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией при исследовании состава и гомогенности по допирующей примеси легированных прекурсоров Nb_2O_5 и шихты $LiNbO_3$. Показано, что при масс-спектрометрическом анализе с лазерной абляцией порошковых образцов не наблюдается матричный эффект.

Ключевые слова:

лазерная абляция, масс-спектрометрический анализ, легирование, прекурсоры, шихта, пентаоксид ниобия, ниобат лития.

ANALYSIS OF COMPOUND AND HOMOGENEITY OF DOPED POWDER SAMPLES BASED ON NIOBIUM

I. R. Elizarova[1], S. M. Masloboeva[1,2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia

Abstract

Capabilities and particularities were considered for application of LA ICP-MS at research of compound and dopant distribution homogeneity of doped Nb_2O_5 precursors and $LiNbO_3$ charge. Matrix effect was shown to be absent at LA ICP–MS analysis of powder samples.

***Keywords*:**

laser ablation, mass-spectrometry analysis, doping, precursor, charge, niobium pentoxide, lithium niobate.

Получение монофазной шихты ниобата лития (НЛ) с химически равномерно распределенной легирующей примесью для выращивания однородных монокристаллов представляет собой сложную технологическую задачу. Легирование НЛ бором описано в работе [1], в которой отмечено, что методы введения добавки определяют возможность получения кристаллов высокой степени оптической однородности и структурного совершенства. Авторами [2] использован твердофазный синтез шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$ из смеси Li_2CO_3: Nb_2O_5: H_3BO_3. В [3, 4] описаны способы гомогенного легирования Mg или Zn пентаоксидов ниобия, из которых синтезируется шихта $LiNbO_3$ для выращивания легированных кристаллов НЛ. Особый интерес представляет шихта $LiNbO_3$, синтезированная из прекурсоров Nb_2O_5, содержащих в заданных количествах две допирующие примеси, например Mg и Zn, которые могут существенно изменять структуру монокристаллов ниобата лития, а следовательно, и его свойства.

Методом ЛА ИСП–МС анализируют твердые образцы по профилю глубины и плоской поверхности. Сведения о возможности изучения таблетированных (без связующего) проб методом ЛА ИСП–МС приведены в [5–7]. В [8, 9] указаны оптимальные параметры ЛА геологических проб, стандартного стекла NIST–612 и пластин ниобата лития. В то же время в [10] сделан акцент на том, что выявить строгие количественные связи особенностей испарения минерального вещества, его ионизации, аналитического сигнала с особенностями локальной кристаллохимии минерала в общем случае, по-видимому, не представляется возможным. Авторы отмечают, что на этапе плавления, испарения, транспортировки пробы в плазменный факел масс-спектрометра существенное влияние на аналитический отклик прибора оказывают эффекты элементного фракционирования. Это подтверждают результаты, приведенные в [11–13]. На сегодняшний день для использования лазерной абляции в масс-спектрометрическом анализе таблетированных проб нет однозначных рекомендаций по выбору условий исследования состава и химической гомогенности проб.

Данная работа посвящена исследованиям методом ЛА ИСП–МС химической однородности легированных прекурсоров Nb_2O_5 и шихты $LiNbO_3$. Использовали аналитический комплекс, включающий масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ELAN–9000 DRC–e, Perkin Elmer, США) и в качестве инструмента вскрытия пробы приставку лазерной абляции "UP–266 MACRO" (New Wave Research, США) с источником излучения Nd : YAG (длина волны излучения 266 нм). Результат следует рассматривать как элемент химико-аналитического сопровождения разработки технологической схемы синтеза этих продуктов.

Исследование порошковых проб $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$

Синтез $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$ проведен подобно описанному в [14]. Из порошковых проб без связующего изготавливали таблетки диаметром (Ø) 12 мм прессованием в металлической обечайке при давлении ~ 10^6 Па. Сканирование поверхности таблетированных проб осуществляли лазерным пучком мощностью (W) лазерного излучения с плотностью (ρ) энергии лазера ≥ 13 Дж/см^2. Мощность лазерного импульса 40–100 % от возможной величины (1 Вт), частота следования импульсов 5–8 Гц.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что в выбранных условиях синтеза шихта $LiNbO_3\langle B\rangle$ получается монофазной при содержаниях бора в ней менее 2 мас. %, при более высоких концентрациях бора наряду с основной фазой Nb_2O_5 образуется фаза $Li_2Nb_4B_2O_{14}$.

Таблица 1

Концентрация бора (% мас.) в прекурсоре $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и шихте $LiNbO_3\langle B\rangle$

№ опыта	B Nb_2O_5				B $LiNbO_3$			
	Расчетная*	АЭС–ИСП	ИСП–МС	ЛА ИСП–МС	Расчетная**	АЭС–ИСП	ИСП–МС	ЛА ИСП–МС
1	5	2,57	3,2	3,4	2,32	2,34	2,3	2,28
2	3	1,15	1,30	1,32	1,04	0,93	0,97	1,00
3	2	0,3	0,5	0,48	0,27	0,20	0,22	0,25
4	1,4	0,1	0,2	0,18	0,09	0,035	0,05	0,06

* Концентрация бора в Nb_2O_5 по навеске борной кислоты.

** Концентрация бора в $LiNbO_3$, рассчитанная по содержанию бора в Nb_2O_5 с учетом синтеза шихты конгруэнтного состава (мольное отношение [Li] : [Nb] = 0,946).

По результатам АЭС–ИСП анализа установлено, что при получении $Nb_2O_5\langle B\rangle$ происходит существенное уменьшение концентрации бора в Nb_2O_5 за счет образования летучих соединений бора, в то же время при синтезе шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$ из $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и Li_2CO_3 этого явления практически не наблюдается в пределах изученных концентраций (табл. 1). Замечено, что при минимальном содержании бора в образцах (расчетное значение 0,09 % мас.) наблюдалось существенное занижение результатов анализа (0,035 % мас.), что может быть вызвано образованием летучих соединений бора при пробоподготовке или погрешностью определения при приближении концентрации бора в растворе пробы, поступающей в измерительную часть спектрометра, к минимально определяемому значению для метода АЭС–ИСП (2?3·10^{-3} % мас.).

Применение метода ИСП–МС при анализе растворов проб позволило рассчитать пределы обнаружения (ПО) ^{11}B и ^{10}B по 3*S*-критерию. ПО составили 0,1–0,3 мкг·$дм^{-3}$ без отделения матрицы пробы, это на порядок больше, чем в работе [15]. Величина ПО в этом случае ограничена требованием значительного разбавления пробы до граничной концентрации по матричному эффекту и невысокой интенсивности аналитического сигнала бора. Отношение угловых коэффициентов линейных градуировочных зависимостей Int (имп·$с^{-1}$) = $a \cdot C_B$ (мг·$дм^{-3}$) ^{11}B и ^{10}B (a = 409731 и 84510,9 соответственно) незначительно отличалось от отношения их природной распространенности (80,1 и 19,9 % соответственно). Результаты анализа представлены в табл. 1.

Использование сканирования поверхности лазерным пучком или послойный анализ пробы в результате прожига образца в точке локализации лазерного пучка позволяет исследовать образцы на микрогомогенность по легирующему компоненту. Метод минимизировал погрешность анализа из-за отсутствия стадии разложения (кислотного растворения), а отсутствие жидкой фазы в потоке пробы исключало большинство спектральных полиатомных наложений.

Для настройки масс-спектрометра и определения концентрации бора в пентаоксидах ниобия и ниобатах лития методом ЛА МС–ИСП использовали таблетированный порошковый образец ГСО 812–75 (аляскитовый гранит), содержащий 0,0055 % мас. бора. Предел обнаружения бора составил 6 · 10^{-6} % мас. Определение ПО проводили по 3*S*-критерию холостого опыта (высокочистый аргон).

Исследование кратеров, образованных в результате лазерной абляции таблетированных образцов по профилю глубины, показало, что увеличение количества лазерных импульсов не приводит к искажению диаметра или нарушению цилиндричности кратеров, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 7,5 %.

При применении метода ЛА ИСП–МС на твердых таблетированных пробах матричный эффект не был обнаружен. В растворе пробы $Nb_2O_5\langle B\rangle$ (опыт 4, табл. 1), разбавленной до содержания ниобия 14,8 мг·$дм^{-3}$ (граница наступления матричного эффекта), отношение интенсивностей аналитических сигналов ниобий — бор составило ~ 2000. При лазерном испарении эти отношения не достигали указанных значений даже при использовании 100 % от возможной мощности лазера (ориентировочно были на порядок меньше). Отсутствие матричного эффекта при ЛА ИСП–МС-анализе проб на основе ниобия является еще одним преимуществом анализа исследуемых образцов указанным методом.

При исследовании микрогомогенности по легирующей примеси выводы о равномерности распределения бора делали по величине относительного стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r при регистрации ионного тока в режиме «скачков по пикам» масс-спектра: три скачка на пике, три сканирования, три реплики. Значения S_r для образцов с бором приведены в табл. 2, на рис. 1 показано изменение аналитического сигнала изотопов ^{10}B и ^{11}B в ходе ЛА ИСП–МС анализа.

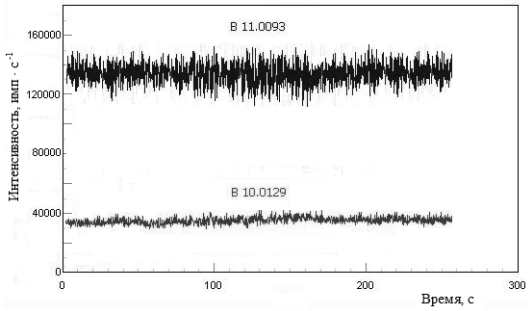


Рис. 1. Изменение аналитического сигнала изотопов ^{10}B и ^{11}B в ходе ЛА ИСП–МС-анализа $LiNbO_3\langle B\rangle$ (оп. 2, табл. 1), Ø 100 мкм, n = 8 Гц, W = 80 %

Таблица 2

Относительное стандартное отклонение (S_r) интенсивности аналитического сигнала *B*, %*

№ опыта	Nb_2O_5	$LiNbO_3$
1	3,43	6,24
2	3,50	6,11
3	4,01	7,25
4	4,68	6,88

Примечание. Ø 100 мкм, n = 8 Гц, W = 80 %.

Дисперсия воспроизводимости интенсивности аналитического сигнала, определенная из величины относительного стандартного отклонения, не зависела от скорости (3–7 мкм·$с^{-1}$) сканирования, была не более чем при анализе химически однородного стандартного стекла SRM NIST–612. Совокупность этих признаков подтверждает химическую однородность исследуемых образцов Nb_2O_5 и $LiNbO_3$ по макропримеси (бору). Аналогичный характер имели профили интенсивности аналитического сигнала при анализе всех исследуемых образцов. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10 %), это предполагает химическую однородность распределения бора.

Таким образом, сложность пробоподготовки, наличие полиатомной интерференции ионов и матричного эффекта значительно осложняют ИСП–МС-анализ растворенных проб петаоксида ниобия и ниобата лития, легированных бором. Эти недостатки могут быть устранены применением метода ЛА ИСП–МС для таблетированных порошковых проб. Одновременно с ЛА ИСП–МС определением концентрации бора в твердых пробах оценена их микрогомогенность по легирующей примеси.

Исследование порошковых проб Nb_2O_5⟨Mg : Zn⟩ и шихты $LiNbO_3$⟨Mg : Zn⟩

Прекурсоры Nb_2O_5 : Mg : Zn в области изученных концентраций ([Mg] = 0,15–0,25, [Zn] = 2–2,2 мас. %) получены из высокочистого фторидного Nb-содержащего реэкстракта при введении в раствор MgO и аммиачного осаждением гидроксида ниобия [3]. Затем промытый осадок смешивали с раствором $Zn(NO_3)_2$ [4]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) продукт был монофазным и относился к фазе Nb_2O_5. Порошковую шихту ниобата лития конгруэнтного состава синтезировали из смеси Nb_2O_5 : Mg : Zn и Li_2CO_3 при 1180 ^{0}C. По данным РФА получен монофазный продукт, соответствующий фазе $LiNbO_3$.

Исследованию таблетированных (из порошка) проб с применением метода ЛА ИСП–МС посвящен ряд работ [6, 7, 16], в которых показано, что по характеру изменения интенсивности аналитического сигнала примесного компонента можно судить о равномерности его распределении в пробе. Лазерную абляцию проводили в режимах «в точку» и сканированием по поверхности.

С помощью метода ЛА ИСП–МС проведены исследования микрогомогенности легированных прекурсоров Nb_2O_5 : Mg : Zn и шихты ниобата лития $LiNbO_3$: Mg : Zn. Порошковые пробы содержали допирующие компоненты с распределением их по объему пробы, зависящими от условий введения примеси. Пробы не перетирали, в них не вносили пластификаторы или другие добавки для таблетирования.

Отношения Int (Nb) : Int(^{24}Mg) и Int (Nb) : Int(^{66}Zn) в растворах исследуемых образцов составили ~ 790 и ~ 400 соответственно при концентрации ниобия не более 12 мг/л. Сравнение этих величин с результатами, полученными при ЛА ИСП–МС, показало, что Int (Nb) : Int(^{24}Mg) величина порядка ~ 80, а Int (Nb) : Int(^{66}Zn) — порядка ~ 160. Полученные данные свидетельствуют о том, что при анализе твердой матрицы ниобийсодержащей пробы интенсивность сигнала примесного компонента не подавляется. Таким образом, установлено, что при применении метода ЛА ИСП–МС на твердых таблетированных пробах матричный эффект не проявляется. Кратеры формировались строго цилиндрической формы (рис. 2), энергии лазерного импульса достаточно для испарения всех компонентов пробы.

Выяснили, что дисперсия воспроизводимости аналитического сигнала, рассчитанная при ЛА ИСП–МС анализе таблетированных порошковых проб, в большей степени зависит от дисперсии воспроизводимости плотности энергии лазерного импульса, второй, не менее важный фактор, — состояние поверхности, на которую падает лазерный пучок. Так, интенсивность аналитического сигнала при сканировании по профилю поверхности образца может превышать интенсивность сигнала при послойном сканировании, если поверхностный слой более рыхлый или «пылит». В этом случае исследование образцов лучше проводить в режиме сканирования «в точку».

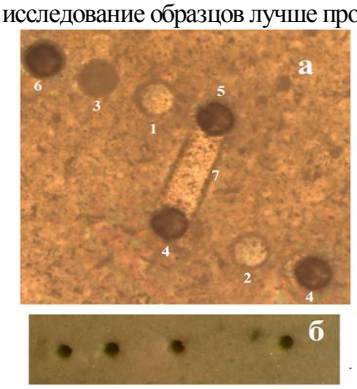


Рис. 2. Формирование кратеров при проведении ЛА ИСП–МС-исследования микрогомогенности в таблетированном образце. Диаметр лазерного пучка 155 мкм, частота следования импульсов 8 Гц, мощность лазерного импульса 80 %: а — Nb_2O_5⟨0,25 Mg, 2,0 Zn мас. %⟩. Сканирование «в точку» с количеством импульсов: *1* — 1; *2* — 10; *3* — 50, *4* — 75; *5* — 90; *6* — 300; *7* — сканирование по поверхности со скоростью 10 мкм/с; *б* — $LiNbO_3$⟨0,23 Mg, 1,80 Zn мас. %⟩, количество импульсов 1000

Как происходит испарение вещества пробы, его атомизация, формирование потока сухой аэрозоли в значительной степени зависит от выбранных параметров работы лазерного испарителя. При проведении исследований мощность, скважность и площадь «пятна» лазерного пучка задавались, а энергия и плотность энергии лазерного импульса определялись этими заданными параметрами. При этом следили за цилиндричностью формы кратера. Такая форма кратера связана с количеством испаренного вещества, что в конечном итоге определяет интенсивность аналитического сигнала, а следовательно, и пределы обнаружения аналита.

Как серьезное преимущество метода ЛА ИСП–МС следует отметить, что метод минимизирует погрешность анализа из-за отсутствия стадии разложения (кислотного растворения), в которой возможны приобретения и аналитические потери, например, в виде образования летучих соединений. Отсутствие жидкой фазы в потоке пробы, подающейся в зону плазменного факела масс-спектрометра, исключает большинство спектральных полиатомных наложений. Отсутствие матричного эффекта при ЛА ИСП–МС-анализе проб на основе ниобия является еще одним преимуществом анализа исследуемых образцов указанным методом.

На основе проведенных исследований установлено, что среднеквадратичное отклонение результатов анализа S_r, по которому оценивали распределение легирующих примесей в Nb_2O_5 : Mg : Zn и $LiNbO_3$: Mg : Zn, находится в пределах 5,0–9,2 %, что не превышает величины 10 %, характерной для результатов анализа стандартных образцов, например, гомогенных стандартных стекол NIST (610 или 612). На рис. 3 показано изменение аналитического сигнала изотопов Mg и Zn в ходе ЛА ИСП–МС-анализа.

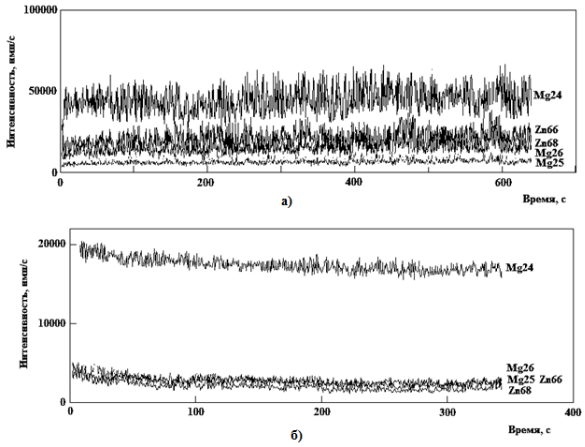


Рис. 3. Диаметр лазерного пучка 155 мкм, частота следования импульсов 8 Гц, мощность лазерного импульса 80 %, скорость сканирования 10 мкм/с, количество импульсов 1000. Изменение интенсивности аналитического сигнала изотопов Mg и Zn при лазерной абляции таблетированного образца: *а* — Nb_2O_5⟨0,25 Mg, 2,0 Zn мас. %⟩; *б* — $LiNbO_3$⟨1,80 Zn, 0,23 Mg мас. %⟩

Значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10–15 %), это подтверждает химическую однородность распределения легирующих примесей Mg и Zn в прекурсорах и синтезированной на их основе шихты. Полученные данные позволяют использовать легированную шихту $LiNbO_3$: Mg : Zn для выращивания оптически однородных кристаллов ниобата лития.

Таким образом, получены прекурсоры Nb_2O_5 : Mg : Zn, содержащие легирующие добавки в заданной концентрации. Синтезирована монофазная шихта $LiNbO_3$: Mg : Zn на основе Nb_2O_5 : Mg : Zn. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией подтверждена микрогомогенность синтезированных продуктов. Показано отсутствие матричного эффекта при ЛА ИСП–МС таблетированных порошковых проб, изготовленных без связующего компонента.

Литература

1. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54–59.
2. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М. Н. Палатников и др. // Труды Кольского научного центра РАН. Спецвыпуск. 2015. № 5(31). С. 434–438.
3. Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} / С. М. Маслобоева и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1264–1268.
4. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития / С. М. Маслобоева и др. // Цветные металлы. 2012. № 5. С. 89–92.
5. Маслобоева С. М., Калинников В. Т., Елизарова И. Р. Технология получения легированных редкоземельными элементами пентаоксидов ниобия для синтеза шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов высокого оптического качества // Сб. материалов III Междунар. конф. по химии и химической технологии. Ереван, 2013. С. 73–76.
6. Синтез и свойства гомогенно легированных Nb_2O_5<Dy> и шихты состава $LiNbO_3$<Dy> / С. М. Маслобоева и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 8. С. 867–873.
7. Елизарова И. Р., Маслобоева С. М. Особенности применения лазерной абляции при исследовании микрогомогенности и состава легированных редкоземельными элементами прекурсоров Ta_2O_5 и шихты $LiTaO_3$ // ЖФХ. 2015. Т. 89, № 9. С. 1443–1449.
8. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н., Главатских С. П. Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методик их локального химического анализа // Ежегодник–2009. Тр. ИГГ УрО РАН. 2010. Вып. 157. С. 310–316.
9. Кулешов Д. О., Елизарова И. Р. Масс-спектрометрия легированного монокристаллического ниобата лития // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. № 1. С. 176.
10. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА–МС–ИСП-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
11. Influence of particle size on fractionation with nano- second and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry / N. J. Saetveit et al. // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 54–61.
12. Kuhn H. R., Gunther D. The agglomeration state of nanosecond laser generated aerosol particles entering the ICP // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 383. P. 434–441.
13. Pb/U fractionation during Nd : YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry / H. C. Liu et al. // Appl. Spectrosc. 2000. Vol. 54. P. 1435–1442.
14. Маслобоева С. М., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров Nb_2O_5<B> и шихты $LiNbO_3$<B> // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 433–440.
15. Kozomo S., Haraguchi H. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass-spectrometry // Talanta. 2007. Vol. 72. P. 1791–1799.
16. Синтез и исследование шихты танталата лития, легированной редкоземельными элементами / С. М. Маслобоева и др. // ДАН. 2015. № 4. С. 427–431.

Сведения об авторах

Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, elizarir@yandex.ru

Маслобоева Софья Михайловна

кандидат технических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия, maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Elizarova Irina Rudol'fovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia,
elizarir@yandex.ru
Masloboeva Sofiya Mikhailovna
PhD (Engineering), Associate Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia, Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.607-612
УДК 666.655 + 537.226.4

ПЬЕЗОКЕРАМИКА ЦТС С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ

В. В. Еремкин, В. Г. Смотраков

Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация

Рассматривается влияние механической активации на условия синтеза и степень дисперсности порошков, режимы спекания и микроструктуру пьезокерамик системы твердых растворов $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$. Показано, что температура спекания известных материалов может быть снижена до 1000 ^{0}C.

Ключевые слова:

пьзокерамика, ЦТС, планетарная мельница, спекание, микроструктура, мелкозернистая керамика.

THE PZT PIEZOCERAMICS WITH THE LOWERED SINTERING TEMPERATURE

V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov

Physics Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract

The paper considers the influence of the mechanical activation on the conditions of the synthesis and the dispersity of powders, as well as the sintering routes and microstructure of the $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ solid solution piezoceramics. It has been shown that the sintering temperature of well-known materials can be decreased down to 1000 ^{0}C.

***Keywords*:**

piezoceramics, PZT, planetary mill, sintering, microstructure, fine-grained ceramics.

Многослойная конструкция пьезоэлектрического преобразователя является наиболее распространенной и пригодной к промышленному производству. Основанная на методе шликерного литья технология позволяет совместить спекание активных керамических слоев с формированием системы внутренних электродов и получать монолитные преобразователи с пониженным управляющим напряжением. Электроды из неблагородных металлов, в частности Ni, нежелательны, поскольку требуют восстановительной атмосферы в процессе спекания, что вызывает деградацию свойств свинецсодержащих керамик. Поэтому в качестве материала электродов используется сплав Ag–Pd. В системе Ag–Pd образуется непрерывный ряд твердых растворов, используя фазовую диаграмму которого можно подобрать состав с подходящей температурой плавления. Из-за взаимодействия с материалом свинецсодержащей керамики при использовании Ag–Pd-электродов нельзя превышать температуру спекания 1130 ^{0}C, а оптимальное содержание Pd — 25 % ат. [1].

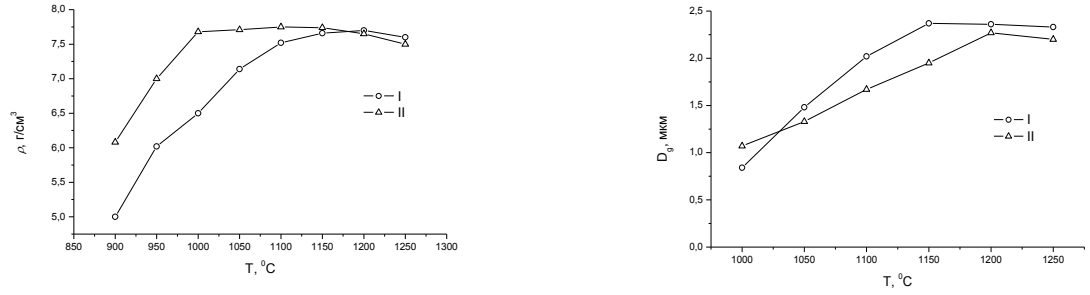
Наиболее простой способ снижения температуры спекания предполагает введение низкоплавких добавок. Однако наличие жидкой фазы усложняет процесс спекания, влияет на микроструктуру керамики и ее состав. Другой подход связан с повышением качества синтезированных порошков. Согласно [2], порошки, предназначенные для приготовления технической керамики, должны обладать: малым размером частицы (≤ 1 мкм), узким распределением частиц по размеру, сферической или равноосной формой частицы, отсутствием агломератов (по крайней мере, жестких), высокой химической чистотой и однофазностью.

В работе изучена возможность снижения температуры спекания свинецсодержащих пьезокерамических материалов различного типа за счет применения высокоэнергетического помола в планетарной мельнице. Для различных способов синтеза получены зависимости размера зерна и основных функциональных параметров

керамики от температуры ее спекания, на основании которых сделаны выводы о пригодности того или иного типа мелкозернистой керамики для практического использования.

Рассмотрим самые распространенные материалы, относящиеся к типу II согласно классификации Министерства обороны США [3] и обладающие наиболее высокой точкой Кюри среди материалов ЦТС. В качестве примера выбран $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1 % вес. Nb_2O_5 (ЦТС–19) [4]. На различных технологических этапах применялся помол в планетарной мельнице “Planetary Mill pulverisette 5” (Fritsch) с барабаном и шарами из стабилизированной иттрием керамики диоксида циркония и частотой вращения 400 об/мин. Распределение частиц порошка по размеру исследовалось на лазерном анализаторе “Analysette 22 Compact” (Fritsch). Размер зерна керамики определялся по изображениям сколов на растровом электронном микроскопе “JCM-6390” (JEOL).

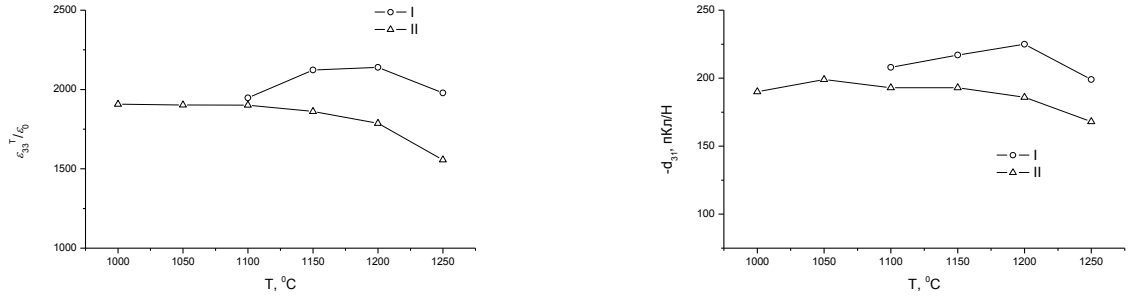
В качестве прекурсора при синтезе ЦТС–19 мы использовали $Zr_{0,518}Ti_{0,459}Nb_{0,023}O_{2,012}$, содержащий все элементы, входящие в позицию *B* перовскитовой ячейки. ZrO_2, TiO_2 и Nb_2O_5 после предварительного смешения 5 ч обрабатывались в планетарной мельнице и обжигались при 1300 ^{0}C (4 ч). После добавления PbO (включая добавку 1 % вес. на испарение) и $SrCO_3$ и смешения в низкоскоростной барабанной мельнице порошок подвергался 2 ч помолу в планетарной мельнице. После синтеза при 750 ^{0}C (4 ч) фазовый состав порошка соответствовал МФГ. Для уменьшения среднего размера агломерата D_a с 2,83 мкм (образец I) до 1,81 мкм (образец II) после синтеза часть порошка 2 ч обрабатывалась в планетарной мельнице. Спекание заготовок диаметром 12 мм и высотой 3 мм проводили в атмосфере паров PbO, скорость нагрева 200 ^{0}C/ч, время выдержки 3 ч. Зависимости плотности ρ и среднего размера зерна керамики D_g от температуры спекания приведены на рис. 1, из которого следует, что плотная керамика может быть получена уже при 1000 ^{0}C, а из-за активизации потерь PbO зерно керамики, приготовленной из высокодисперсного порошка, заметно меньше.



а *б*

Рис. 1. Зависимость плотности (*а*) и среднего размера зерна (*б*) керамики ЦТС–19 от температуры спекания

Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и высотой 1 мм, на поверхность которых вжиганием наносились Ag-электроды. Поляризацию проводили при охлаждении через точку Кюри в электрическом поле 10 кВ/см. Электромеханические параметры измеряли резонансным методом. На рис. 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и пьезомодуля d_{31} от температуры спекания.



а б

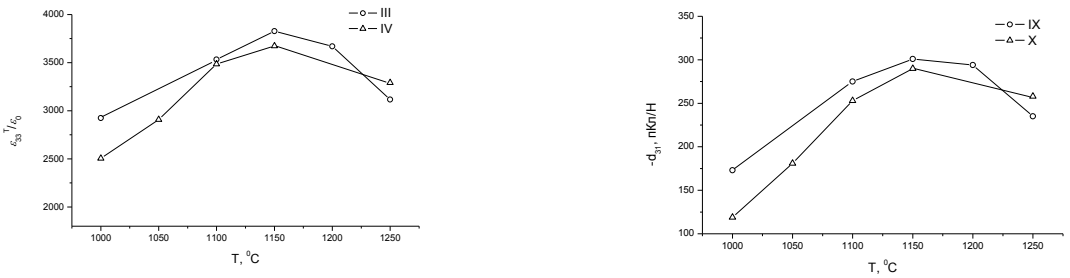
Рис. 2. Зависимость $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ (*а*) и пьезомодуля d_{31} (*б*) керамики ЦТС–19 от температуры спекания

В соответствии с размером зерна диэлектрическая проницаемость и абсолютная величина пьезомодуля d_{31} выше для керамики, приготовленной из крупнозернистого порошка. Повышение пьезоэлектрических свойств с ростом зерна связывают с увеличением концентрации и подвижности доменных стенок, облегчающих

поляризацию. Однако размер зерна не является единственным фактором, определяющим свойства. Максимальные значения $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и $|d_{31}|$ для керамик I и II достигаются при различной температуре. Для керамики I, приготовленной из более грубого порошка, она составляет примерно 1200 ^{0}C, а для керамики II — 1000–1050 ^{0}C. Ухудшение свойств последней с ростом температуры спекания связано с испарением оксида свинца из заготовки при нагреве. При одинаковых условиях формовки и спекания потери PbO определяются удельной поверхностью порошков. Испарение PbO приводит к выпадению из твердого раствора части ZrO_2 и сдвигу состава от МФГ в сторону тетрагональной фазы, что сопровождается ухудшением свойств. Наличие максимумов на зависимостях $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и $|d_{31}|$ от температуры спекания объясняется наличием двух противоположных тенденций в динамике функциональных параметров, проявляющихся с ростом температуры. Положительная тенденция связана с увеличением размера зерна, а отрицательная — с ростом потерь PbO.

В исследованном диапазоне температур отсутствуют заметные изменения коэффициента электромеханической связи для планарной моды колебаний, механической добротности и упругой податливости. Керамика, полученная из более тонкого порошка, имеет меньшие диэлектрические и механические потери и пониженную упругую податливость, т. е. проявляет более сегнетожесткие свойства.

Рассмотрим возможность низкотемпературного спекания материала $0{,}98(Pb_{0,86}Sr_{0,10}Ba_{0,04})(Zr_{0,555}Ti_{0,445})O_3 + 0{,}02BiNi_{1/4}W_{1/3}O_3$ (ЦТССт–2) [5, 6], отличающегося от ЦТС–19 более высокими значениями диэлектрической проницаемости и пьезомодулей, а также более низкой точкой Кюри (T_c = 190^{0}C) и относящегося к типу VI [3]. ЦТССт–2 содержит в позиции *A* перовскитовой ячейки заметное количество ионов щелочноземельных элементов, необходимых для снижения точки Кюри и повышения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре. Из-за высокой температуры разложения карбонатов бария и стронция при традиционной схеме из простых оксидов (карбонатов) сложно обеспечить полноту синтеза материала. В настоящей работе вначале синтезировали твердый раствор $Ba_{0,286}Sr_{0,714}TiO_3$. Температура синтеза — 1150 ^{0}C, время выдержки — 4 ч. Смешение шихты, состоящей из $Ba_{0,286}Sr_{0,714}TiO_3$ и остальных простых оксидов, включая добавку 1 % вес. PbO на испарение, осуществлялось в барабанной мельнице в течение 48 ч, после чего порошок подвергался 2 ч помолу в планетарной мельнице. После обжига при 850 ^{0}C (4 ч) фазовый состав соответствует МФГ при равном соотношении тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Предназначенный для спекания порошок получали помолом в барабанной мельнице (образец III). Часть порошка дополнительно обрабатывалась 2 ч в планетарной мельнице (образец IV), при этом средний размер агломерата D_a был уменьшен с 2,41 до 0,36 мкм. Описанный способ позволяет получать плотную керамику начиная с 1000 ^{0}C. Снижение размера агломерата не приводит к расширению диапазона спекания. Как и для ЦТС–19, керамика, полученная из порошка с большей удельной поверхностью, отличается меньшим зерном. Для ЦТССт–2 в исследованном диапазоне спекания наблюдается большая вариация размера зерна керамики (в 5 раз) по сравнению с ЦТС–19 (в 3 раза). Условия поляризации и измерения свойств ЦТССт–2 аналогичны уже описанным. На рис. 3. представлены зависимости $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и d_{31} от температуры спекания.



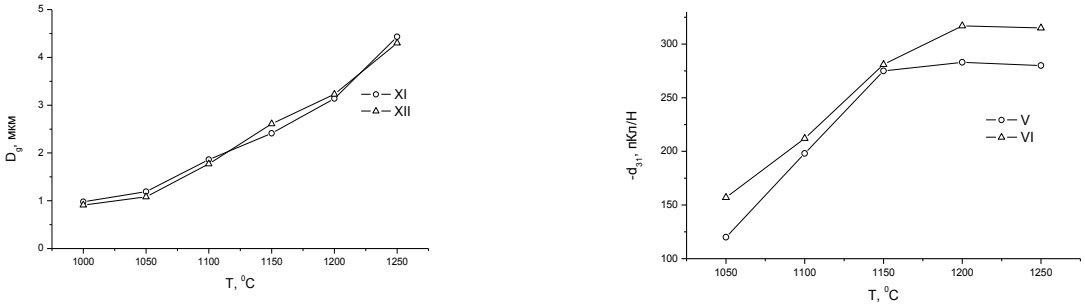
а *б*

Рис. 3. Зависимость $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ (*а*) и пьезомодуля d_{31} (*б*) керамики ЦТССт–2 от температуры спекания

Керамика, полученная из высокодисперсного порошка, имеет меньшую $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и пьезоэлектрические свойства. То есть влияние потерь PbO на параметры остается существенным. Необходимые для практического использования свойства, соответствующие типу VI [3], достигаются лишь при 1100 ^{0}C, но приготовленный по описанной схеме ЦТССт–2 пригоден для формирования монолитных многослойных структур.

Рассмотрим возможность низкотемпературного спекания еще более мягкого материала $PbZr_{0,125}Ti_{0,325}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0,55}O_3$ (ЦТННС) с температурой Кюри 117 ^{0}C [7]. При синтезе ЦТННС в качестве прекурсора использовали $NiNb_2O_6$, полученный синтезом из NiO и Nb_2O_5 при 1000 ^{0}C (4 ч). После добавления PbO, ZrO_2 и TiO_2 и смешения в низкоскоростной барабанной мельнице порошок подвергался 2 ч помолу в планетарной мельнице. После синтеза при 850 ^{0}C (4 ч) фазовый состав порошка соответствует МФГ (образец V). Для

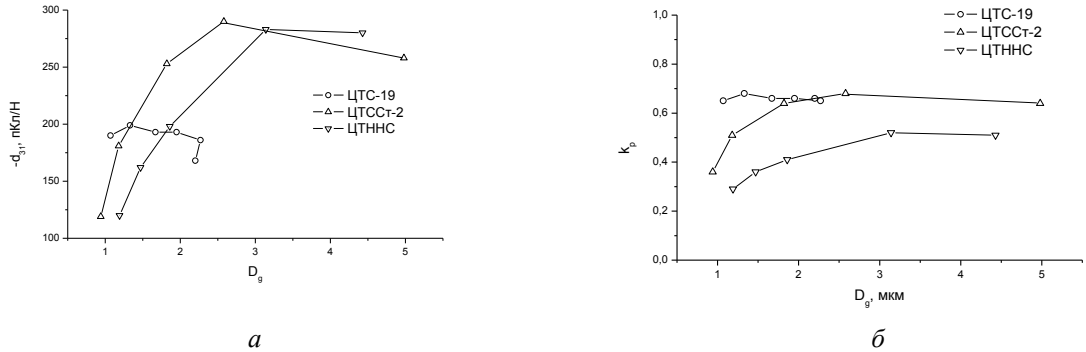
уменьшения размера агломератов D_a с 5,53 до 3,10 мкм после синтеза часть порошка 2 ч обрабатывалась в планетарной мельнице (образец VI). Спекание заготовок диаметром 12 мм и высотой 3 мм проводили в атмосфере паров PbO, скорость нагрева 200 ^{0}C/ч, время выдержки — 4 ч. Предложенная методика позволяет получать плотную керамику в диапазоне температур от 1000 до 1250 ^{0}C. Уменьшение размера агломератов D_a с 5,53 до 3,10 мкм позволило повысить плотность керамики, приготовленной при 1000 ^{0}C. На рис. 4 представлены зависимости среднего размера зерна керамики и величины пьезомодуля d_{31} от температуры спекания.



а *б*

Рис. 4. Зависимость среднего размера зерна (*а*) и пьезомодуля d_{31} (*б*) керамики ЦТННС от температуры спекания

Изменение зерна керамики в исследованном диапазоне спекания сравнимо с изменением зерна ЦТССт–2. В отличие от ЦТС–19 и ЦТССт–2 зависимости размера зерна от температуры спекания для порошков различной дисперсности совпадают. ЦТННС содержит значительно меньшее по сравнению с ЦТС–19 и ЦТССт-2 количество $PbZrO_3$, теряющего PbO наиболее активно. Поэтому эффекты, связанные с испарением PbO, оказывают меньшее влияние на свойства. Если для ЦТС–19 и ЦТССт–2 керамика, приготовленная из высокодисперсного порошка, обладает более низкими свойствами, то для ЦТННС наблюдается противоположная тенденция. Улучшение параметров при сохранении зерна, по-видимому, связано с повышением химической однородности материала, приготовленного из высокодисперсного сырья, за счет облегчения взаимной диффузии элементов. Максимальные значения k_p, $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ и абсолютной величины пьезомодулей достигаются при 1200–1250 ^{0}C, т. е. при более высокой температуре, чем для ЦТС–19 и ЦТССт–2. При этом различие между минимальными и максимальными значениями параметров является существенным. На рис. 5 показаны зависимости абсолютной величины пьезомодуля d_{31} и коэффициента электромеханической связи k_p от среднего размера зерна для исследованных сегнетомягких керамик. Основные пьезоэлектрические параметры ЦТННС, как и ЦТССт–2, в значительно большей степени зависят от размера зерна.



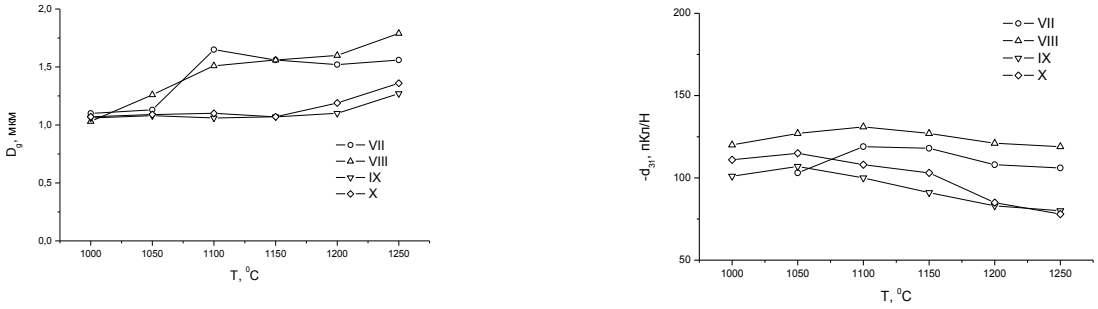
а *б*

Рис. 5. Зависимость пьезомодуля d_{31} (*а*) и коэффициента связи k_p (*б*) от размера зерна керамик

В работе [8] на основании анализа серии температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ε_r керамики $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ с размером зерна от 0,5 до 10 мкм установлено, что величина ε_r в точке максимума для D_g = 0,5 мкм в пять раз меньше, чем для D_g = 10 мкм, в то время как при комнатной температуре это отличие незначительно. То есть по мере приближения рабочего интервала температур к температуре Кюри разница в свойствах мелко- и крупнозернистой керамики усиливается. Температура спекания керамики ЦТННС может быть снижена вплоть до 1000 ^{0}C. Однако если для ЦТС–19 необходимые для практического использования

функциональные параметры достигаются уже при этой температуре, а для ЦТССт–2 — при 1100 ^{0}C, то для ЦТННС лишь при 1200 ^{0}C. Таким образом, низкотемпературное спекание мелкозернистой керамики с точкой Кюри, примерно равной 120 ^{0}C, принципиально возможно, но сопровождается заметной деградацией ее свойств. Такая керамика может быть пригодна для низкотемпературных применений, т. е. для работы на большем удалении от точки Кюри.

Рассмотрим возможность снижения температуры спекания сегнетожесткого пьезокерамического материала $PbZr_{0,44}Ti_{0,44}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,06}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,06}O_3$ [9]. Материал отличается высокими значениями коэффициента электромеханической связи k_p = 0,63 и механической добротности Q_m = 2410, имеет точку Кюри, равную 325 ^{0}C, и относится к типу I. Для его получения мы использовали как синтез из простых оксидов (карбонатов), так и синтез с применением предварительно приготовленного $Zn_{0,02}Mn_{0,02}Nb_{0,08}Ti_{0,44}Zr_{0,44}O_2$, содержащего все элементы, предполагаемые к вхождению в позицию *B* перовскитовой ячейки. При указанном в работе [9] режиме синтеза через простые оксиды (850 ^{0}C, 2 ч) нам не удалось получить однофазный твердый раствор, состав которого соответствует МФГ. В связи с этим после 48 ч промежуточного помола в барабанной мельнице был проведен повторный синтез при 900 ^{0}C (2 ч). После него фазовый состав твердого раствора соответствует МФГ при равном соотношении тетрагональной и ромбоэдрической фаз (образец VII). Для уменьшения размера агломератов D_a с 2,9 до 1,5 мкм после синтеза часть порошка 2 ч обрабатывалась в планетарной мельнице (образец VIII). Составляющие композицию $Zn_{0,02}Mn_{0,02}Nb_{0,08}Ti_{0,44}Zr_{0,44}O_2$ оксиды 5 ч обрабатывались в планетарной мельнице и обжигались при 1200 ^{0}C (4 ч). После *добавления PbO* и смешения порошок подвергался 2 ч помолу в планетарной мельнице. После синтеза при 700 ^{0}C (2 ч) фазовый состав соответствовал МФГ (образец IX). Для уменьшения агломератов с 2,0 до 1,6 мкм часть порошка перед спеканием 2 ч обрабатывалась в планетарной мельнице (образец X). Зависимости среднего размера зерна керамики D_g и пьезомодуля d_{31} от температуры спекания приведены на рис. 6.



а *б*

Рис.6. Зависимость среднего размера зерна (*а*) и d_{31} (*б*) от температуры спекания сегнетожесткой керамики

Наиболее грубый порошок VII позволяет получать плотную керамику начиная с 1100 ^{0}C. В остальных случаях это возможно уже при 1000 ^{0}C. В отличие от сегнетомягкой керамики, у которой увеличение температуры спекания сопровождается плавным ростом зерна, для исследованного материала характерно отсутствие его заметных изменений в широком диапазоне температур. Косвенно это может свидетельствовать о происходящих в процессе спекания химических превращениях, в частности, связанных с изменением валентного состояния ионов марганца. Керамика, полученная с использованием *B*-прекурсора, обладает заметно меньшим зерном, что указывает на возможность вхождения некоторых катионов в позицию *A* перовскитовой ячейки помимо основной позиции *B*. В соответствии с более крупным размером зерна керамика, полученная по оксидной схеме, имеет большую диэлектрическую проницаемость и абсолютную величину пьезоэлектрического модуля d_{31}. Для каждой схемы синтеза высокодисперсный порошок обеспечивает большие значения функциональных параметров, что также указывает на реакционный характер спекания керамики.

Таким образом, применение высокоэнергетического помола исходной шихты в планетарной мельнице и изменение схемы синтеза за счет использования прекурсоров позволяют снизить температуру спекания практически любого пьезокерамического материала ЦТС вплоть до 1000 ^{0}C, что соответствует размеру зерна, примерно равному 1 мкм. При этом отсутствует необходимость замены сырьевой базы, типичной для традиционного керамического производства. Мелкозернистые керамики ЦТС, приготовленные в диапазоне температур от 1000 до 1100 ^{0}C, обладают необходимым для практического использования набором функциональных параметров. Единственным исключением являются более мягкие по сравнению с типом VI [3] материалы с точкой Кюри $T_c \approx 120$ ^{0}C, приближенной к интервалу рабочих температур. Мелкозернистые керамики этого типа могут быть рекомендованы для низкотемпературного применения.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 3.5710.2017/8.9).

Литература
1. Wersing W., Wahl H., Schnoller M. PZT-based multilayer piezoelectric ceramics with AgPd-internal electrodes // Ferroelectrics, 1988. Vol. 87. P. 271–294.
2. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. N.-Y.; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1995. 770 p.
3. Piezoelectric Ceramic Material and Measurements Guidelines for Sonar Transducers. Mil. Std. 1376B (SH), 1995.
4. Глозман И. А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.
5. А. с. СССР № 567706. Пьезокерамический материал / Г. Е. Савенкова, О. С. Дидковская, В. В. Климов, Ю. Н. Веневцев; опубл. 05.08.77, Бюл. № 29.
6. ТУ 6-09-27-145-86, 22.01. Раствор твердый на основе цирконата-титаната свинца, стронция ЦТССт-2. 1987.
7. ЦТННС — пьезокерамический материал с аномально большими величинами пьезомодулей / А. В. Турик и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. С. 1291–1293.
8. Ferroelectric properties of $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ ceramics, synthesized by partial oxalate method (using $Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_2$ hydrothermal produced powder as a core of $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$) / T. Yamamoto et al. // Japan. J. Appl. Phys., 1989. Vol. 28. Suppl. 28–2. P. 63–66.
9. GB patent No. 1376013, 04.12.1974. Improvements in and relating to ceramic compositions / Nishida M., Ouchi H.

Сведения об авторах

Еремкин Владимир Васильевич
кандидат физико-математических наук, Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
eremkin@sfedu.ru
Смотраков Валерий Георгиевич
кандидат химических наук, Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
smotr@ip.rsu.ru

Eremkin Vladimir Vasilievich
PhD (Physics & Mathematics), Physics Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
eremkin@sfedu.ru
Smotrakov Valery Georgievich
PhD (Chemistry), Physics Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
smotr@ip.rsu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.612-617
УДК 537.9, 537.312.6, 542.86, 544.032.4

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ШИХТЫ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

В. В. Ефремов,[1] О. Б. Щербина[1], С. М. Маслобоева[1,2], Д. В. Иваненко[1], М. Н. Палатников[1]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Методами зондовой микроскопии и импеданс-спектроскопии исследована структура и электрофизические характеристики керамических образцов $LiNbO_3$, полученных на основе высокодисперсных микрокристаллических монофазных порошков с узким распределением частиц по размерам. Изучена дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости. В диапазоне температур от комнатной до 800 K исследованы температурные зависимости $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$. В исследованном диапазоне температур определены значения статической удельной проводимости $LiNbO_3$. Оценены величины энтальпий активации транспорта заряда. Показана зависимость свойств керамического материала от степени дисперсности исходной порошковой шихты ниобата лития.

Ключевые слова:

ниобат лития, сегнетоэлектрик, керамика, диэлектрическая проницаемость, импеданс-спектроскопия, электропроводность, модуль Юнга, микротвердость.

INVESTIGATIONS OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE CERAMICS RECEIVED FROM THE SHIELD OF VARIOUS DISPERSITY

V. V. Efremov[1], O. B. Shcherbina[1], S. M. Masloboeva[1,2], D. V. Ivanenko[1], M. N. Palatnikov[1]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia

Abstract

The structure and electrophysical characteristics of ceramic samples of $LiNbO_3$ have been studied by the methods of probe microscopy and impedance spectroscopy, obtained on the base of highly dispersed, with a narrow particle size distribution, microcrystalline monophase lithium niobate powders. The dispersion of the real part of the permittivity ε′ was studied. The temperature dependences of ε(*T*) and σ(*T*) was studied in the temperature range from room temperature to 800 K. The values of the static conductivity of $LiNbO_3$ over the whole temperature range were determined. The enthalpies of activation of charge transport were estimated. The dependence of the properties of the ceramic material on the degree of dispersion of the initial powder charge of lithium niobate, was shown.

***Keywords*:**

lithium niobate, ferroelectric, ceramics, dielectric permittivity, impedance spectroscopy, electrical conductivity, Young's modulus, microhardness.

Ниобат лития $LiNbO_3$ (НЛ) является сегнетоэлектриком, который на протяжении многих лет привлекает внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1–3]. Он все чаще находит применение как керамический функциональный материал. На основе высокоплотной пьезо- и сегнетоэлектрической керамики, полученной с применением микро- и нанокристаллических порошков НЛ, могут быть изготовлены сенсоры, детекторы ионизирующих излучений, микро- и наноэлектромеханические системы (MEMS/NEMS), актуаторы, использующие пьезоэлектрический или электростатический эффекты [4]. В этой связи даже небольшие изменения свойств НЛ становятся существенными, а их изучение — актуальным.

Из высокочистого с содержанием микропримесей (в г/л) на уровне $(1\div2)\cdot10^{-4}$ и менее, Ta–0,008, фторидного ниобий содержащего раствора состава, г/л: Nb_2O_5 — 127,4, F — 132,3 по технологической схеме, описанной в работе [5], был получен монофазный микрокристаллический порошок $LiNbO_3$ с соотношением [Li] / [Nb] = 1,04.

Исследования, проведенные на сканирующем электронном микроскопе “SEM LEO–420”, показали, что порошок $LiNbO_3$ представляет собой смесь конгломератов размером 50–140 мкм с удельной поверхностью 0,07 $м^2/г$, состоящих из кристаллических частиц различной крупности с развитой поверхностью, для которых характерна сглаженная ограненность с нечетким проявлением габитуса.

Для разрушения образовавшихся конгломератов порошок НЛ подвергали размолу. Методом отмучивания [6] были выделены фракции порошков $LiNbO_3$ различной размерности. В таблице 1 приведены результаты анализа удельной поверхности образцов НЛ, которую измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorbII 2300; TriStar 3020 V1. 03). Данные свидетельствуют о значительном увеличении удельной поверхности образцов № 2, 3, 4 по сравнению с исходным порошком.

Таблица 1

Удельная поверхность образцов $LiNbO_3$

Номер образца	1	2	3	4
Размер частиц, мкм	Исходный порошок	5–10	< 5	< 3
Удельная поверхность, $м^2/г$	0,07	2,27	4,67	5,26

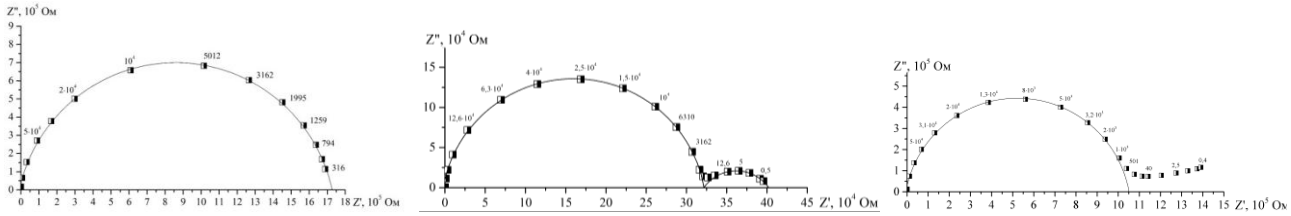
Далее из микрокристаллических порошков по традиционной керамической технологии при температуре 1100 °С и времени спекания 3 ч были приготовлены керамические образцы НЛ. Для исследования микро- и наноструктуры керамик использовались сканирующий электронный микроскоп “SEM LEO 420” и программа Scan Master для анализа и математической обработки полученных при сканировании изображений.

Механические свойства керамик НЛ изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера “NANOSCAN” методом сравнительной склерометрии [7]. Для изучения диэлектрических свойств и проводимости на специально подготовленные керамические образцы НЛ магнетронным напылением наносились платиновые электроды. Измерения выполнялись на приборе “Solartron 1260” в диапазоне частот 0,1 Гц — 10 МГц в режиме ступенчатого нагрева. Используемая методика позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости.

В работе исследована дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ сегнетоэлектрической (СЭ) керамики НЛ конгруэнтного состава в интервале температур от комнатной до ~ 800 К. В этой области температур НЛ находится в СЭ состоянии, фазовый переход в параэлектрическое состояние происходит при более высоких температурах, близких к температурам плавления. По измеренным Z и φ определялись действительная и мнимая составляющая искомых величин, характеризующих исследуемые объекты, такие как комплексная диэлектрическая проницаемость и комплексный импеданс (адмиттанс).

Z''–Z' диаграммы для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны. На комплексных диаграммах импеданса для керамических образцов НЛ № 1, 2 вблизи $T_{комн.}$ обнаруживается единственных релаксационный процесс Дебаевского типа в виде дуги полуокружности. Пример подобной диаграммы импеданса приведён на рис. 1, *а* для образца № 2. Анализируя годографы импеданса можно выделить величину статической проводимости объёма образца ($\omega \to 0$), исключая, к примеру, поляризационную составляющую. С увеличением температуры происходит увеличение импеданса, что обусловлено потерей

сорбированной H_2O. Такая динамика наблюдается для всех исследованных образцов без исключения. Данная тенденция наблюдается примерно до ~ 415 K, после чего начинается уменьшение импеданса. На рисунке 1, *б* представлен годограф комплексного импеданса, полученный при 791 K, для керамического образца № 2. При этом видно, что с повышением температуры и, соответственно, ионной компоненты проводимости в низкочастотной области проявляется второй релаксационный процесс Дебаевского типа в виде дуги полуокружности, обусловленный поляризацией электродов. Данный низкочастотный релаксационный процесс в виде дуги полуокружности хорошо разрешен для образца № 2 с размерностью зерен керамики менее 10 мкм. У образцов, чей размер зерна более 10 мкм, в низкочастотной области даже при высоких температурах (~ 800 K) данный релаксационный процесс плохо разрешен. Для них характерно наличие не дуги полуокружности, а наличие низкочастотного «хвоста» (рис. 1, *в*), характеризующего электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики. Наличие низкочастотных «хвостов» является следствием образования двойного электрического слоя вблизи электродов. Поскольку релаксация процесса ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах.



а *б* *в*

Рис. 1. Диаграммы комплексного импеданса керамических образцов $LiNbO_3$:
а — образец № 2, диаграмма получена при 289 K, *б* — образец № 2, диаграмма получена при 791 K,
в — образец № 1, диаграмма получена при 791 K

Более того, у образцов с размером зерен менее 5 мкм кроме релаксационного процесса в области низких частот начинает проявляться ещё один релаксационный процесс — в области высоких частот (рис. 2). По всей видимости, с уменьшением размера зерен керамики высокочастотная дуга разрешается, т. е.становится возможным выделить отдельный вклады в общую электропроводность:вклад объема зерен и вклад границ зерен.

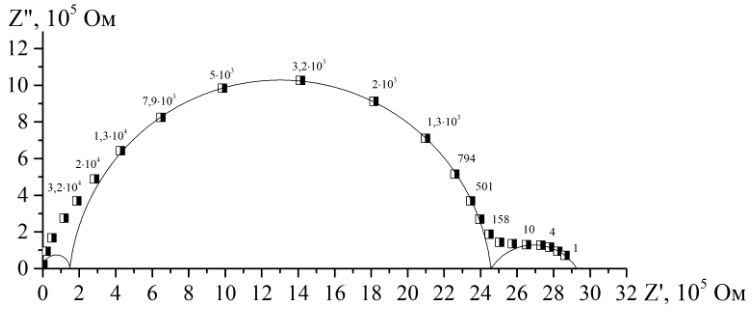


Рис. 2. Диаграмма комплексного импеданса керамического $LiNbO_3$ (образец № 3), на которой указаны частоты (Гц). Диаграмма получена при 794 K

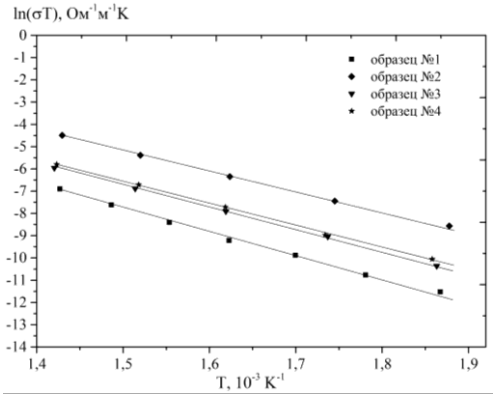


Рис. 3. Температурные зависимости статической удельной проводимости керамических образцов $LiNbO_3$

Путем анализа диаграмм комплексного импеданса для каждого образца были определены значения удельной статической проводимости во всём исследованном диапазоне температур. Температурные зависимости удельной статической проводимости $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса только в высокотемпературной области и имеет монотонный вид:

$$\sigma T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right).$$

В керамических образцах электропроводность может осуществляться по границам зерен, поскольку граница зерен представляет собой по сути макродефект, обладающий огромным количеством точечных дефектов, обрывов связей и пр. По температурным зависимостям удельных статических проводимостей были определены энтальпии активации носителей заряда. Энтальпии активации для статической удельной проводимости по объёму зерен лежат, как правило, в диапазоне H_a = 0,9–1,0 эВ. Эти величины свойственны объемной ионной проводимости. Величины энтальпии активации носителей заряда (ионной проводимости) по границам зерен, как правило, лежат в диапазоне H_a = 0,5–0,9 эВ. Сопоставляя данные по удельной статической

электропроводности объёма образца, видно, что с уменьшением размера зерен керамики электропроводность керамических образцов незначительно увеличивается и начинает определяться не объемом, а границами зерен (рис. 3 и табл. 2). Образец № 2 несколько выбивается из этого ряда, поскольку обладает более высокой электропроводностью, чем образцы № 1, 3 и 4 (рис. 3).

Таблица 2

Значения энтальпии активации носителей заряда H_a, транспортной энтальпии H_m и энтальпии образования дефектов по Френкелю H_F

Образец, №	H_a, Эв	H_m, Эв	H_F, Эв
1	1,04	0,99	0,1
2	0,85	0,8	0,1
3	0,88	0,81	0,14
4	0,9	0,78	0,24

Кроме того, из анализа диаграмм комплексного импеданса были определены значения наиболее вероятных времён релаксации τ. Анализ зависимостей τ (*T*) позволил установить в соответствии с законом Аррениуса значения транспортной энтальпии H_m. С использованием установленных значений H_a и H_m возможно найти энтальпии образования дефектов по Френкелю H_F:

$$H_a = H_m + \frac{1}{2}H_F.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Была также изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, температурная зависимость реальной части которой представлена на рис. 4. Из графика видно, что заметная дисперсия диэлектрической проницаемости керамики НЛ наблюдается только при температурах выше 600 К. Резкий рост реальной части диэлектрической проницаемости в области низких частот (100 Гц) начинается лишь при температурах выше ~ 700 К.

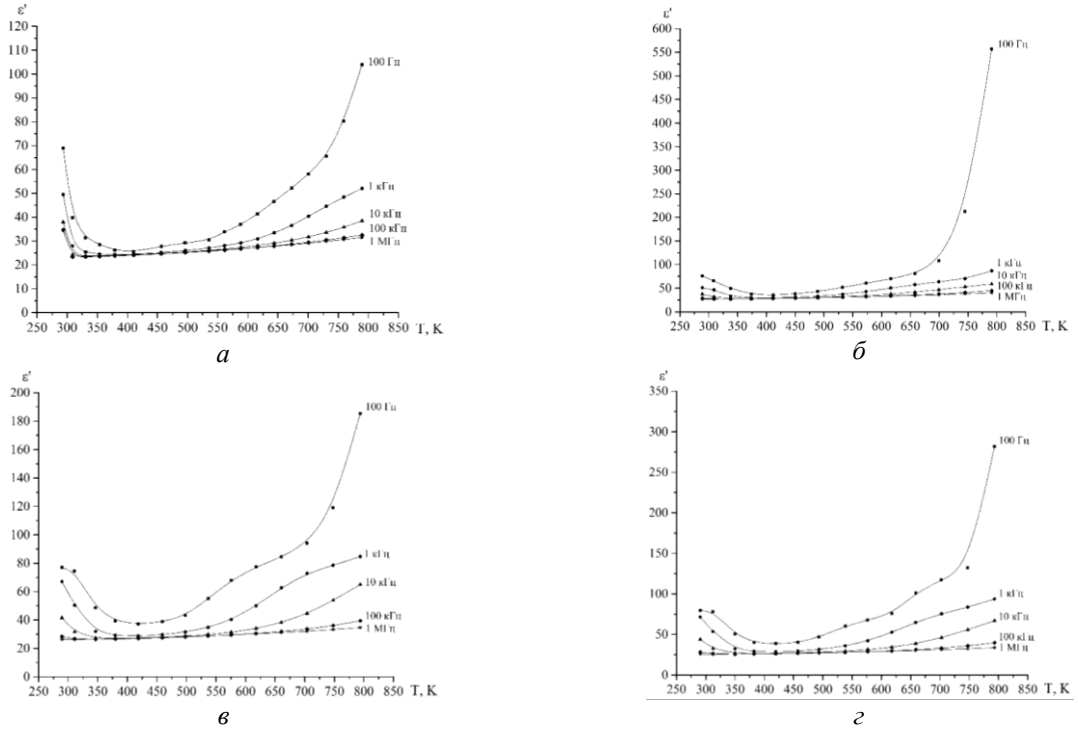
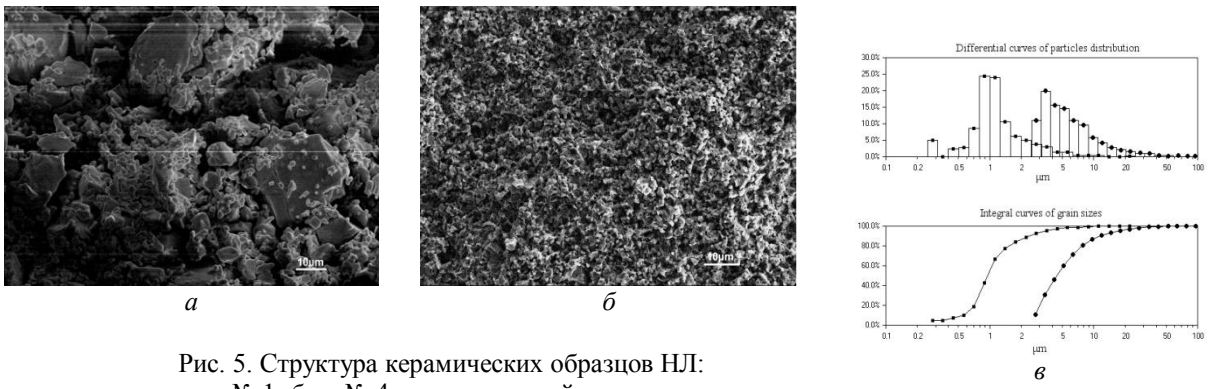


Рис. 4. Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости керамических образцов $LiNbO_3$:
а — образец № 1; *б* —№ 2; *в* — № 3; *г* — № 4

Установлены существенные различия в мезо- и микроструктуре полученных образцов керамики НЛ, что показано на рис. 5. Керамика НЛ, полученная из исходного порошка (образец № 1), имеет крайне неоднородную структуру, в ней присутствуют как крупные зерна свыше ~ 40 мкм, так и кристаллиты около 2 мкм, по границам крупных зерен достаточно большое количество трещин и пустот (рис. 5, *а*).



а *б* *в*

Рис. 5. Структура керамических образцов НЛ:
а — № 1; *б* — № 4 и их размерный состав — *в*

Микроструктура керамики НЛ из механически диспергированной шихты более однородна (рис. 5, *б*). Причем, как показывают дифференциальные кривые распределения размерного состава (рис. 5, *в*), основная доля кристаллитов в ней имеет размер ~ 0,2÷2,0 мкм.

Результаты определения микротвердости (*H*, GPa) методом сравнительной склерометрии [7] и модуля Юнга (*E*, GPa) по кривым подвода представлены в табл. 3.

Таблица 3

Механические характеристики керамики НЛ, приготовленной из порошков различной дисперсности

	Образец											
	1			2			3			4		
H, GPa	5,46 ± 1,55			5,52 ± 1,02			4,6 ± 1,41			5,0 ± 2,17		
E, GPa	146,7 ± 5,0			146,0 ± 4,8			235,1 ± 9,2			188,7 ± 2,9		
Нагрузка *P*, МН	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Микрохрупкость	0,55	0,63	0,65	0,37	0,39	0,39	0,35	0,41	0,39	0,28	0,36	0,32
Микропрочность, ГПа	1,14	1,0	0,98	1,33	1,40	1,57	1,63	1,39	1,43	1,47	1,68	1,68
Трещиностойкость K_{IC}, МПа·м^{0,5}	1,03	1,33	1,22	1,60	1,6	1,91	1,66	1,65	1,72	1,9	2,02	2,01
Эф. энергия разрушения, Дж/м^2	48,9			75,4			59,9			103,5		

Из-за сформировавшейся градиентной мезоструктуры в образце из порошков с $S_{уд.}$ 0,07 м^2/г значение микротвердости, измеренной на поверхности, сравнимо с микротвердостью более однородных и плотных керамических образцов. Однако значения модуля Юнга, являющегося показателем прочности материала, выше для керамик из диспергированной шихты.

Различия микроструктуры керамики НЛ на мезо- и микроуровнях проявляются в механических свойствах керамики, в процессах разрушения и прочности. Определены при различных нагрузках на индентор микрохрупкость, микропрочность и критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{IC}, являющийся критерием трещиностойкости материала (табл. 3). Для расчетов использовалась модель для случая индентирования пирамидой Викерса [7]. На основании анализа зоны разрушения и полученных данных в условиях квазистатических экспериментов произведена оценка эффективной энергии разрушения [8]:

$$\gamma = K_{IC}^2 / 2E.$$

Заметно, что керамика НЛ, приготовленная из более диспергированной шихты, обладает существенно большей трещиностойкостью и микропрочностью (табл. 3).

В настоящей работе были проведены комплексные исследования диэлектрических свойств и проводимости керамики НЛ. Исследование образцов керамики НЛ, полученной на основе микрокристаллических порошков различной дисперсности со сравнительно узким распределением частиц по размерам, показало, что есть возможность управлять процессом формирования структуры керамики и варьировать значения механических характеристик и электрофизических свойств керамического материала путем изменения дисперсности исходной шихты ниобата лития. Были установлены величины удельной статической проводимости исследуемых образцов во всём исследуемом температурном диапазоне. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамики НЛ проявляется лишь при температурах выше ~ 600 K, а резкий рост реальной части диэлектрической проницаемости в области низких частот (100 Гц) начинается при температурах выше ~ 700 K.

Литература

1. Lines M. E., Glass A. M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977, P. 680.
2. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
3. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate // Current Topic in Materials Science. 1978. Vol.1. P. 481–601.
4. Köhler M., Fritzsche W. Nanotechnology: An introduction to nanostructuring techniques. Weinheim: Wiley–VCH, 2004. P. 27.
5. Получение и исследование микрокристаллических порошков ниобата и танталата лития / С. М. Маслобоева и др. // Сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Тверь: Твер.гос.ун-т, 2016. № 8. С. 239–246.
6. Диагностика металлопленочных порошков / В. Я. Буланов и др. М.: Наука, 1983. 280 с.
7. Oliver W. C., Pharr G. M. An Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. of Materials Research. 1992. Vol.7. P. 1564–1583.
8. Панасюк В. В., Андрейкив А. Е., Ковчик С. Е. Методы оценки трещиностойкости конструкционных материалов. Киев: Наукова думка, 1977. 278 с.

Сведения об авторах

Ефремов Вадим Викторович
кандидат техничесикх наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Щербина Ольга Борисовна
кандидат техничесикх наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Маслобоева Софья Михайловна
кандидат техничесикх наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ; ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Иваненко Дмитрий Владимирович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenkodv@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор техничесикх наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Efremov Vadim Viktorovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Shcerbina Olga Borisovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Masloboeva Sofiya Mikhailovna
PhD (Engineering), Associate Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia; Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Ivanenko Dmitriy Vladimirovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
ivanenkodv@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.618-623
УДК 535 : 361 : 456.34.882

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$: Zn, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВА

И. Н. Ефремов, И. В. Бирюкова, Н. А. Теплякова, О .В. Макарова, М. Н. Палатников
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Проведены исследования концентрационных условий выращивания кристаллов $LiNbO_3$: Zn в интервале концентраций легирующей добавки ZnO в расплаве ~ 4,0÷9,0 мол. % с шагом ~ 1 мол. %, а вблизи «пороговой» концентрации (~ 6,8 мол. %) с шагом ~ 0,1 мол. %. Определены пороговые концентрации примеси, соответствующие существенному изменению условий образования кристаллов $LiNbO_3$: Zn: ~ 5,4 и 6,8 мол. % ZnO в расплаве. С помощью спектроскопии фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и метода лазерной коноскопии выполнены сравнительные исследования оптических характеристик монокристаллов $LiNbO_3$: Zn. Установлено, что в интервале концентраций легирующей добавки ZnO ~ 4÷6.8 мол. % в расплаве возможно получение оптически однородных бездефектных кристаллов $LiNbO_3$: Zn, обладающих высокой стойкостью к оптическому повреждению.

Ключевые слова:

кристалл ниобата лития, расплав, легирование, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия, пороговая концентрация, оптическая однородность, бездефектные кристаллы.

PRODUCTION AND PHOTOREFRACTIVE PROPERTIES OF HIGHLY DOPED $LiNbO_3$: Zn CRYSTALS GROWN FROM THE MELT OF CONGRUENT COMPOSITION

I. N. Efremov, I. V. Biryukova, N. A. Teplyakova, O. V. Makarova, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have conducted a research of concentration conditions of growing of $LiNbO_3$: Zn crystals in the range of concentrations of alloying additives to the ZnO in the melt ~ 4,0 ÷ 9,0 mol. % with a step of ~ 1 mol. %, near threshold concentration of ~ 6,8 mol. % with a step of ~ 0,1 mol. %. The determined threshold concentration of impurities, corresponding to a significant change in the conditions of $LiNbO_3$: Zn crystals formation: ~ 5,4 and 6,80 mol. % ZnO in the melt. Using the method of photorefractive light scattering and the method of laser conoscope we made a comparative study of optical properties of single $LiNbO_3$: Zn crystals. It has been revealed that in the interval of concentrations of alloying ZnO ~ 4÷6?8 mol. % in the melt, it is possible to obtain optically homogeneous and defect-free $LiNbO_3$: Zn crystals, having high resistance to optical damage.

Keywords:

lithium niobate crystal, melt, alloying, photoinduced light scattering, laser conoscope, threshold concentration, optical uniformity, defect-free crystals.

Введение

Монокристаллы ниобата лития, легированные цинком ($LiNbO_3$: Zn), являются перспективным оптическим материалом с низким эффектом фоторефракции. Результаты исследования свойств кристаллов $LiNbO_3$: Zn отражены в публикациях [1, 2]. Однако представленные в них данные часто не согласуются между собой. Одной из основных причин такого расхождения является то, что исследования выращенных кристаллов $LiNbO_3$: Zn в большинстве работ осуществлялись без учета их предыстории: особенностей исходных компонентов шихты, метода синтеза шихты, способа легирования монокристалла, физико-химических особенностей расплава и ростовых условий.

Зависимость физических характеристик монокристаллов ниобата лития от концентрации легирующего элемента часто имеет скачкообразный характер [1]. Такой вид концентрационной зависимости свойств получил название «концентрационный порог». Причем в общем случае в легированных кристаллах ниобата лития может быть несколько концентрационных порогов, в области которых характеристики расплава и выращенных из него кристаллов могут испытывать аномальное поведение.

Необходимо отметить, что ранее не проводились подробные исследования структуры и физических свойств кристаллов $LiNbO_3$: Zn с малым концентрационным шагом. В работе [1] исследованы кристаллы

$LiNbO_3$: Zn с шагом ~ 1,5 мол. % ZnO. В работах [2, 3] — с шагом ~ 2 мол. %. В этом случае точное установление концентрационного порога проблематично, а некоторые аномалии концентрационных зависимостей свойств могут быть пропущены. Для более точного определения составов легированного кристалла $LiNbO_3$: Zn с экстремальными значениями свойств желательно проводить исследования с гораздо меньшим концентрационным шагом легирующей добавки (~ < 1 мол. %).

Экспериментальная часть

Для выращивания кристаллов $LiNbO_3$: Zn использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48,6 мол. % Li_2O) с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза — грануляции [4]. Оксид цинка (ZnO) загружали непосредственно в тигель. Использовались химические реактивы (пентаоксид ниобия, карбонат лития и оксид цинка) квалификации «о. с. ч.».

Монокристаллы $LiNbO_3$: Zn диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части 30 мм были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей с внутренним ∅ 75 мм в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1,1 мм/ч, скорость вращения — 14 об/мин. Величина осевого градиента составляла ~ 1 град/мм.

С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергались термической обработке (ТО) при T = 1200 °С в течение 24 ч. Концентрацию цинка в кристалле определяли путем анализа пластин, срезанных с верхней (конусной $C_в$) и нижней (торцевой $C_н$) частей були.

Анализ содержания цинка проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр “ICPS–9000” фирмы “Shimadzu”). Погрешность определения составляла ~ 1 %.

Монодоменизация кристаллов $LiNbO_3$: Zn проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~ 1240 до 890 °С. Контроль степени монодоменности кристаллов $LiNbO_3$: Zn осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були.

Образцы для исследований вырезались из кристаллов $LiNbO_3$: Zn в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 7, 6, 5 мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла), а также пластин Z-ориентации диаметром 40 и толщиной 1–5 мм. Грани параллелепипедов и поверхность пластин тщательно полировались.

ФИРС возбуждалось лазером “MLL–100” на Y : Al гранате ($\lambda_о$ = 530 нм, P = 2 и 160 мВт). В экспериментах по ФИРС лазерный луч направлен вдоль оси Y, а вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции проявляется наиболее ярко. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой фотокамерой.

Контроль оптической однородности и структурных искажений в кристаллах осуществлялся методом лазерной коноскопии, который позволяет наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения. В методе лазерной коноскопии, в отличие от коноскопических картин, получаемых с помощью поляризационного микроскопа, значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ тонких особенностей структурных искажений в кристаллах, как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин. Подробно метод описан в работе [5].

Физико-химические исследования кристаллов $LiNbO_3$: Zn проводили методом ДТА при помощи анализатора “NETZSCH STA 409 PC/PG”. Точность определения температуры ликвидуса и солидуса составляла ± 1 К.

Результаты и обсуждение

Оценку поведения системы «кристалл — расплав» в широком диапазоне концентраций легирующей добавки при выращивании кристаллов $LiNbO_3$: Zn проводили с использованием оценочного коэффициента распределения $К_{оэф}$. Его использование обусловлено целым рядом факторов, подробно рассмотренных в [6].

Равномерность распределения легирующего элемента вдоль оси роста кристалла $LiNbO_3$: Zn оценивалось с использованием параметра $\Delta C = C_в - C_н$.

В таблице приведены концентрация цинка в расплаве $C_р$, концентрация цинка в верхней части кристалла $C_в$, параметр $\Delta C = C_в - C_н$ и значения оценочного эффективного коэффициента распределения $К_{оэф}$. Из таблицы видно, что $К_{оэф}$ во всем исследованном интервале концентраций примеси меньше единицы, зависимость его от концентрации цинка в расплаве немонотонна и имеет тенденцию к снижению по мере роста концентрации цинка в расплаве.

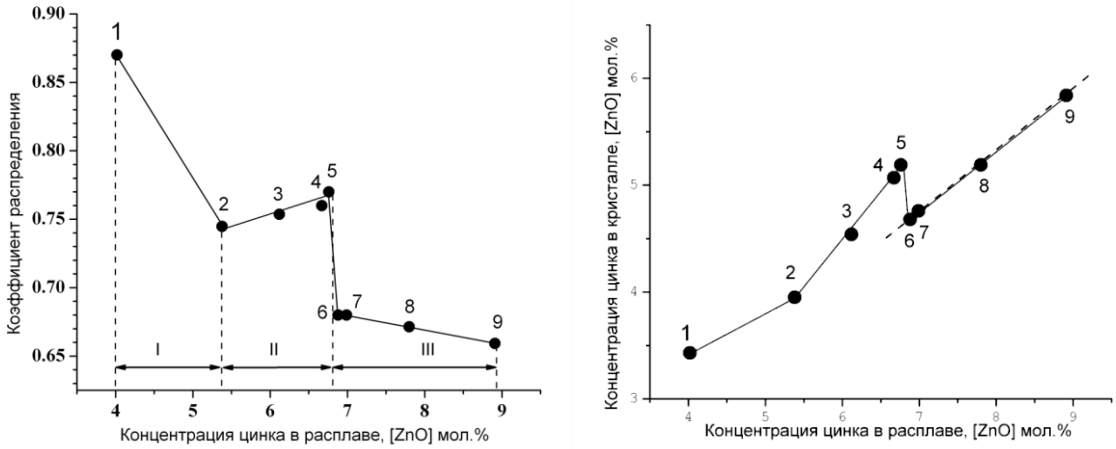
Данные по величине коэффициента распределения при выращивании кристаллов $LiNbO_3$: Zn в литературе малочисленны и противоречивы. Так, в работах [2] и [7] $К_р$ = 1,2, а в работе [8] — $К_р$ < 1. Причем данные работы [8] в целом близки к нашим результатам.

Рисунок 1, *а* иллюстрирует зависимость $К_{оэф}$ от концентрации цинка в расплаве. На зависимости $К_{оэф}$ ($C_р$) можно выделить три основных участка. На первом участке, располагающемся в интервале концентраций 4,0 < $C_р$

≤ 5,4 мол. %, заметно достаточно резкое снижение $К_{оэф}$ с 0,87 до 0,74. На втором участке в диапазоне концентраций ~ 5.4 < $C_р$ ≤ 6,8 мол. % наблюдается незначительное увеличение $К_{оэф}$ с 0,74 до 0,77.

Концентрация цинка в расплаве $C_р$, концентрация цинка в верхней части кристалла $LiNbO_3$: Zn $C_в$, параметр $\Delta C = C_в - C_н$ и величина оценочного эффективного коэффициента распределения $К_{оэф}$

№ кристалла	$C_р$, мол. %	$C_в$, мол%	$\Delta C = C_в - C_н$, мол. %	$К_{оэф}$
1	4,02	3,43	0,1	0,87
2	5,38	3,95	-0,03	0,74
3	6,12	4,54	0,1	0,75
4	6,67	5,07	0,04	0,76
5	6,76	5,19	0,1	0,77
6	6,88	4,68	-0,5	0,68
7	6,99	4,76	-0,4	0,68
8	7,8	5,19	-0,3	0,67
9	8,91	5,84	-1,0	0,66



а *б*

Рис.1. Зависимость оценочного коэффициента распределения $К_{оэф}$ (*а*) и концентрации цинка в кристалле (*б*) от концентрации цинка в расплаве

На границе с третьим участком при $C_р$ ≈ 6,8 мол. % сначала наблюдается очень резкое (с 0,77 до 0,68), а затем в интервале концентраций цинка в расплаве 6,88÷8,91 мол. % более плавное снижение $К_{оэф}$ до самого низкого значения 0,66.

На рисунке 1, *б* показана зависимость концентрации цинка в кристалле от концентрации цинка в расплаве. Также как и на рис. 1, *а* на нем заметна резкая аномалия в области концентраций цинка в расплаве ~ 6,8 мол. %, соответствующей границе между II и III концентрационными участками. Выше этой концентрации аппроксимация данных дает линейную зависимость с высокими коэффициентами корреляции (0,99).Результаты, приведенные в таблице, показывают практически неизменную концентрацию цинка вдоль оси роста монокристалла $LiNbO_3$: Zn на концентрационных участках I и II (ΔC = 0,03–0,1 мол. %), поскольку значения ~ ± 0,1 мол. % близки к погрешности метода определения концентрации цинка. Постоянство концентрации по длине монокристаллов означает высокую концентрационную однородность, в классическом случае [9] характерную для расплавов с $К_{оэф}$, близким к 1. В то время, как в нашем случае, $К_{оэф}$ в этом концентрационном интервале (~ 4,0÷6,8 мол. %) равен 0,87–0,77.

На рисунке 2 приведены временные зависимости картин ФРРС кристалла $LiNbO_3$: Zn № 3, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda_о$ = 532 нм) в 2 и 160 мВт. Картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$: Zn № 3 практически не изменяются во времени и при изменении мощности лазерного излучения (рис. 2). Для кристалла № 3, даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт, фоторефрактивный отклик отсутствует, поскольку индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается почти идеальное круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Качественно подобные картины ФИРС наблюдаются для всех исследованных кристаллах (№ 1–9), выращенных из расплавов в диапазоне концентраций примеси ~ 4–9 мол. % ZnO в расплаве. Таким образом, фоторефрактивный эффект в этих кристаллах $LiNbO_3$: Zn практически подавлен. Причем для кристалла № 3 при рассмотрении картин ФИРС это выражается абсолютно однозначно.

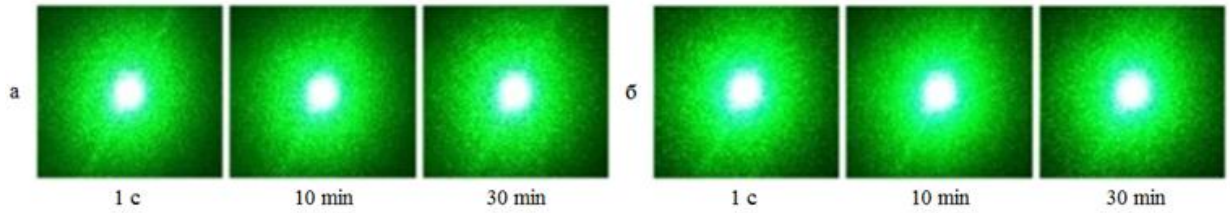


Рис. 2. Временные зависимости ФИРС кристалла $LiNbO_3$: Zn № 3, λ = 532 нм, P = 2 мВт (*а*), P = 160 мВт (*б*)

На рисунке 3, *в* представлены коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3$: Zn № 1 и 3, полученные при мощности излучения P = 1 и 90 мВт. При малой мощности лазерного излучения (~ 1 мВт) искажения коноскопических картин кристаллов связаны с их структурной или оптической неоднородностью, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. Искажения коноскопических картин, появляющихся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, в большей степени дают информацию об искажениях структуры кристаллов, вызванных действием лазерного луча, т. е. о величине оптического повреждения.

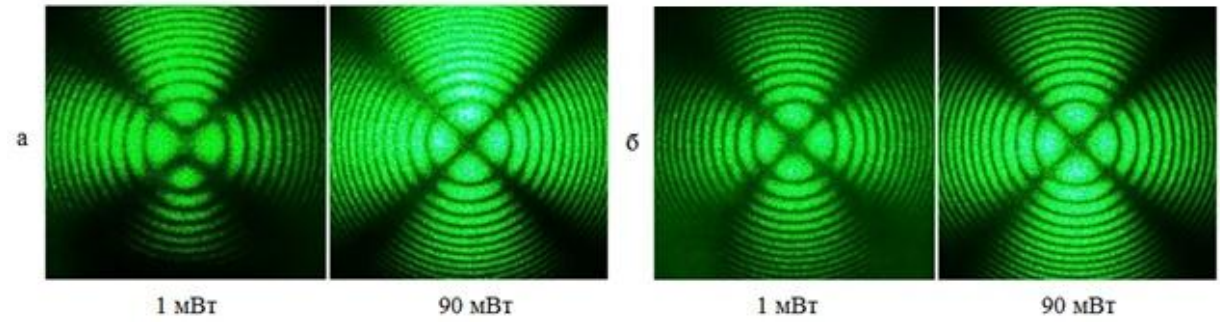


Рис. 3. Коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3$: Zn № 1(*а*) и 3 (*б*), λ = 532 нм, P = 1 и 90 мВт

Коноскопическая картина кристалла № 1, полученная при малой мощности лазерного излучения, имеет признаки аномальной оптической двуосности. Наблюдается незначительная деформация в центре черного «мальтийского креста» в виде вертикального смещения от центра фрагментов креста, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Зарегистрировано просветление в центральной части черного «мальтийского креста», углы между его ветвями отличны от 90 º. Изохромы сохраняют целостность и правильную геометрическую форму, но вытянуты в направлении смещения фрагментов креста и приобретают форму эллипсов (рис. 3, *а*). Подобные искажения коноскопической картины, вероятно, связаны с определенной структурной и оптической неоднородностью кристалла $LiNbO_3$: Zn № 1.

При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт получена более стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла (рис. 3, *а*). Наблюдается круговая симметрия, при которой контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. В области левой верхней ветви «мальтийского креста» имеется незначительное снижение контраста изображения. Но в целом коноскопическая картина свидетельствует об оптической однородности образца и хорошем оптическом качестве. Очевидно, при увеличении мощности лазерного излучения от 1 до 90 мВт происходит «залечивание» путем излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряженных дефектов, присутствующих в кристалле.

Коноскопическая картина кристалла $LiNbO_3$: Zn № 3 отличается большей резкостью и в целом имеет вид, характерный для одноосных кристаллов (рис. 3, *б*). Изохромы (линии одинакового фазового сдвига) имеют вид концентрических окружностей с центром в точке выхода оптической оси, а «мальтийский крест» сохраняет минимальную интенсивность в пределах всего поля зрения. Имеется незначительное вытягивание «мальтийского креста» в вертикальном направлении, однако никаких признаков аномальной оптической двуосности, как это наблюдалось для кристалла $LiNbO_3$: Zn № 1, не обнаруживается (рис. 3). При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт также получена стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла (рис. 3, *б*). Следовательно, кристалл $LiNbO_3$: Zn № 3 более оптически однороден, чем кристалл № 1, и имеет хорошее оптическое качество. Причем изменений в коноскопических картинах кристаллов $LiNbO_3$: Zn № 3 и 1, связанных с проявлением фоторефрактивного эффекта при увеличении мощности лазерного излучения, не обнаружено. Эти результаты хорошо коррелируют с данными исследований ФИРС, согласно которым для кристаллов $LiNbO_3$: Zn № 3 и 1 фоторефрактивный отклик отсутствует (рис. 2).

Наши исследования картин ФИРС и коноскопических картин показали, что заметный фооторефрактивный отклик отсутствует для всех исследованных кристаллов. Таким образом, в диапазоне концентраций легирующей добавки в расплаве C_p = ~ 4,0–9,0 мол. % ZnO в расплаве происходит достаточно эффективное подавление фоторефрактивного эффекта в кристаллах $LiNbO_3$: Zn.

Заключение

В работе с малым концентрационным шагом проведено изучение системы «расплав — кристалл» в системе $LiNbO_3$: Zn при $4 \leq C_p \leq 9$ мол. % ZO в расплаве, что позволило установить более точные значения концентрационных порогов, составляющие ~ 5,38 и 6,76 мол. %. Определены три концентрационных участка, на которых происходят изменения физико-химических свойств расплава и, как следствие, изменение характеристик выращенных кристаллов $LiNbO_3$: Zn. Показано, что наиболее благоприятные условия для выращивания оптически и композиционно однородных бездефектных кристаллов $LiNbO_3$: Zn с высокой стойкостью к лазерному повреждению находятся в диапазоне концентраций цинка в расплаве расплавов $\sim 5{,}4 \leq C_p \leq 6{,}8$ мол. %. Получение однофазного бездефектного кристалла при $C_p > 6{,}8$ мол. % возможно только, если доля закристаллизовавшегося расплава составляет менее 20 % от общей массы загрузки.

Литература

1. Волк Т. Р., Рубинина Н. М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т. 33, № 4. С. 1192–1201.
2. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate / U. Schlarb et al. // Optical Materials. 1995. Vol.4. P. 791–795.
3. Growth and properties of Zn-doped lithium niobate crystal / Y. Zhang et al. // J. Crys. Growth. 2001. Vol. 233. P. 537–540.
4. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2002. 302 с.
5. Laser conoscopy of $LiNbO_3$: Mg single crystals / O. Yu et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Vol. 5, no. 2. P. 195–203.
6. Research of concentration condition for growth of strongly doped $LiNbO_3$: Zn single crystals / M. N. Palatnikov et al. // Springer Proceedings in Physics Сер. "Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications". 2016. P. 87–99.
7. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate // Current Topics in Materials Science. North Holland Publishing Company, 1978. P. 481.
8. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of $LiNbO_3$ crystal from the melt / H. Kimura et al. // J.of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553–1558.
9. Таиров Ю. М., Цветков В. П. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1983. 271 с.

Сведения об авторах

Ефремов Илья Николаевич
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
efremov_in@chemy.kolasc.net.ru
Бирюкова Ирина Викторовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Granatira@mail.ru
Теплякова Наталья Александровна
кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
Макарова Ольга Викторовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
makarova@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Efremov Ilya Nikolaevich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
efremov_in@chemy.kolasc.net.ru
Biryukova Irina Viktorovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Granatira@mail.ru

Teplyakova Natalya Alexandrovna
PhD (Physics and Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
Makarova Olga Victorovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
makarova@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolayevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.623-625
УДК 544.77.023.523 + 544.774.4

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЧАСТИЦ В НАНОЖИДКОСТИ

А. П. Завьялов[1], К. В. Зобов[2]

[1] Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
[2] Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Аннотация

Рассматриваются методы измерения размеров частиц в наножидкости, основанные на статическом и динамическом рассеянии света (СРС- и ДРС-методы соответственно). На примере дистилированной воды с наночастицами диоксида кремния продемонстрировано, что ДРС-методы не могут быть использованы для определения размеров частиц в сильно взаимодействующих системах, в то время как измерение, определяемые СРС-методами, оказываются близкими к оценкам другими методами.

Ключевые слова:

минеральное сырье, сварочные материалы.

THE PROBLEM OF DETERMINATION OF THE PARTICLES DISPERSE COMPOSITION IN NANOLIQUID

A. P. Zavjalov[1], K. V. Zobov[2]

[1] Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
[2] Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

Abstract

The methods of measuring particle sizes in a nanofluid based on static and dynamic light scattering (SLS and DLS methods, respectively) have been considered. Using the example of distilled water with nanosilica it has been demonstrated that DLS methods are inapplicable to determine the particle sizes in strong-interacting systems, while the sizes determined by SLS methods are close to the estimates by other methods.

***Keywords*:**

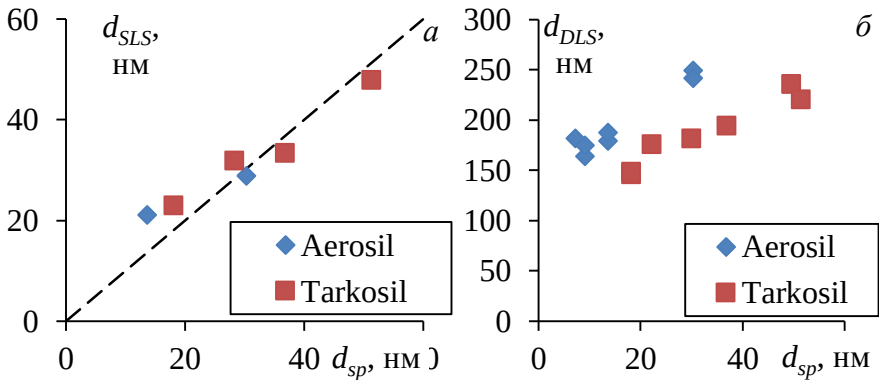
mineral raw materials, welding materials.

В последнее время получило широкое распространение определение размеров наночастиц методом динамического рассеяния света (ДРС) [1]. Разработчики оборудования, основанного на этом методе, регламентируют высокую точность определения размеров наночастиц: от 0,8 нм на "DynaPro NanoStar" (Wyatt Technology Corporation, USA), 0,15 нм на "3D LS Spectrometer" (LS Instruments, Швейцария). Однако в личной практике авторы столкнулись с некоторыми проблемами. Определение размеров частиц в наножидкости методом ДРС оказались в 10 раз превосходящими размеры наночастиц, использованных для её создания. В таких случаях обычно делается заключение об агломерированности наночастиц.

Однако ранее для практических нужд авторы разработали простую установку экспресс-определения размеров частиц в жидкости, основанную на методе статического рассеяния света (СРС) конкретной длинны волны по теории Релея [2, 3]. Измеряемые на ней размеры частиц близки к размерам наночастиц, использованных для создания суспензии. Это говорит об деагломерированном состоянии частиц.

Для разрешения противоречия между методами измерены спектры пропускания наножидкостей различной концентрации, созданных на основе дистиллированной воды и нанопорошков диоксида кремния различной удельной поверхности. Использовались полученные различными способами нанопорошки: плазмо-химическим марки “Aerosil” [4] и конденсационным по методу [5] марки “Tarkosil”. Кроме того, для объяснения противоречий привлечены как результаты исследования вязкости таких наножидкостей авторами [6], так и результаты в близких областях других авторов [7, 8].

Считается, что теория Релея применима для описания результатов эксперимента в том случае, когда длина волны рассеиваемого света в 100 раз превосходит размеры частиц. Хотя в экспериментах использовались длины волн, лишь в 10 раз превосходящие размеры частиц, длинноволновые участки спектров не сильно отклоняются от теории Релея, что, в частности, определяет применимость экспресс-метода. В результате обработки этих спектров были определены размеры наночастиц. Они близки к характерным размерам, оцениваемым по величине удельной поверхности S_{sp} нанопорошков, использованных при создании нанодисперсий, как $d_{SLS} = 6/\rho S_{sp}$, где ρ — плотность материала наночастиц (рис., *а*). При этом размеры, определяемые методом ДРС d_{DLS}, превосходят на порядок величину d_{sp} (рис., *б*).



Сопоставление с характерным размером первичных наночастиц d_{sp} их величины, определённой методами СРС (*а*) и ДРС (*б*)

Нельзя считать, что метод ДРС выявляет агломерированность наночастиц в жидкости, поскольку агломераты такого размера также были бы выявлены и методом СРС, тем более что в методе СРС используются значительно более высокие концентрации наночастиц, чем в методе ДРС. Объяснение результатов измерений методом ДРС заключается в том, что этот метод, прежде всего, определяет подвижность частиц в среде, величина которой связывается в дальнейшем с их размером. Между тем, авторами настоящей работы установлено, что вязкость таких жидкостей [6] превосходит вязкость жидкостей с той же концентрацией частиц, но микронных размеров. Это вообще характерно для наножидкостей [7]. В то же время в работе [8] продемонстрировано аномально высокое сопротивление тонких кварцевых каналов при протекании дистиллированной воды в сравнении с теоретическим течением Пуазёйля. В результате развития этой тематики была построена модель повышенной вязкости у гидрофильных кварцевых стенок каналов, что позволило успешно описать экспериментальные результаты. Структура прилежащих к гидрофильной кварцевой поверхности слоёв воды раскрывается в работе [9]. Так, продемонстрировано, что вблизи гидрофильной поверхности молекулы воды выстраиваются дипольными моментами от поверхности, а вблизи гидрофобной поверхности — вдоль неё. Упорядочение молекул жидкости не приводит к их иммобилизации, однако может существенно локально менять динамические характеристики среды — её вязкость. Всё это свидетельствует в пользу того, что наночастицы, поверхность которых гидрофильна, действительно обладают пониженной подвижностью. Между тем при интерпретации результатов измерений по методу ДРС используется классическая теория броуновского движения Смолуховского — Эйнштейна, не учитывающая повышенной вязкости жидкости у поверхности частиц. При этом низкая подвижность интерпретируется как большой размер частиц. В то же время геометрическое упорядочение молекул воды обусловлено наличием у них дипольного момента, что приводит и к электрической упорядоченности в прилегающих к поверхности частиц слоях. Пока не ясно, как это может повлиять на рассеяния света по Релею в такой системе, и получаемые СРС методом размеры частиц следует считать лишь оценкой. Однако на основе совпадения этой оценки с определяемыми адсорбционным методом размерами можно предположить, что влияние на рассеяние света носит не существенный характер.

Итак, можно заключить, что метод ДРС, хотя и позволяет обнаружить частицы при концентрациях намного меньших, чем СРС, однако в действительности может быть использован только для определения подвижности частиц, несмотря на декларируемую производителями высокую точность определения размеров с помощью оборудования, основанного на методе ДРС. Размеры же частиц можно измерять методами СРС, причём в качестве экспресс-метода можно использовать простые установки с одной длинной волны света.

Литература
1. Berne B. J., Pecora R. Dynamic light scattering. Dover Publications, 2000.
2. Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. Особенности измерения размеров частиц в гидрозолях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2016. Т. 11, № 4. С. 68–77.
3. Investigation of the optical properties of aqueous solutions of silica nanopowders / S. P. Bardakhanov et al. // Glass Physics and Chemistry. 2009. Vol. 35, no. 2. P. 176–180.
4. Bode R., Ferch H. Basic characteristics of Aerosil fumed silica // Tech. Bull. 1989. Fine Silica. Part. 11. P. 1–70.
5. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator / S. P. Bardakhanov et al. // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2006. Vol. 132, no. 1–2. P. 204–208.
6. Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. Vol. 72. P. 501–506.
7. Mahbubul I. M., Saidur R., Amalina M. A. Latest developments on the viscosity of nanofluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. Vol. 55. P. 874–885.
8. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М., 1990. 272 с.
9. Du Q., Freysz E., Shen Y. R. Surface vibrational spectroscopic studies of hydrogen bonding and hydrophobicity // Science. 1994. Vol. 264, no. 5160. P. 826–828.

Сведения об авторах

Завьялов Алексей Павлович
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
Zav_Alexey@list.ru
Зобов Константин Владимирович
младший научный сотрудник, Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Zobov.KV@gmail.com

Zavjalov Alexey Pavlovich
PhD (Physics & Mathematics), Researcher, Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
Zav_Alexey@list.ru
Ivanov Urii Dmitrievich
Junior Researcher, Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia
Zobov.KV@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.625-631
УДК 538.911

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРУЮЩИХ ПРОЦЕДУР

Я. Ю. Зубарев[1], А. В. Нагаенко[2], Л. А. Шилкина[1], Е. В. Глазунова[1], И. Н. Андрюшина[1], Л. А. Резниченко[1]

[1] Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2] Институт высоких технологий и пьезотехники, г. Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация

Рассматриваются твердые растворы бинарных систем на основе ниобата натрия и пироniобатов стронция и кальция, синтезированные с помощью механоактивирующих процедур.

Ключевые слова:

слоистые перовскитоподобные соединения, бинарные системы, пироniобаты кальция и стронция, механоактивация.

FEATURES OF THE PROPERTIES OF SUPERHIGH-TEMPERATURE MATERIALS SYNTHESIZED WITH THE USE OF MECHANOACTIVE PROCEDURES

J. Y. Zubarev[1], A. V. Nagaenko[2], L. A. Shilkina[1], E. V. Glazunova[1], I. N. Andryushina[1], L. A. Reznichenko[1]

[1] Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
[2] Institute of High Technology and Piezo Technology, Rostov-on-Don, Russia

Abstract

The paper considers solid solutions of binary systems based on sodium niobate and pyroniobates of strontium and calcium synthesized using mechanoactivating procedures.

***Keywords*:**

layered perovskite-like compounds, binary systems, pyroniobates of calcium and strontium, mechanoactivation.

Активация керамических материалов механической обработкой (МО) на этапе синтеза является перспективным, широко используемым методом, позволяющим интенсифицировать гетерогенные процессы, в том числе процессы растворения оксидов и твердофазных реакций. Кроме того, МО позволяет снизить температуру спекания керамики. В данной работе рассматриваются керамики на основе твердых растворов (ТР) бинарных систем $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$ и $(1–x)NaNbO_3$ — $xSr_2Nb_2O_7$ (x = 0,10 и x = 0,25), обладающих ультравысокой температурой Кюри, равной 1600 и 2100 К соответственно [1].

Образцы изготовлены методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовались $NaHCO_3$, Nb_2O_5, $CaCO_3$, $SrCO_3$. Синтез проводили в два этапа с промежуточным помолом образцов. Температура первого синтеза T_1 = 950–980 °С, второго — T_2 = 1100–1200 °С (в зависимости от состава), время изотермической выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 4$ ч. Перед спеканием была проведена МО синтезированных порошков ТР с использованием шаровой планетарной мельницы «АГО–2». Составы загружались в барабаны с внутренним диаметром 63мм вместе с шарами из ZrO_2 диаметром 8 мм общей массой 200 г. Барабаны со смесью загружались в АГО–2, измельчение порошков производилось в присутствии спирта в течении 10 мин при частоте вращения барабана 1800 об/мин. Подбор температуры и времени спекания керамики, обеспечивающие ее наибольшую плотность, осуществляли на серии проб. Пробные спекания проводили в интервале $T_{сп}$ = 1220–1400 °С с шагом 20 °С, $\tau_{сп}$ = 2,5–3 ч. После спекания образцы распиливали на диски диаметром около 1 см и толщиной 0,1–0,15 см. Электроды наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты на плоские поверхности образцов при температуре 750 °С в течение 0,5 ч.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра «ДРОН–3» ($Co_{K\alpha}$-излучение, Fe-фильтр, схема фокусировки по Брэггу — Брентано). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартной методике. Микроструктуру спечённых керамик исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “JSM–6390L” на сколах образцов. Исследования зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры при различных частотах f переменного электрического измерительного поля проводили с помощью прецизионного LRC-метра “Aglent E4980A” в интервалах температур (25–600) °С и частот 25 Гц — 1МГц.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы ТР с x = 0,1 до и после активации. Оба образца имеют перовскитную структуру, моноклинную перовскитную ячейку, посторонние фазы отсутствуют. Видно, что существенных отличий в рентгенограммах нет, после механоактивации вследствие измельчения зерен немного уменьшилась текстура по [100], которая обычно наблюдается в керамиках ниобата натрия. Отличие выявилось в параметрах перовскитной моноклинной ячейки, однородном параметре деформацииδ и плотности керамики (табл. 1). Формула для расчета δ имеет вид: $\delta = a\sqrt{1-\cos\beta}/\bar{a}$, где a, β — параметры ячейки; $\bar{a} - \sqrt[3]{V}$, V — объем ячейки. На рентгенограмме образца рис. 2, прошедшего механоактивацию, появились слабые линии, свидетельствующие об образовании слоистой фазы. Перовскитная фаза имеет кубическую симметрию с параметром ячейки a = 3,907 Å, одинаковым для обоих образцов.

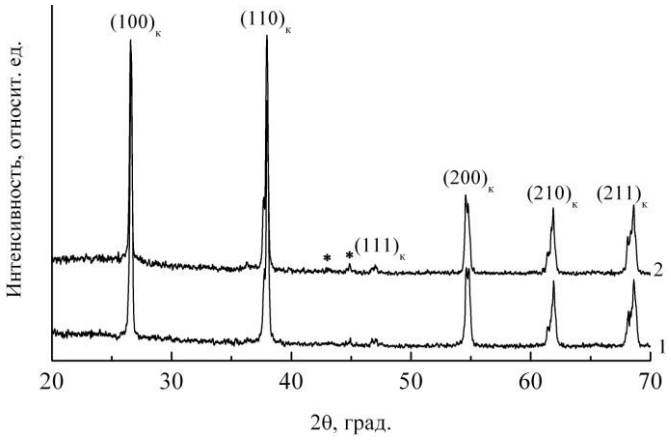


Рис. 1. Рентгенограммы ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$ с x = 0,1 до (*1*) и после(*2*) механоактивации, звездочками отмечены сверхструктурные линии

Таблица 1

Сравнение параметров ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$ не МО и МО с x = 0,10

Технология	$a = c$, Å	b, Å	β, угл. град.	V, Å^3	$\delta \times 10^3$	ρ, г/см^3
Без МО	3,909	3,894	90,46	59,51	5,3	93,3
МО	3,912	3,899	90,53	59,66	5,8	98,0

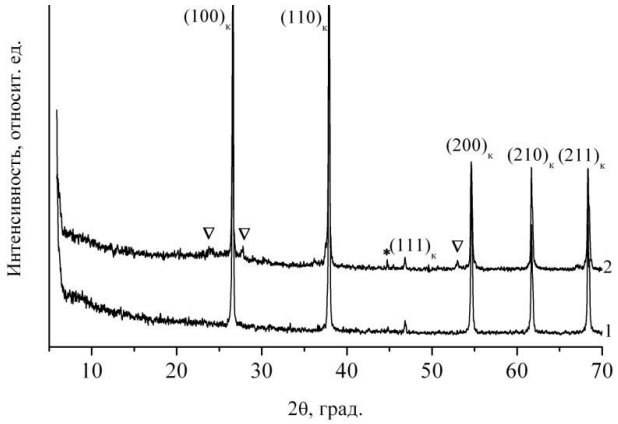
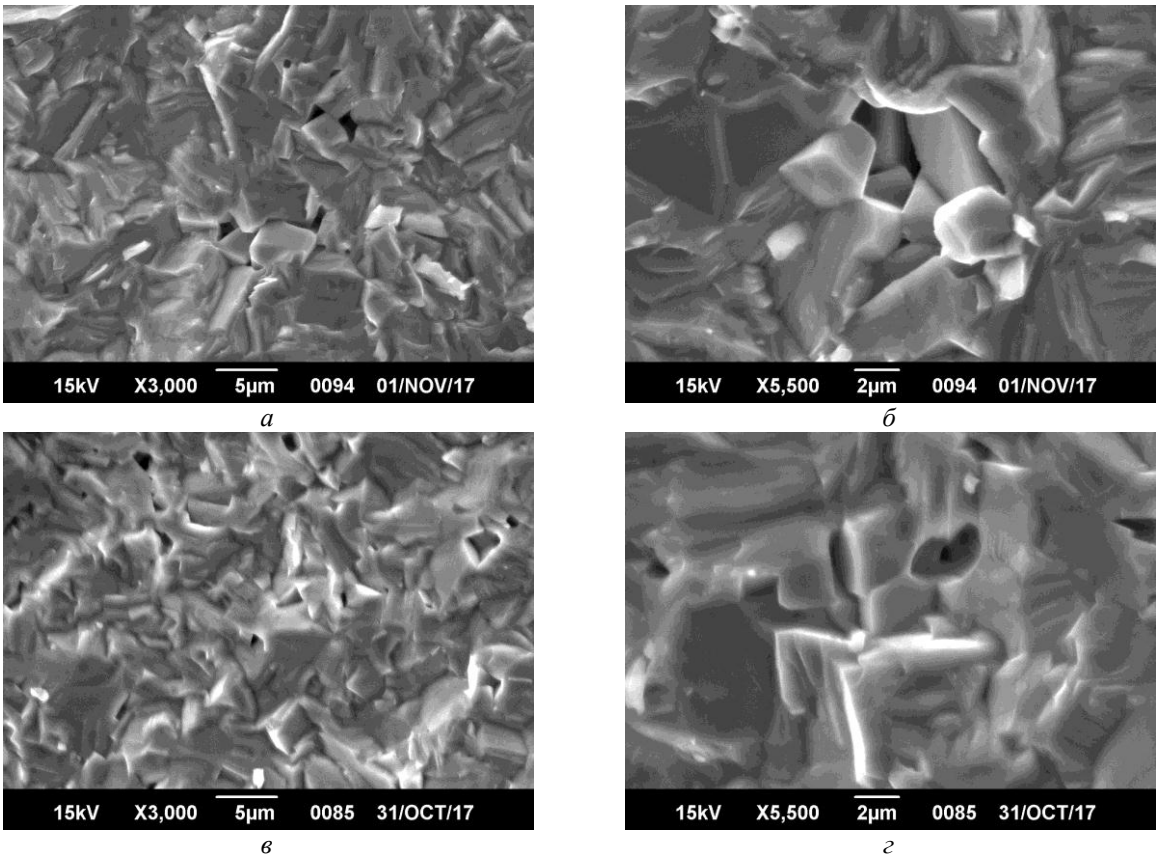


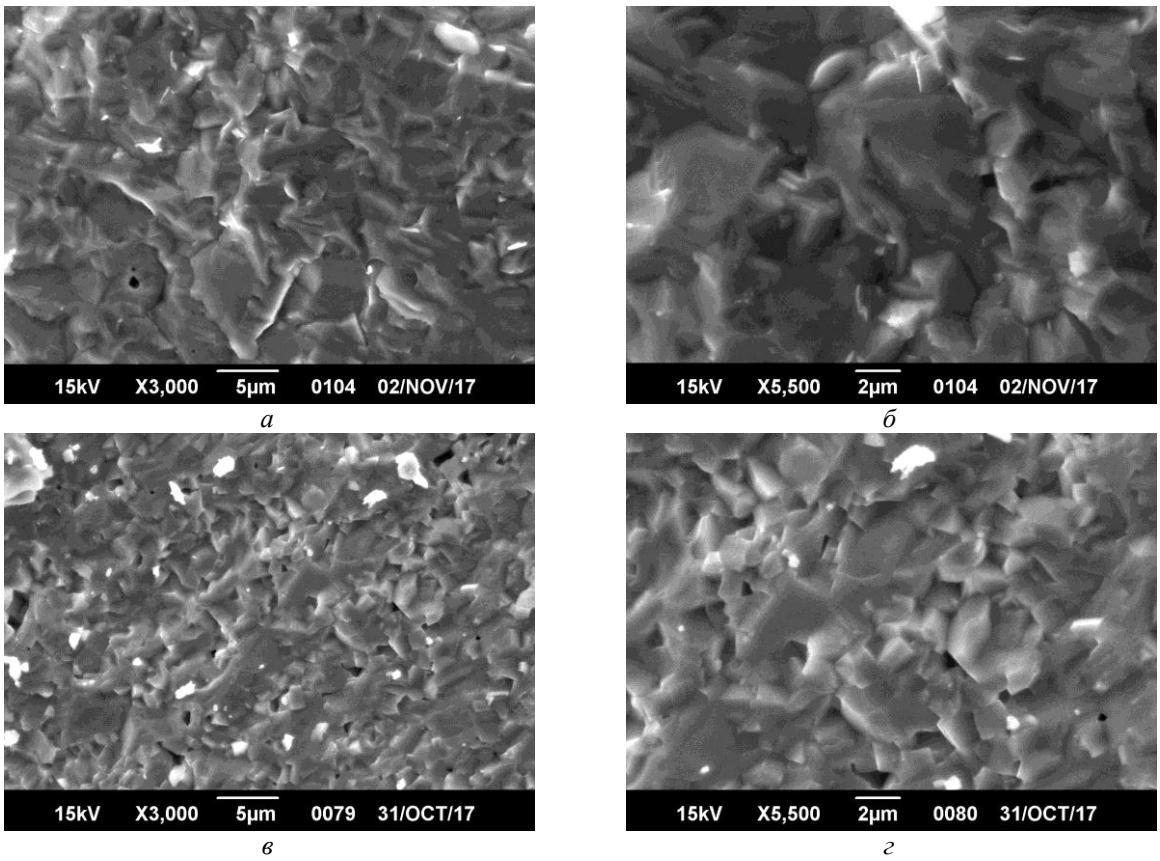
Рис. 2. Рентгенограммы ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$ с x = 0,25 до (*1*) и после (*2*) механоактивации, звездочками отмечены сверхструктурные линии, треугольниками — линии, свидетельствующие о начале формирования слоистой фазы

На рисунках 3–6 представлена микроструктура исследованных объектов до и после МО. Как можно увидеть, МО приводит к уменьшению размеров зерен и расстояний между ними. На рис.7, 8 приведено сравнение диэлектрических спектров до и после МО. Видно, что МО приводит к увеличению пиковых значений $\varepsilon/\varepsilon_0$ в объектах с x = 0,10 и снижению максимальных (при высоких температурах) значений tgδ.



а *б* *в* *г*

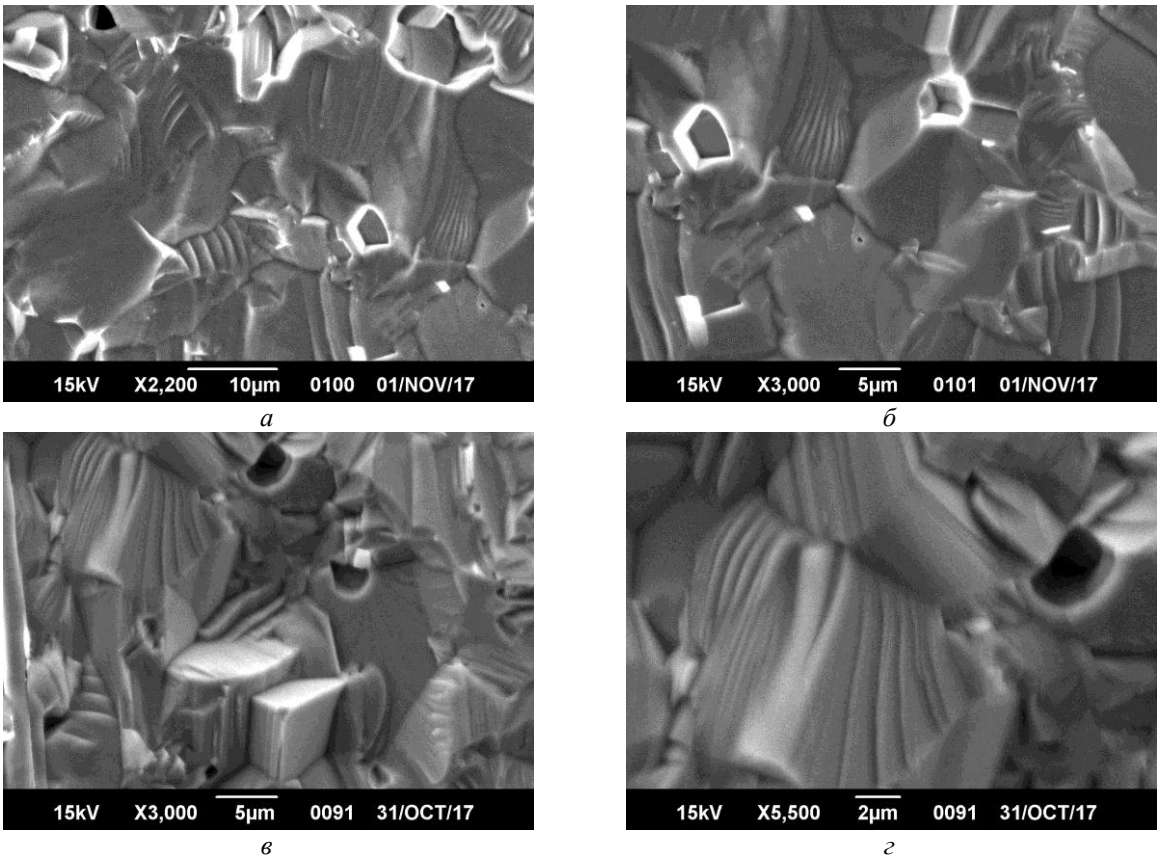
Рис. 3. Микроструктура керамик ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$: *а*, *б* — МО; *в*, *г* — не МО, x = 0,10



а *б*

в *г*

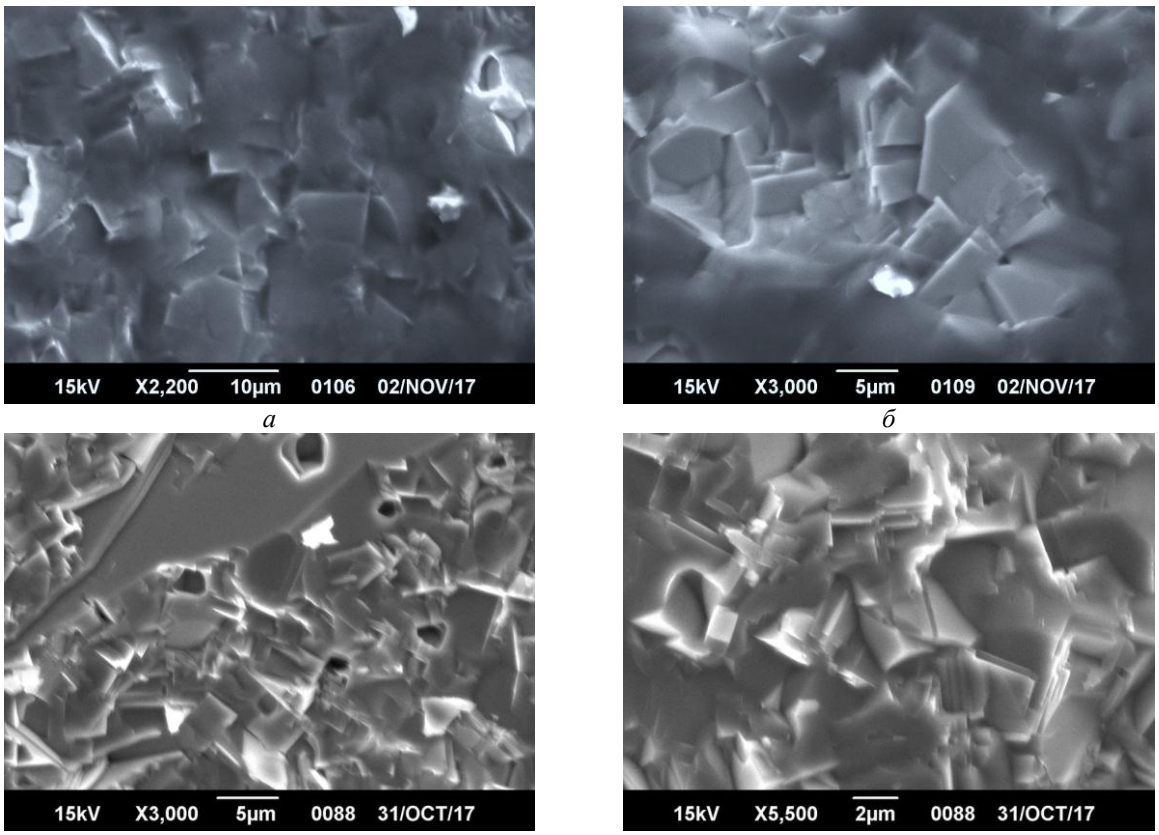
Рис. 4. Микроструктура керамик ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$:
а, *б* — МО; *в*, *г* — не МО, x = 0,25



а *б*

в *г*

Рис. 5. Микроструктура керамик ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xSr_2Nb_2O_7$:
а, *б* — МО; *в*, *г* — не МО, x = 0,10



а *б*

в *г*

Рис. 6. Микроструктура керамик ТР (1–*x*)$NaNbO_3$ — *x*$Sr_2Nb_2O_7$:
а, *б* — МО; *в*, *г* — не МО, *x* = 0,25

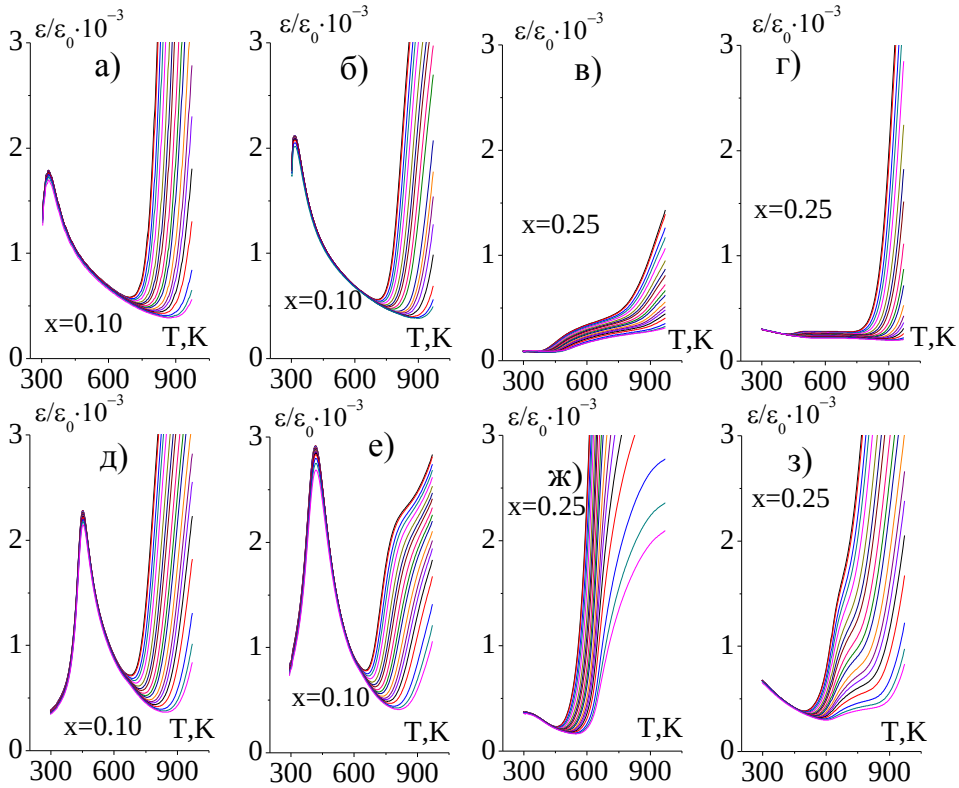


Рис. 7. Зависимость ε/$ε_0$ от температуры:
а–г — система ТР (1–*x*)$NaNbO_3$ — *x*$Ca_2Nb_2O_7$, *а*, *в* — не МО, *б*, *г* — МО;
д–з — система ТР (1–*x*)$NaNbO_3$ — *x*$Sr_2Nb_2O_7$, *д*, *ж* — не МО, *е*, *з* — МО

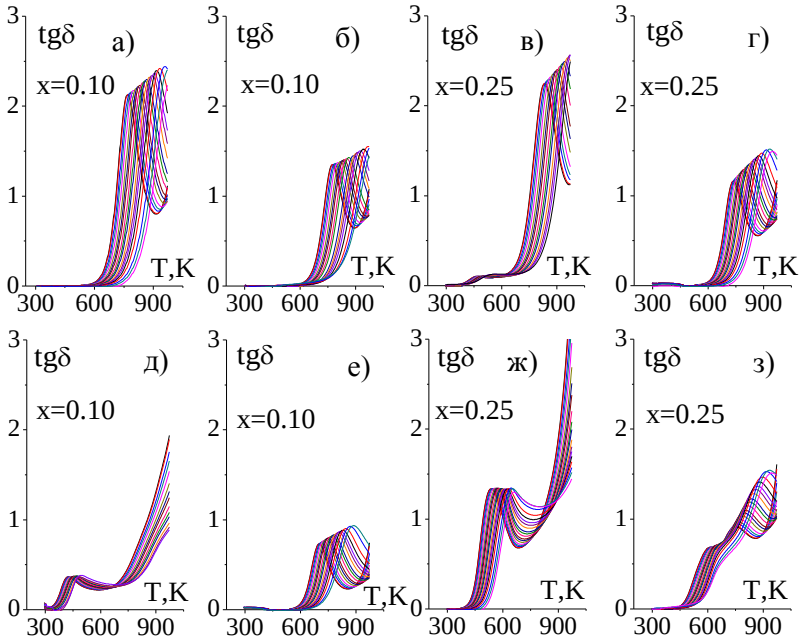


Рис. 8. Зависимость tgδ от температуры:
а–г — система ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$, *а*, *в* — не МО, *б*, *г* — МО;
д–з — система ТР $(1–x)NaNbO_3$ — $xSr_2Nb_2O_7$, *д*, *ж* — не МО, *е*, *з* — МО

Механическая обработка приводит к измельчению и деформированности частиц за счет увеличения удельной поверхности. Рост поверхностной энергии частиц и однородного параметра деформации приводит к увеличению движущей силы процесса спекания, что позволяет снизить оптимальную температуру спекания керамик.

Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при атомарном моделировании и конструировании материалов и устройств, востребованных теми отраслями реального сектора экономики, где используются теплонагруженные конструкции.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Литература

1. Зубарев Я. Ю., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем $(1–x)NaNbO_3$ — $xSr_2Nb_2O_7$, $(1–x)NaNbO_3$ — $xCa_2Nb_2O_7$ // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80, № 11. С. 1536–1538.

Сведения об авторах

Зубарев Ярослав Юрьевич
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия,
yzubarev@sfedu.ru
Нагаенко Александр Владимирович
Институт высоких технологий и пьезотехники, г. Ростов-на-Дону, Россия
avnazarenko1@gmail.com
Шилкина Лидия Александровна
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
lid-shilkina@yandex.ru
Глазунова Екатерина Викторовна
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
kate93g@mail.ru
Андрюшина Инна Николаевна
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
futur6@mail.ru
Резниченко Лариса Андреевна
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
lareznichenko@sfedu.ru

Zubarev Yaroslav Yurievich
Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
yzubarev@sfedu.ru

Nazgaenko Aleksandr Vladimirovich
Institute of High Technology and Piezo Technology, Rostov-on-Don, Russia
avnazarenko1@gmail.com
Shilkina Lydia Alexandrovna
Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
lid-shilkina@yandex.ru
Glazunova Ekaterina Viktorovna
Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
kate93g@mail.ru
Andryushina Inna Nikolaevna
Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
futur6@mail.ru
Reznichenko Larisa Andreevna
Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
lareznichenko@sfedu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.631-636
УДК 66.087 : 621.3.032.22 : 546.34´824´21

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ

В. И. Иваненко, С. В. Владимирова, Э. П. Локшин, Г. Б. Куншина, А. Т. Беляевский

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Разработан эффективный золь-гель способ синтеза перспективного анодного материала для литиевых ионных аккумуляторов на основе титаната лития в виде монофазных порошков стехиометрического состава $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой шпинели с высокой степенью гомогенизации компонентов и дисперсности частиц.

Ключевые слова:

титанат лития, анодный материал, синтез, электрохимические свойства.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANODE MATERIAL BASED ON LITHIUM TITANATE

V. I. Ivanenko, S. V. Vladimirova, E. P. Lokshin, G. B. Kunshina, A. T. Beliaevskii

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have developed an effective sol-gel method of synthesis of promising anode material for lithium ion batteries based on lithium titanate in the form of monophasic powders of stoichiometric composition of $Li_4Ti_5O_{12}$ with a spinel structure with a high degree of homogenization of the components and the dispersion of the particles.

***Keywords*:**

lithium titanate, anode material, synthesis, electrochemical properties.

Титанат лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой шпинели является одним из наиболее перспективных анодных материалов для литий-ионных химических источников тока. К преимуществам использования такого материала относят отсутствие изменений в структуре при интеркаляции и деинтеркаляции лития в процессе эксплуатации аккумуляторных батарей, обеспечение их взрыво- и пожаробезопасности, а также возможность заряда при низких (минусовых) температурах.

Для обеспечения высоких и стабильных характеристик литий-ионных аккумуляторов по емкости и количеству рабочих циклов в режиме «заряд — разряд» необходимы монофазные, наноразмерные порошки титаната лития стехиометрического состава узких гранулометрических классов. Однако известные способы синтеза таких порошков не обеспечивают всего комплекса необходимых требований. Кроме того, эти способы длительны, энерго- и реагентнозатратны, что определяет необходимость разработки более эффективных технических решений.

Для получения материалов, удовлетворяющих всему комплексу таких характеристик, наиболее подходит золь-гель способ синтеза.

В основу разработки подходов к направленному синтезу функциональных материалов на основе титаната лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ в водных средах положено рассмотрение процессов ионного замещения и реорганизации координационной сферы в акваоксогидроксокомплексах титана (IV).

Золь-гель методы получения сложных оксидов на основе переходных металлов базируются на использовании акваоксогидроксокомплексов состава $TiO_{2-x}(OH)_{2x}\cdot nH_2O$, образующихся в результате гидролиза соответствующих солей. Предполагается, что взаимодействие таких оксогидроксидов с катионами щелочных металлов должно приводить к образованию гидратированных комплексов с необходимым соотношением содержания в них металлов. Однако при протекании реакций оляции — оксоляции, характерных для оксогидроксосоединений переходных элементов, мольные отношения OH : Ti (IV) уменьшаются, что может приводить к нарушению стехиометрии синтезируемых целевых соединений. Поэтому поиск условий получения прекурсоров редких элементов со стабильной необходимой величиной катионообменных групп является определяющим для обеспечения эффективности процесса синтеза сложных оксидов этим методом.

Настоящие исследования базируются на том, что процессы оляции — оксоляции могут быть исключены, если в качестве прекурсоров для синтеза $Li_4Ti_5O_{12}$ использовать гидратированные титанаты щелочных металлов или аммония состава $TiO_{2-x}(OM^I)_{2x}\cdot nH_2O$ с соотношением M^+ : Ti (IV) $\geq$ 4 : 5 (M^I – Li^+, NH_4^+). Получение таких прекурсоров в водных средах позволит сохранить ионообменные центры и, следовательно, способность к катионному замещению. Дальнейшая корректировка условий синтеза обеспечивает образование целевого соединения с необходимым соотношением металлов.

Изучение процесса замещения катионов аммония на катионы лития проводили в интервале температур 20–95 °С. С этой целью твердую фазу гидратированного титаната аммония отмывали от избытка аммиака репульпированием до pH 8–8,5 при Ж : Т = 6–20, а затем обрабатывали раствором гидроксида лития, варьируя отношение Li : Ti (IV) от 0,8 до 1,04 моль/моль, что составляло 100–130 % от стехиометрии целевого продукта. Время гидрохимической обработки варьировали от 0,5 до 4 ч. Полученный таким образом замещнный литием прекурсор отделяли фильтрованием с последующей промывкой осадка на фильтре от маточного раствора электролита.

Установлено, что оптимальной для получения прекурсора в виде гидратированного сложного оксида с заданным соотношением Li : Ti(IV) согласно реакции:

$$5(NH_4)_2TiO_3\cdot aq + 4LiOH + 3H_2O \leftrightarrow Li_4Ti_5O_{12}\cdot aq + 10NH_4OH$$

является гидрохимическая обработка при температуре 90–95 °С и отношении Li : Ti (IV) = 1–1,04 моль/моль в течение 0,5–1 ч. Высокая степень гидратации твердой фазы прекурсора обеспечивает объемный характер протекания процесса и позволяет получать образцы с высокой степенью гомогенизации компонентов.

При термообработке такого прекурсора образуются кристаллические порошки заданного состава. Так, согласно химическому анализу отожженный при 800 °С продукт содержит 13,5 мас. % Li_2O и 86,3 мас. % TiO_2, что соответствует химическому составу $Li_4Ti_5O_{12}$. Рентгенофазовый анализ подтверждает монофазность получаемых порошов и указывает на структуру, соответствующую кубической шпинели.

При изучении продуктов синтеза установлено, что твердая фаза, образующаяся в водной среде в результате катионообменного взаимодействия при 90–95 °С, рентгеноаморфна. Ее термическое разложение носит ступенчатый характер и сопровождается несколькими тепловыми эффектами. При термолизе в интервале температур 50–300 °С наблюдается эндотермический эффект, отвечающий удалению координационной воды. В этой области температур происходит практически полная дегидратация. Экзотермический эффект в интервале температур 320–350 °С обусловлен кристаллизацией целевого продукта. Второй экзотермический эффект и незначительная потеря массы могут быть, вероятно, связаны с разрушением остаточных количеств катионов аммония, выделением аммиака и конституционной воды, образующейся при разрушении гидроксогрупп. В этой области температур завершается кристаллизация титаната лития. Термическая обработка гидратированного прекурсора позволяет, удалив воду и аммиак, получить монофазные порошки титаната лития заданного состава без катионных примесей.

Процессы термолиза хорошо коррелируют с картиной формирования рефлексов на дифрактограммах образцов при повышении температуры термообработки порошков (рис. 1), из которой следует, что увеличение температуры термообработки порошков приводит к увеличению их кристалличности. При этом наблюдается постепенное проявление всех дифракционных линий, отвечающих кристаллической структуре синтезируемого соединения, и отсутствие посторонних рефлексов.

Отсутствие посторонних рефлексов, связанных с кристаллизацией индивидуальных оксидов, на дифрактограмме подтверждает, что при использовании свежеосажденного гидратированного титаната аммония происходит химическое взаимодействие между компонентами в суспензии с образованием гидратированного аморфного продукта, содержащего заданное соотношение Li : Ti.

Разработанные подходы по сравнению с традиционным керамическим способом позволяют значительно (на 300–600 °) снизить температуру и время синтеза $Li_4Ti_5O_{12}$, увеличить гомогенизацию компонентов в целевом продукте. Это объясняется высокой химической активностью исходных прекурсоров, а также низкой температурой распада переходного комплекса с последующим образованием титаната лития.

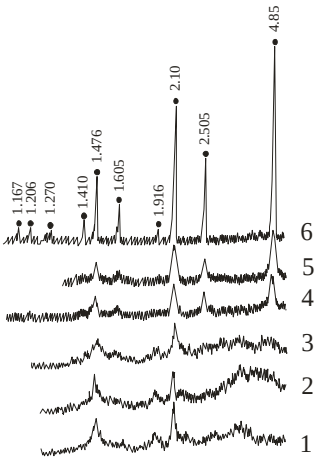


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсора $Li_4Ti_5O_{12}$ после трмообработки: *1* — 200 °С (10 ч); *2* — 250 °С (1 ч); *3* — 300 °С (0,5 ч); *4* — 350 °С (без выдержки); *5* — 400 °С (без выдержки); *6* — 500 °С (без выдержки)

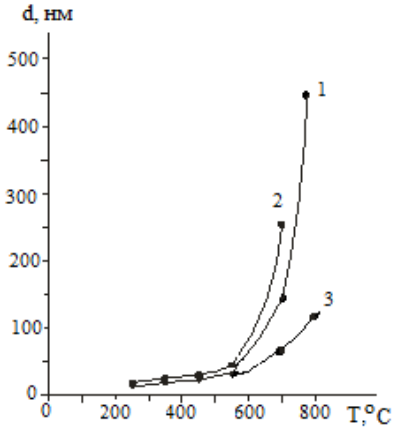
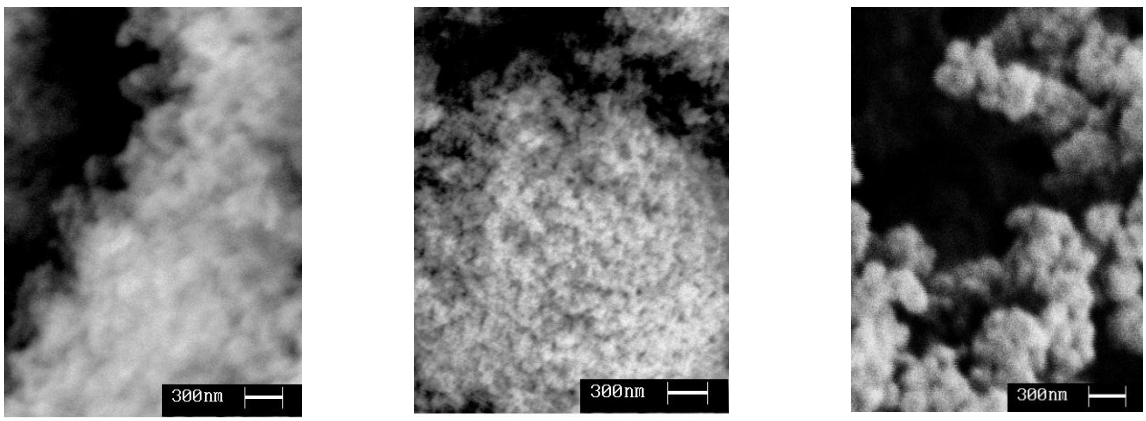


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности термообработки на дисперсность порошка $Li_4Ti_5O_{12}$: *1* — 2 ч; *2* — 8 ч; *3* — 2 ч, (порошок, легированный 0,5 мас. % лантана)

При температуре 320–350 °С, соответствующей первому экзотермическому эффекту на термограмме, получаемый порошок характеризуется удельной поверхностью, равной 88 $м^{2}\cdot г^{-1}$, что соответствует среднему размеру частиц 20 нм. Увеличение температуры и времени термообработки порошков приводит к росту размера зерен и увеличению их кристалличности. Так, при прокаливании при 800 °С в течение 0,5 ч образуется порошок состава $Li_4Ti_5O_{12}$ с удельной поверхностью 17–19 $м^2/г$, что соответствует среднему размеру частиц 80–90 нм. Двухчасовая прокалка при той же температуре приводит к образованию порошка с удельной поверхностью 3,2–3,4 $м^2/г$ и размером частиц 500–550 нм, а при 4-часовой прокалке при 800 °С удельная поверхность порошка уменьшается до 2,5–2,7 $м^2/г$ (600–680 нм). При одинаковой экспозиции уменьшение температуры прокалки до 700 °С приводит к уменьшению размера частиц. Таким образом, показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков.

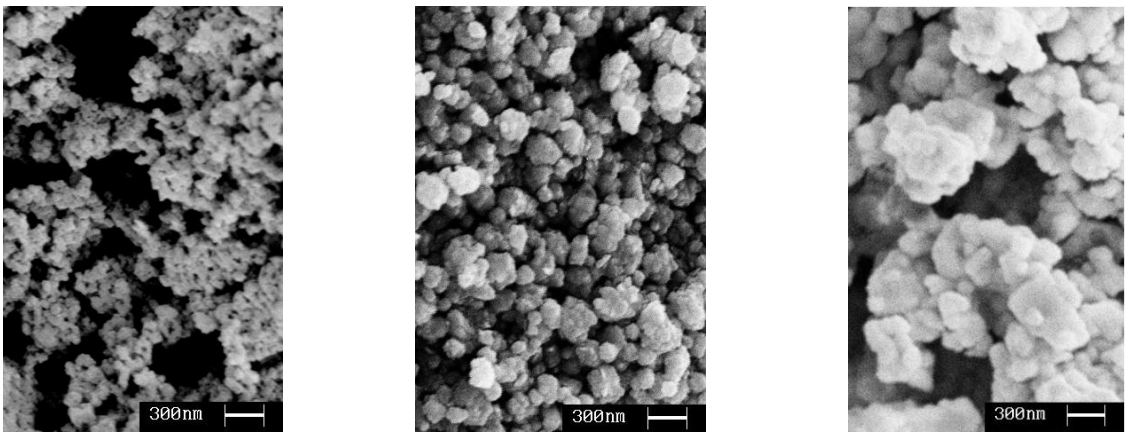
Увеличение концентрации катионов лития при гидрохимическом синтезе прекурсора приводит к уменьшению частиц порошков. Увеличение времени синтеза при повышенной температуре улучшает кристалличность порошка.

Изучены морфология и изменение размера частиц синтезируемых кристаллических порошков на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ в зависимости от температуры и времени термообработки синтезируемого целевого продукта. Повышение температуры и времени термообработки при дегидратации и кристаллизации прекурсора приводит к укрупнению частиц. На рис. 2 показаны графические зависимости среднего размера частиц (*d*, нм) порошка титаната лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ от температуры и времени термообработки прекурсора. Повышение температуры и времени термообработки прекурсора существенно влияют на морфологию образующихся порошков, увеличивая размер их зерен (рис. 3, 4).



а *б* *в*

Рис. 3. SEM-изображение порошка $Li_4Ti_5O_{12}$, полученного при выдержке 2 ч и различной температуре *t*, °С: *а* — 250; *б* — 500; *в* — 700



а *б* *в*

Рис. 4. SEM-изображение порошка $Li_4Ti_5O_{12}$, полученного при температуре 800 °С и различном времени термообработки. Время, ч: *а* — 0,5; *б* — 2; *в* — 4

Поскольку разработанные подходы позволяют на стадии катионного замещения в водной суспензии одновременно с процессом формирования литий-титанового прекурсора проводить легирование твердой фазы различными компонентами, в настоящей работе проведено легирование порошка титаната лития 0,5 мас. % лантана (III). Легированные лантаном порошки менее восприимчивы к условиям термической обработки. Введение легирующего компонента стабилизирует размер зерен порошков, который незначительно изменяется с повышением температуры прокалки (рис. 2). В результате синтеза образуются однородные по форме и по размеру частицы. Синтезируемые порошки имеют узкие гранулометрические классы крупности частиц. Получен композит с равномерным распределением твердого электролита в анодном материале (рис. 5).

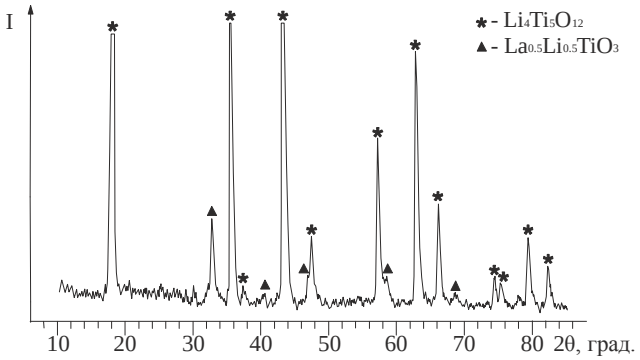


Рис. 5. Дифрактограмма композитного порошка титаната лития и твердого электролита. Температура обработки 800 °С в течение 2 ч

С целью повышения дисперсности порошков изучены условия формирования титаната лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ в разряженной атмосфере (при остаточном давлении $1\div2\cdot10^{-2}$мм рт. ст.). Показано, что в сравнении с термолизом при атмосферном давлении термолиз гидратированного прекурсора в разряженной атмосфере позволяет получить хорошо окристаллизованную фазу $Li_4Ti_5O_{12}$ при более низких температурах. В интервале температур 350–650 ºС все порошки наноразмерны (табл. 1).

Таблица 1

Изменение дисперсности порошка $Li_4Ti_5O_{12}$ в зависимости от температуры при давлении $1\div2\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.

№ опыта	Температура термообработки, °С	$S_{уд.}$, м^2/г	d, нм
1	350	112,9	15,3
2	450	83,3	20,7
3	550	40,0	43,1
4	650	16,7	103,2

Примечание. Время термообработки 4 ч.

Скорость укрупнения частиц порошков, получаемых при атмосферном термолизе при температуре более 550 ºС, резко возрастает по сравнению со скоростью укрупнения частиц, получаемых при «вакуумном» термолизе (рис. 6).

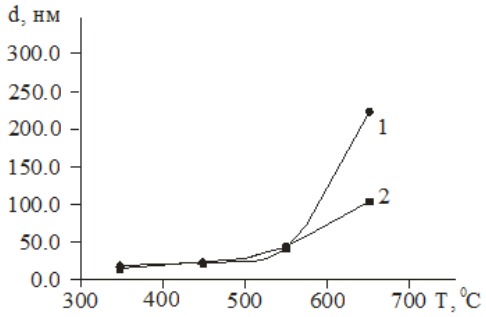


Рис. 6. Зависимости размера частиц порошков $Li_4Ti_5O_{12}$ от температуры термообработки: *1* — с выдержкой 2 ч в воздушной среде; *2* — с выдержкой 4 ч в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$мм рт. ст.

Показано, что при разряженном давлении возможно получение более дисперсных монофазных кристаллических порошков титаната лития. Использование СВЧ-обработки облегчает дегидратацию и способствует повышению дисперсности частиц порошков.

Исследования по определению электропроводности керамики, спеченной при 800 °С из порошка прекурсора, термообработанного при 500 °С в течение 1 ч и таблетированного при давлении 1000 кг/см^2, показали, что удельная электропроводность керамики при частоте 1 МГц и 25 °С составила $1 \cdot 10^{-5}$ См/см. При этом плотность керамики составила 98,3 % от кристаллохимической плотности. Апробация образцов (табл. 2) порошков литиевой шпинели в качестве анодного материала показала хорошую циклируемость (рис. 7, 8): емкость макетов оказалась близкой к теоретической и практически не снижалась при многократном циклировании в режиме заряда — разряда.

Таблица 2

Характеристики образцов порошков $Li_4Ti_5O_{12}$

№ образца	Термообработка прекурсора		Данные химического анализа		Дисперсность	
	T, °C	Время, ч	TiO_2, мас. %	Li_2O, мас. %	$S_{уд.}$, м^2/г	*d*, нм
1	700	1	84,06	13,70	13,76	125
2	800	1	83,73	13,60	5,75	300
3	800	4	83,03	14,38	3,85	448

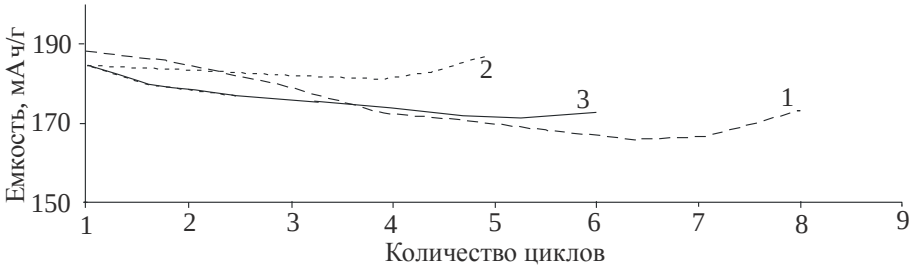


Рис. 7. Значения емкости макета литий-ионного аккумулятора при многократном циклировании в режиме заряда — разряда. Образец: *1* — 1; *2* — 2; *3* — 3

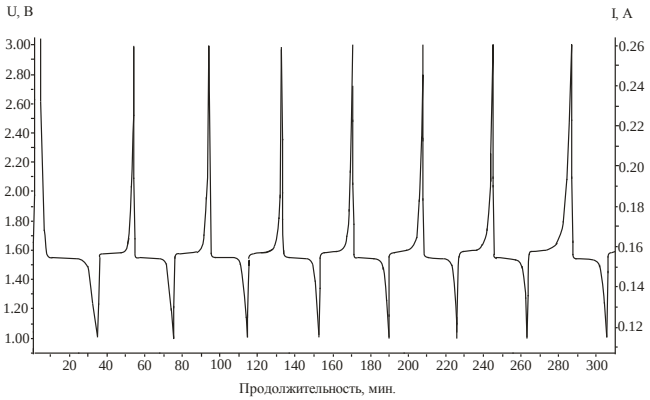


Рис. 8. Результаты циклирования макета аккумулятора с использованием в качестве анода монофазного порошка $Li_4Ti_5O_{12}$

При длительном хранении (более 5 месяцев) образцы порошков не теряли своей электрохимической активности. При испытаниях монофазного порошка $Li_4Ti_5O_{12}$ в качестве анодного материала удельная емкость не снижалась менее 140 мАч·г$^{-1}$.

Таким образом, разработан эффективный золь-гель способ синтеза перспективного анодного материала для литиевых ионных аккумуляторов на основе титаната лития в виде монофазных порошков стехиометрического состава $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой шпинели с высокой степенью гомогенизации компонентов и дисперсности частиц.

Сведения об авторах

Иваненко Владимир Иванович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru
Владимирова Светлана Васильевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
vladi_sv@chemy.kolasc.net.ru
Локшин Эфроим Пинхусович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
lokshin.ep@gmail.com
Куншина Галина Борисовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kasikov@chemy.kolasc.net.ru
Беляевский Александр Трифонович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
belya_at@chemy.kolasc.net.ru

Ivanenko Vladimir Ivanovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru
Vladimirova Svetlana Vasiljevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
vladi_sv@chemy.kolasc.net.ru
Lokshin Efroim Pinkhusovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
lokshin.ep@gmail.com
Kunshina Galina Borisovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kunshina@chemy.kolasc.net.ru
Beliaevskii Alexandr Trifonovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
belya_at@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.636-641
УДК 621.9.048

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В. И. Иванов[1], П. С. Гордиенко[2], Л. А. Коневцов[3]

[1] ФБГНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
[2] Институт химии Дальневосточного отделения РАН (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, Россия
[3] ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия

Аннотация

Приведены результаты выполненных экспериментальных исследований процесса электроискрового легирования (ЭИЛ) в направлении управления дисперсностью поверхностного слоя. Проведен анализ технологических параметров метода ЭИЛ, способствующих получению ультрамелкозернистых и наноструктурированных структур. Установлен широкий диапазон искровых импульсов по энергии разряда и длительности при ЭИЛ на одном электрическом режиме. Отмечено влияние на изменение размеров зерен технологических параметров ЭИЛ в исследованном диапазоне частоты импульсов 160 …1600 Гц.

Ключевые слова:

электроискровое легирование, искровой импульс, поверхностный слой, дисперсность структуры, зерно.

ON THE INFLUENCE OF THE ENERGY PARAMETERS OF SPARK DISCHARGES ON THE DISPERSION OF THE STRUCTURE OF THE SURFACE LAYER OF METALLIC MATERIAL

V. I. Ivanov[1], P. S. Gordienko[2], L. A. Konevtsov[3]

[1] Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
[2] Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS (FEI RAS), Vladivostok, Russia
[3] Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia

Abstract

The article presents the results of performed experimental studies of the process of electrospark alloying (ESA) in the direction of controlling the dispersion of the surface layer. The analysis of the technological parameters of the ESA method, facilitating the production of ultrafine-grained and nanostructured structures, is carried out. A wide range of spark pulses is established for the energy of discharge and duration for ESA in one electrical mode. The effect on the change in grain size of technological parameters of ESA in the investigated frequency range of pulses of 160 ... 1600 Hz, is noted.

***Keywords*:**

electrospark alloying, spark pulse, surface layer, structure dispersion, grain.

Введение. Эксплуатационные свойства различных изделий (детали машин, инструменты) в значительной степени зависят от химического и фазового состава, структуры и свойств поверхностного слоя. При этом прочностные свойства связаны с дисперсностью структуры, размерами ее зерен. Уменьшение дисперсности структуры вплоть до создания наноструктурированного слоя способствует значительному улучшению физико-механических и химических свойств поверхностного слоя, положительно влияет на увеличение ресурса изделий.

Влияние размера зерен, которое в значительной степени определяет микротвердость материалов, связанную с пределом текучести σ_T, хорошо изучено на металлических и керамических материалах с размером зерен D более 1 мкм. Согласно закону Холла — Петча [1, 2]:

$$\sigma_T = \sigma_o + k_y D^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_o — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций; k_y – постоянная.

При температуре $T/T_{пл} < 0{,}4–0{,}5$ ($T_{пл}$ – температура плавления) твердость H_V (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_T эмпирическим соотношением $H_V / \sigma_T \approx 3$ [3]. Отсюда следует размерная зависимость твердости:

$$H_V \approx H_0 + kD^{-1/2}, \quad (2)$$

где H_0 и k — постоянные.

В качестве примера автор [4] отмечает, что при 300 К микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем H_V крупнозернистого материала.

Одним из методов формирования поверхностного слоя на изделиях из металлических материалов является электроискровое легирование (ЭИЛ). Этот метод эффективно применяется более 70 лет в различных областях промышленности для увеличения ресурса деталей, инструментов, технологической оснастки, а также для восстановления размеров изношенных в процессе эксплуатации деталей [5, 6]. Эффективность его определяется созданием функциональных покрытий повышенного ресурса в процессе полярного переноса электродного материала требуемого состава. Рабочим инструментом метода ЭИЛ является электрическая искра, от параметров которой (энергия, длительность) зависит количество перенесенного с анода на катод электродного материала и его тепловое состояние; многократное воздействие искровыми импульсами ведет к изменению рельефа поверхности катода-детали, химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя.

Цель работы заключалась в определении возможности управления дисперсностью ИПС при использовании ЭИЛ, перспективности исследований в направлении создания функциональных нанокристаллических — НК (размеры зерен до 100 нм) — и ультрамелкозернистых — УМЗ (до 1000 нм) — покрытий.

Работа выполнена на основе анализа основных параметров, присущих этому методу, управление которыми может обеспечить формирование НК и УМЗ поверхностных слоев металлических материалов. Управляемые технологические параметры ЭИЛ сведены в табл. 1 вместе с характеристиками, производными от этих параметров, и их значениями. При этом все управляемые параметры составляют группы: электрические, механические, физико-химические и временные.

Таблица 1

Управляемые технологические параметры ЭИЛ и их производные

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭИЛ			
Управляемые параметры		Производные	
		параметры	значения
Электрические			
Напряжение холостого хода		Энергия импульсов, Дж	0,01 … 30
Емкость конденсаторов			
		Длительность импульсов, мкс	10 … 2000
Частота импульсов		Удельное число импульсов, $с^{-1}$	5 … 10000
Механические (кинематические и размерные)			
Электрод-инструмент с вибрирующим стержневым (дисковым) электродом			
Частота вибрации электрода		Удельное число контактов, $с^{-1}$	50–1000
Амплитуда вибрации		Длина хода электрода, мм	0,01 … 0,8
		Скорость движения электрода, м/с	До 0,1
		Сила удара электрода, Н	2 … 10
Сила прижатия электрода		Давление электрода на деталь, Н	20 … 50
Электрод-инструмент с вращающимся стержневым электродом			
Скорость вращения электрода		Частота вращения, $мин^{-1}$	До 3000
Сила прижатия электрода		Давление электрода на деталь, Н	20 … 50
Электрод-инструмент с вибрирующим и вращающимся стержневым электродом			
Частота вибрации электрода		Удельное число контактов, $с^{-1}$	50–1000
Амплитуда вибрации		Длина хода электрода, мм	0,01 … 0,8
		Скорость движения электрода, м/с	До 0,1
		Сила удара электрода, Н	1 … 6
Сила прижатия электрода		Давление электрода на деталь, Н	20…50
Скорость вращения электрода		Частота вращения, $мин^{-1}$	До 3000
Многоэлектродный вращающийся электрод-инструмент со стержневыми электродами			
Частота вращения электрода-инструмента		Линейная скорость электрода, м/с	0,5 … 2,5
		Удельное число контактов, $с^{-1}$	10 … 50
		Время контакта с деталью, мкс	5 … 50
		Сила удара электрода, Н	6 … 30
Длина перекрытия детали		Длина пути контакта, мм	10 … 50
		Давление электрода на деталь, Н	20 … 50
Размерные			
Размеры поперечного сечения электрода		Температура электрода в рабочей зоне, $f(T_{пл})$	$T << T_{пл}$
Физико-химические			
Материал анода		Физико-химические свойства материалов в исходном состоянии и в соединениях	
Материал катода			
Состав межэлектродной среды		Функции охлаждения, антикоррозионной защиты или структурообразования	
Временные			
Продолжительность обработки		Удельное время обработки, $с/см^2$	5 … 600

Анализ технологических параметров ЭИЛ, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод о возможности влияния на зернистость кристаллического металлического материала управлением электрическими и физико-химическими параметрами процесса обработки. Электрические параметры определяют энергетические показатели на контакте «электрод – деталь» в зоне действия искрового разряда: локальная температура от 3500 до 10000 ºС, а по некоторым источникам — до 20000 ºС; длительность искрового разряда 10–2000 мкс; скорость охлаждения — до 1000 град/с; согласно [7], давление ударной волны от электрической искры составляет

$(2 \ldots 7)\cdot 10^3$ ГПа. Механические параметры ЭИЛ в значительно меньшей степени влияют на зернистость материала сформированного слоя.

В качестве параметров, характеризующих НК и УМЗ покрытия, формируемые методом ЭИЛ, являются размеры блоков (зерен) структуры a и масса элементов покрытия $m_{имп}$, создаваемых каждым электроискровым импульсом. В первом приближении зависимость a и $m_{имп}$ от факторов, определяющих их значение, представляем в следующем виде:

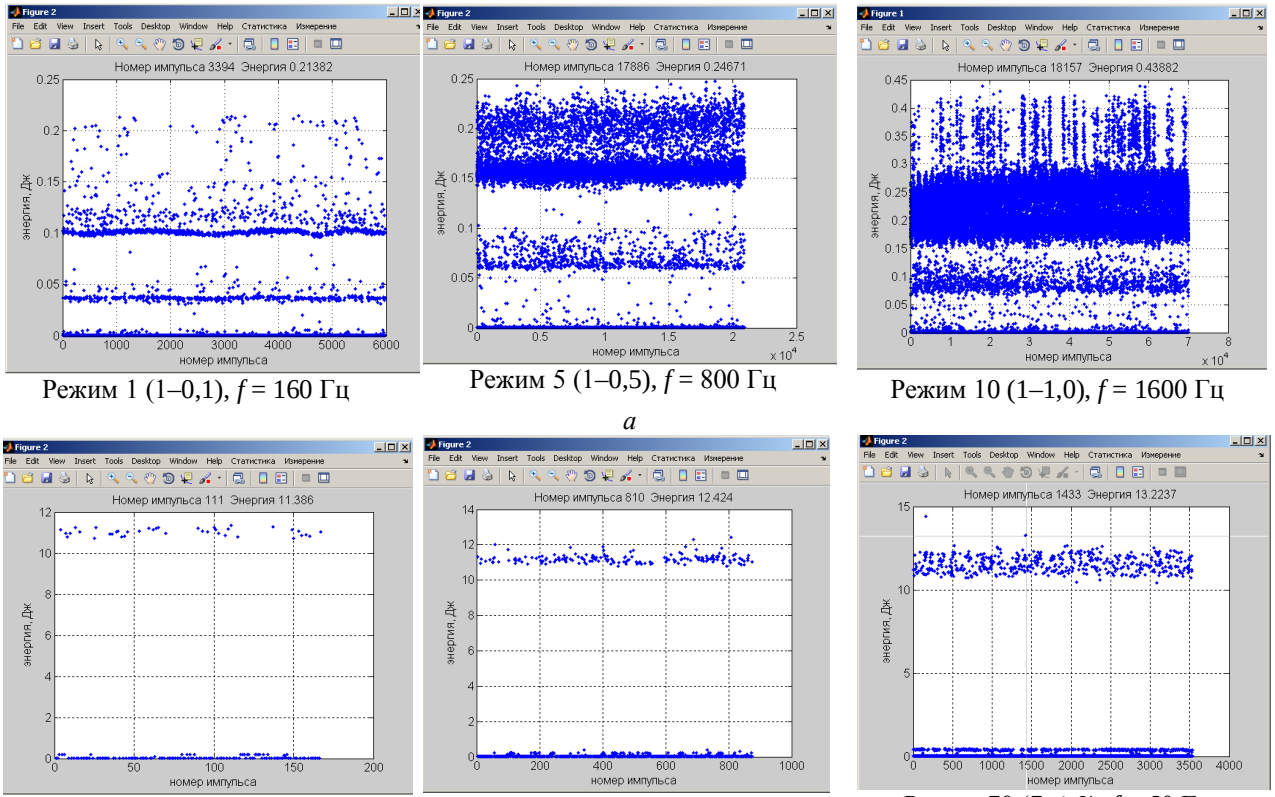
$$a;\ m_{имп} = f\,(e_{имп},\ \tau_{имп},\ T_{пл\ эл},\ g_{эл}), \qquad (3)$$

где $e_{имп}$ — энергия единичных импульсов; $\tau_{имп}$ — длительность единичных импульсов; $T_{пл\ эл}$ — температура плавления материала электрода; $g_{эл}$ — плотность материала электрода.

Методика экспериментальных исследований. Экспериментальные исследования включали энергетическую и металловедческую части. Первая часть работы выполнена с использованием методики определения энергетических параметров процесса ЭИЛ, основанной на новом техническом решении (патент РФ на изобретение № 2482943) и описанной в [8]. Методикой предусмотрено выполнение компьютерной записи процесса ЭИЛ в течение фиксированного времени (принято 10 с), обработка полученных данных с помощью компьютерных программ Matlab и L-Graf и анализ полученной информации. Обработка ЭИЛ производилась на современной универсальной установке модели «БИГ–5» [9] с использованием электродов из модельных материалов (медь, вольфрам, титан, никель и др.) и твердых сплавов типа ТК, ВК и ТТК, материал катода — сталь 45.

Вторая часть работы заключалась в исследовании методом электронной микроскопии образцов с ЭИ покрытиями по их поверхности и поперечному сечению. Использовался сканирующий электронный микроскоп “TM4000Plus”.

Результаты исследований и их анализ. На рис. 1 приведена обобщенная информация об импульсном процессе ЭИЛ, показывающая характер этого процесса. Показанные на рис. 1 энергетические картины, соответствующие разным условиям обработки в течение принятого базового времени (10 с), отражают значительное различие искровых импульсов по величине энергии и их распределению. В частности, различна в этих картинах насыщенность импульсами, которая возрастает с увеличением их частоты.



Режим 1 (1–0,1), f = 160 Гц | Режим 5 (1–0,5), f = 800 Гц | Режим 10 (1–1,0), f = 1600 Гц

а

Режим 61 (7–0,1), f = 5 Гц | Режим 65 –0,5), f = 25 Гц | Режим 70 (7–1,0), f = 50 Гц

б

Рис. 1. Энергетические картины процесса ЭИЛ стали 45 твердым сплавом ВК8 при энергии импульсов E (Дж): *а* — 0,11; *б* — 10

Говоря о неравномерности распределения импульсов в пределах всего диапазона их энергии, отметим, что они по величине энергии расположены зонами нижнего, среднего и верхнего уровней. Ряд исследованных электрических режимов состоят только из двух зон: нижней и верхней. При этом суммарное удельное количество импульсов нижнего уровня составляет значительную долю в общем их числе, а энергетический вклад импульсов нижнего уровня минимален.

На рисунке 2 показано соотношение суммарного количества импульсов и импульсов нижнего уровня для исследованного диапазона режимов ЭИЛ установки «БИГ–5». Видно, что фактическое количество импульсов малой энергии составляет 50 … 90 % от общего их числа при минимальном вложении энергии в процесс обработки.

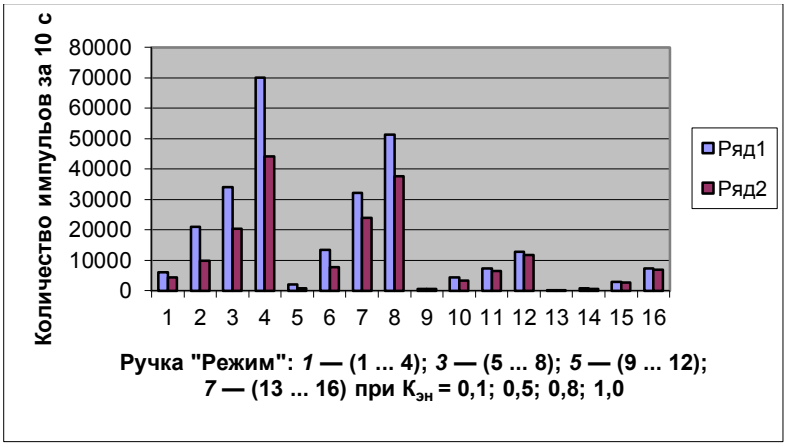
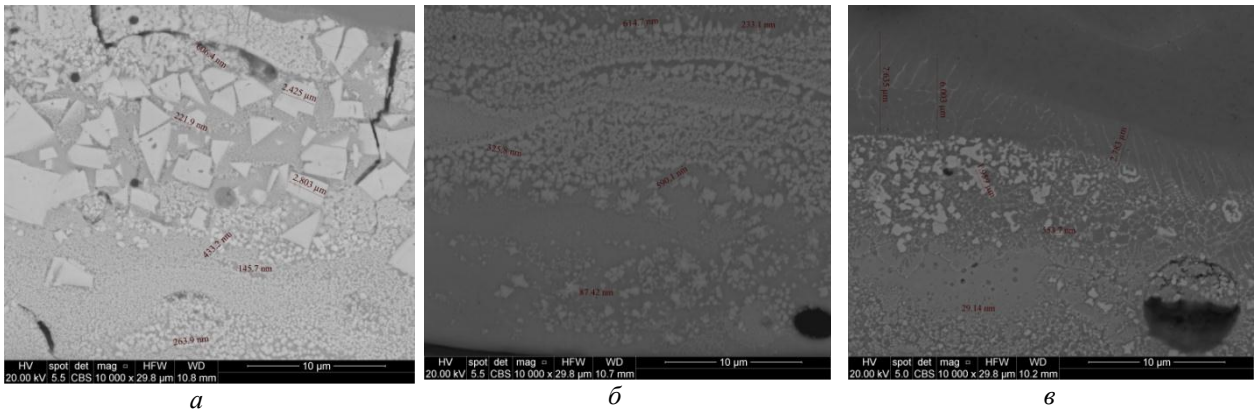


Рис. 2. Диаграмма соотношения общего количества импульсов (ряд 1) и импульсов малой энергии (ряд 2)

В настоящее время отсутствуют сведения о степени влияния таких импульсов на результаты обработки ЭИЛ, однако можно предположить, что наличие значительного количества их оказывает влияние на процесс формирования покрытия, способствуя повышению дисперсности его структуры.

Результаты металловедческих исследований образцов с ЭИ покрытиями дают основание утвердиться в правомочности такой гипотезы, требующей дальнейших целенаправленных исследований. Рассмотрено влияние энергии импульсов на дисперсность структуры ЭИ покрытия.



а *б* *в*

Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя стали 45 после ЭИЛ на установке «БИГ–5» (х10000), электрические режимы: *а* — № 11 (E = 0,22 Дж, f = 120 Гц); *б* — № 33 (E = 0,9 Дж, f = 120 Гц); *в* — № 46 (E = 1,8 Дж, f = 120 Гц)

На рисунке 3 приведены фотографии поперечных микрошлифов образцов после ЭИЛ на разных режимах установки «БИГ–5». Видно заметное различие по дисперсности поверхностного слоя-покрытия, связанное с величиной энергии искровых импульсов.

Изменением электрических параметров ЭИЛ на установке «БИГ–5» получена возможность управления размерами зерен кристаллической структуры поверхностного слоя покрытий твердым сплавом ВК8 на стали 45 от 700 до 40 нм, при этом доля НК зерен (< 100 нм) в общем объеме составляла от 5 до 50 %.

Установлено влияние на изменение размеров зерен технологических параметров ЭИЛ в исследованном диапазоне частоты импульсов 160 … 1600 Гц: ужесточение электрического режима (увеличение энергии импульсов) ведет в зависимости от теплофизических свойств материалов анода и катода как к повышению их размеров и снижению доли наноразмерных зерен, так и к обратному результату; увеличение удельной длительности обработки способствует уменьшению зернистости; обработка методом ЭИЛ с использованием электродов из металлокерамического твердого сплава ВК8 (величина зерна 1–3 мкм) способствует измельчению карбидных зерен в покрытиях.

Результаты выполненных экспериментальных исследований позволили сделать вывод о возможности методом ЭИЛ управления дисперсностью поверхностного слоя детали, перспективности продолжения исследований в направлении создания этим методом функциональных НК и УМЗ покрытий.

Литература

1. Drexler K. E. Nanosystems: Molecular mashinery, manufacturing, and computation. N. Y.: Wiley, 1992. 518 p.
2. Ten Wolde A. Nanotechnology: Towards a molecular construction kit. Boston: New World Ventures, 1998. 357 p.

3. Nanostructured materials / ed. J. Yi-Ru Ying. N. Y.: Academic Press, 2001. 350 p.
4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
5. Верхотуров А. Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
6. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) / Ф. Х. Бурумкулов и др. Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
7. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings. Pt. 1. Coating characterization. Surface & Coatings Technology. 2006. P. 1503–1510.
8. Иванов В. И. Энергетические параметры процесса электроискровой обработки металлических поверхностей: методика определения параметров (на примере установки «БИГ–1») // Электронная обработка материалов. 2015. № 51 (1). С. 105–113.
9. Иванов В. И., Гришко А. А. Электроискровая установка «БИГ–5» для универсального применения при упрочнении и восстановлении деталей и инструментов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 6. С. 20–23.

Сведения об авторах

Иванов Валерий Игоревич
кандидат технических наук, ФБГНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», г. Москва, Россия
tehnoinvest-vip@mail.ru
Гордиенко Павел Сергеевич
доктор технических наук, профессор, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
Pavel.gordienko@mail.ru
Коневцов Леонид Алексеевич
кандидат технических наук, ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия
konevts@narod.ru

Ivanov Valery Igorevich
PhD (Engineering), Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM", Moscow, Russia
tehnoinvest-vip@mail.ru
Gordienko Pavel Sergeevich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia
Pavel.gordienko@mail.ru
Konevtsov Leonid Alekseevich
PhD (Engineering), Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia
konevts@narod.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.641-646
УДК 621.9.048

ОСНОВЫ УНИВЕРСАЛЬНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

В. И. Иванов[1], А. Ю. Костюков[1], А. Е. Гитлевич[2], Л. А. Коневцов[3], С. А. Величко[4]

[1] ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
[2] Signo Erfinderclub "Innotech", г. Кассель, Германия
[3] ФБГУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия
[4] Институт механики и энергетики Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия

Аннотация

Приведены сведения о методе электроискрового легирования,(ЭИЛ), характеристиках электроискровых покрытий, их назначении и функциях, описаны примеры эффективности практического применения ЭИЛ, даны предложения по его развитию.

Ключевые слова:

электроискровое легирование, покрытие, оборудование, технология, материал.

THE BASES OF THE UNIVERSALITY AND EFFICIENCY OF THE ESA METHOD AND PROSPECTS FOR ITS DEVELOPMENT

V. I. Ivanov[1], A. Yu. Kostyukov[1], A. E. Gitlevich[2], L. A. Konevtsov[3], S. A. Velichko[4]

[1] Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
[2] Signo Erfinderclub "Innotech", Kassel, Deutschland
[3] Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia
[4] Institute of Mechanics and Energy of the N. P. Ogarev National Research Mordovian State University, Saransk, Russia

Abstract

The article contains information on the ESA method, the characteristics of electrospark coatings, their purpose and functions, describes examples of the effectiveness of the practical application of EIL, and offers suggestions for its development.

***Keywords*:**

electrospark alloying, coating, equipment, technology, material.

В России и промышленно развитых странах для модификации рабочих поверхностей деталей и инструментов и формирования на них поверхностных слоев с требуемыми эксплуатационными свойствами применяются различные методы, в том числе электроискровое легирование. Создателями новой революционной технологии обработки металлических материалов методом ЭИЛ, заложившими теоретическую и практическую основы этого метода, являются советские ученые Б. Р. и Н. И. Лазаренко [1, 2].

Метод электроискрового легирования металлических поверхностей (ЭИЛ) основан на использовании действия электрического разряда, проходящего между электродами в газовой среде. В результате искрового разряда между электродом-анодом и деталью-катодом происходит преимущественное разрушение материала электрода и перенос продуктов эрозии на поверхность детали. Высокая температура в зоне разряда (5000–11000 °С и кратковременность его действия (10–2000 мкс) способствуют протеканию микрометаллургических процессов на поверхности детали, диффузии элементов материала электрода вглубь поверхностного слоя детали без существенного ее нагрева. Многократное воздействие на обрабатываемую деталь искровыми разрядами приводит к изменению рельефа поверхности, а также состава, структуры и свойств ее поверхностного слоя.

Среди ряда достоинств ЭИЛ наиболее значимыми являются его универсальность и эффективность. Они обеспечиваются широким диапазоном регулирования электрическими режимами (энергия единичных импульсов может изменяться от сотых долей до 10–15 Дж и более), возможностью применения всех токопроводящих материалов в качестве электродов, способностью обработки наружных и внутренних поверхностей деталей и рабочих кромок инструментов, различных по форме и размерам. За счет управления электрическими режимами достигается получение поверхностных слоев измененной структуры толщиной от нескольких микрометров до 1 мм и более, а также изменение рельефа поверхности и его размерных параметров. Варьирование электродными материалами способствует приданию обработанной поверхности необходимых эксплуатационных свойств — износо-, жаро-, коррозионной стойкости и др. [3–5].

В таблице 1 [6], дополненной согласно результатам последних исследований авторов, приведены значения основных характеристик электроискровых покрытий, изменяемых в широких пределах, которые обеспечивают указанные качества метода.

Таблица 1

Характеристики электроискровых покрытий

Характеристика	Значение
Толщина, мкм	
нанесенного слоя	5–400*
белого слоя	До 250
переходного слоя	До 400
Микротвердость, МПа	
белого слоя	6000–16000
переходного слоя	3000–5500
Параметры рельефа поверхности	
характер рельефа поверхности	Выпукло-вогнутый
высота микронеровностей, мкм	Ra 1,6–Rz 360
относительная высота выступов $h_в$ / $r_в$	0,06–0,19
относительное расстояние между выступами $S_м$ / $H_{мах}$	5–9
Теплопроводность электродных материалов λ, Вт/м К	10–400
Величина зерен структуры белого слоя, нм	10–5000

* Максимальная величина указана для ЭИЛ твердым сплавом типа Т15К6 при энергии импульсов до 10 Дж при работе в ручном режиме вибрирующим электродом.

Приведенные данные подтверждают, что обработка токопроводящего материала отражается на изменении в широком диапазоне рельефа поверхности и свойств поверхностного слоя. Во вновь образованном рельефе отсутствуют протяженные выступы клинообразной в поперечном сечении формы, получаемые обработкой резанием; они преобразуются в выступы ограниченной длины, по форме близкие к шаровому сегменту и обладающие высокой несущей способностью; рельеф приобретает выпукло-вогнутый характер и его параметры одинаковы во всех направлениях. При этом нанесенный слой может достигать значительных размеров при минимальном тепловом воздействии на обрабатываемое изделие. Микроструктура слоя покрытий, в значительной степени влияющая на прочностные и теплофизические свойства основного материала и зависящая от состава материала электрода и режимов его нанесения, состоит из блоков (зерен), размеры которых могут принимать очень малые значения, исчисляемые нанометрами [7–9].

Широкие возможности управления технологическими параметрами ЭИЛ и характеристиками формируемых покрытий позволяют создавать на изделиях (деталях, инструментах) поверхностные слои различных назначения и функций (табл. 2).

Таблица 2

Назначение и функции электроискровых (ЭИ) покрытий

<table>
<tr><td colspan="4">Назначение ЭИ-покрытий</td></tr>
<tr><td colspan="3">создание функционального слоя
(контакт с внешней средой)</td><td colspan="2">создание подложки,
подслоя (отсутствие контакта с внешней средой)</td></tr>
<tr><td colspan="2">противодействие внешним факторам воздействия</td><td rowspan="2">декоративные функции (изменение цвета и рельефа поверхности)</td><td rowspan="2">Технологические (улучшение адгезии поверхностного слоя с основой)</td><td rowspan="2">Опорные (противодействие силовому нагружению поверхностного слоя)</td></tr>
<tr><td>физическому (силовому, тепловому)</td><td>химическому (коррозионному)</td></tr>
</table>

Приведем некоторые примеры эффективности практического применения метода ЭИЛ.

Упрочнение инструментов для обработки резанием металлических и неметаллических материалов, переработки растительного сырья, продуктов животноводства, рабочих органов для почвообработки (рис. 1).

а б в г

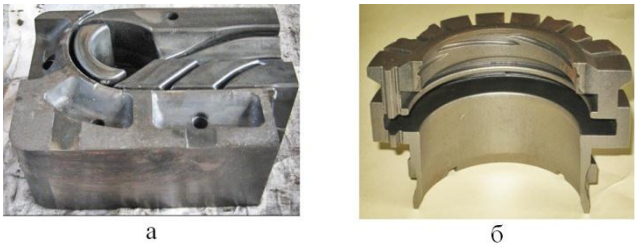
Рис. 1. Примеры упрочняемых режущих инструментов:
а — металлорежущие инструменты (резец, сверло, развертка, метчик, плашка, протяжка, фрезы);
б — труборезные ножи; *в* — ножи комбайна; *г* — лапа культиватора

Увеличение износостойкости на 200–400 % достигается нанесением ЭИ-покрытий толщиной 5–300 мкм с применением металлокерамических твердых сплавов, обработкой графитом.

Упрочнение инструментов для обработки давлением металлических и неметаллических материалов в холодном и горячем состоянии (рис. 2). Сюда отнесем разделительные, гибочные и вытяжные штампы листовой штамповки, формообразующие и обрезные штампы горячей штамповки, прокатный инструмент, пресс-формы. Повышается износостойкость на 50–400 %, что также достигается нанесением ЭИ-покрытий толщиной 5–300 мкм с применением металлокерамических твердых сплавов, обработкой графитом.

а б

Рис. 2. Примеры упрочняемых инструментов для обработки давлением:
а — пресс-форма; *б* — кольцо пресс-формы



а б

Рис. 3. Примеры объектов литейного производства, обрабатываемых методом ЭИЛ:
а — литейная форма; *б* — горловое (полу)кольцо

На рисунке 3 приведены примеры объектов литейного производства, для которых ЭИЛ применяется для *увеличения ресурса на 50–100 % и залечивания разгарных трещин.* Сюда относится также литейная оснастка стекольного производства (рис. 3, *б*). Положительный эффект достигается нанесением жаростойких покрытий никелем, танталом, твердыми сплавами, в том числе толстослойных покрытий.

Увеличение на 100–200 % износостойкости деталей, работающих в условиях трения скольжения достигается нанесением на поверхности трения антифрикционных покрытий толщиной до 50 мкм, препятствующих эффекту схватывания с материалом сопряженной детали и стойких к абразивному или другому разрушающему воздействию, используя при этом твердые сплавы и тугоплавкие соединения в сочетании с мягкими металлами и сплавами.

Восстановление размеров изношенных и бракованных деталей (рис. 4). Этот вид работ, связанный с применением ЭИЛ, касается деталей, бывших в эксплуатации и утративших размеры рабочих поверхностей, при этом сохранивших необходимую прочность. Сюда же относятся детали с прослабленными размерами при их изготовлении. Восстановлению подлежат как наружные, так и внутренние поверхности, работающие в различных условиях: неподвижных соединениях и в парах трения, в условиях контакта и трения с промежуточными материалами, в условиях воздействия агрессивных жидкостей и газов. Задача решается нанесением покрытий требуемой толщины с учетом припуска на последующую механическую обработку с возможным использованием широкого ряда электродных материалов, включая конструкционные и инструментальные стали, чугуны, цветные металлы и сплавы, твердые сплавы, графит.

Рис. 4. Примеры восстанавливаемых поверхностей деталей, работающих в неподвижных *а* (вал), *б* (шкив); подвижных соединениях — *в* (шток гидроагрегата), *г* (блок цилиндров), *д*, *е* (ротор турбины); в условиях трения с промежуточным материалом — *ж* (комплект протяжных валов) и в условиях высокотемпературной газовой коррозии — *и* (головка блока цилиндров); крупных валов — *к*, *л*

Имеются примеры успешного комплексного применения метода ЭИЛ при ремонте агрегатов, когда восстановлению подлежат основные их детали. Это гидравлические агрегаты различной техники, в том числе транспорта, сельхозтехники и др. (гидрораспределители, гидронасосы, гидроусилители). Это также делительные агрегаты тестоделителей (рис. 5), износ основных деталей которых достигает до 0,7 мм на сторону, а на отдельных участках до 3–4 мм и более. Восстановление размеров таких деталей с повышенным износом осуществляется с использованием технологии нанесения ЭИ толстослойных покрытий повышенной сплошности.

Нанесение ЭИ-покрытий со специальными свойствами. В производственной деятельности метод ЭИЛ используется также для создания поверхностных слоев, обладающих определенными свойствами, обеспечивающими функционирование соответствующих механизмов. Сюда относятся серебрение (рис. 6), золочение, палладирование и другие процессы. Задача решается использованием электрических режимов малой энергии, что позволяет наносить покрытия толщиной от 5 до 20–30 мк.

Более подробно технологические особенности применения ЭИЛ для обработки различных деталей и инструментов приведены в [10].

Эти примеры показывают высокую универсальность и эффективность метода ЭИЛ. Они свидетельствуют о перспективности использования электрической искры как технологического инструмента и являются основой для дальнейшего развития метода ЭИЛ. Это развитие видится в трех направлениях: оборудование, электродные материалы, технологии.

Оборудование. Перспективным и экономически целесообразным при выполнении ЭИЛ можно считать расширение вида поверхностей (торцовые, сложной формы), а также замену типового станочного оборудования на вращатели. При выполнении большого объема работ по ЭИЛ однотипных деталей или разных по конструкции деталей, требующих обработки разных поверхностей (наружных, внутренних, цилиндрических, торцовых, сложной формы), необходимо применение манипуляторов, робототехники. При этом надо учесть, что стабильность качественных показателей обработки достигается совершенствованием генераторов и обрабатывающих инструментов, а необходимая производительность — применением нескольких таких одновременно работающих инструментов.

а) б)

Рис. 5. Пример применения ЭИЛ при агрегатном ремонте: *а* — делительная головка тестоделителя; *б* — основание всасывающей камеры

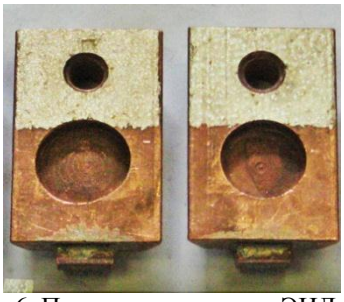


Рис. 6. Пример применения ЭИЛ для серебрения электрических контактов

Электродные материалы. Это направление обусловлено тем, что эксплуатационные свойства деталей зависят от микроструктуры, химического и фазового состава поверхностных слоев, которыми можно управлять в широких пределах применением того или иного электродного материала. Значительное улучшение эксплуатационных свойств, например износостойкость, достигается формированием наноструктурных покрытий при использовании электродов для ЭИЛ с определенным содержанием легирующих наноматериалов. Созданием электродных материалов для ЭИЛ успешно занимается ряд ведущих научных центров в России (Москва, МИСиС; Хабаровск, ИМ ХНЦ ДВО РАН), на Украине (Киев, ИПМ НАНУ).

Технологии. Наряду с развитием традиционных электроискровых технологий упрочняющей обработки многих деталей и инструментов и восстановления размеров изношенных деталей необходимо создание новых технологий с применением новых электродных материалов, нанесения многослойных покрытий с использованием нескольких отличных по составу и свойствам электродных материалов, нанесения толстослойных (более 1 мм при опорной поверхности более 80 % покрытий, комбинированных покрытий, к примеру, ЭИЛ + металлополимер); совмещенной обработки (например, ЭИЛ + лазерная обработка), использования ЭИЛ применительно к высокоточным парам трения.

Метод ЭИЛ эффективно используется во многих отраслях производства и обладает хорошей основой для дальнейшего развития.

Литература

1. А. с. 70010 / Б. Р. Лазаренко; 03.04.1943.
2. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. Электроискровой способ изменения исходных свойств металлических поверхностей. М.: АН СССР, 1958. 117 с.
3. Верхотуров А. Д. Физико-химические основы процесса электроискрового легирования металлических поверхностей. Владивосток: Дальнаука, 1992. 180 с.
4. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А. Е. Гитлевич и др. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
5. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) / Ф. Х. Бурумкулов и др. Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
6. Иванов В. И. Повышение ресурса разделительных штампов путем упрочнения и восстановления их электроискровым легированием: автореф. дис. …. канд. техн. наук. Саранск, 2000. 27 с.
7. Свойства нанокомпозитных покрытий, образованных на поверхности стали 20Х электроискровой обработкой стержневыми электродами из сталей 65Г и Св08 / Ф. Х. Бурумкулов и др. // ЭОМ. 2009. № 6. С.. 22–29.
8. Использование электроискрового легирования для управления кристаллической структурой поверхностных слоев металлов и сплавов / В. И. Иванов и др. // Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК: мат-лы междунар. науч.-практич. конф. (Минск, 7–8 июня 2017 г.). Минск, БГАТУ, 2017. С. 130–138.
9. Применение технологии ЭИЛ и наномодифицированных СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов и др. // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи: сб. мат-лов. М., 2016. С. 523–524.
10. Иванов В. И. Классификация объектов, методологические и технологические особенности электроискрового упрочнения и увеличения ресурса // Труды ГОСНИТИ. М., 2010. Т. 106. С. 31–41.

Сведения об авторах

Иванов Валерий Игоревич
кандидат технических наук, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
tehnoinvest-vip@mail.ru
Гитлевич Аркадий Ефимович
доктор технических наук, Signo Erfinderclub "Innotech", г. Кассель, Германия
irark@yandex.ru
Костюков Александр Юрьевич
кандидат технических наук, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), г. Москва, Россия
11-lab@mail.ru
Коневцов Леонид Алексеевич
кандидат технических наук, ФБГУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия
konevts@narod.ru
Величко Сергей Анатольевич
кандидат технических наук, Институт механики и энергетики Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия
velichko2005@yandex.ru

Ivanov Valery Igorevich
PhD (Engineering), Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
tehnoinvest-vip@mail.ru
Gitlevich Arkady Efimovich
Dr. Sc. (Engineering), Signo Erfinderclub "Innotech", Kassel, Deutschland
irark@yandex.ru,
Kostyukov Alexander Yurievich
PhD (Engineering), Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM" (FSBSI FSAC VIM), Moscow, Russia
11-lab@mail.ru
Konevtsov Leonid Alekseevich
PhD (Engineering), Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia
konevts@narod.ru
Velichko Sergey Anatolyevich
PhD (Engineering), Institute of Mechanics and Energy of the N. P. Ogarev National Research Mordovian State University, Saransk, Russia
velichko2005@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.646-651
УДК 546.654 + 546.831.4 + 54.31 + 53.091

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $La_2Zr_2O_7$

А. М. Калинкин[1], А. В. Усольцев[2], Е. В. Калинкина[1], В. Н. Неведомский[3]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал, г. Апатиты, Россия
[3] Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Изучено влияние механоактивации прекурсоров на образование цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ при их последующей термической обработке. В качестве прекурсоров использовались: 1) смесь оксидов La_2O_3 и ZrO_2; 2) совместно осажденные гидроксиды циркония и лантана. Предварительная механоактивация прекурсоров существенно ускоряет образование $La_2Zr_2O_7$ при прокаливании, что позволяет снизить температуру синтеза до 1100 °С и получить цирконат лантана в нанокристаллическом состоянии.

Ключевые слова:

цирконат лантана, механоактивация, синтез, нанокристаллическое состояние.

USING OF MECHANICAL ACTIVATION FOR SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE $La_2Zr_2O_7$

A. M. Kalinkin[1], A. V. Usoltsev[2], E. V. Kalinkina[1], V. N. Nevedomskii[3]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Murmansk State Technical University, Apatity Branch, Apatity, Russia
[3] A. F. Ioffe Physicotechnical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

Abstract

Influence of mechanical activation of precursors on formation of lanthanum zirconate $La_2Zr_2O_7$ during their following thermal treatment, has been investigated. Mixture of La_2O_3 and ZrO_2 oxides (1) and coprecipitated hydroxides of zirconium and lanthanum (2) have been used as precursors. Preliminary mechanical activation of the precursors considerably accelerates formation of $La_2Zr_2O_7$ in the course of annealing. This enables to decrease the synthesis temperature up to 1100 °C and to prepare lanthanum zirconate in nanocrystalline form.

***Keywords*:**

lanthanum zirconate, mechanical activation, synthesis, nanocrystalline form.

Благодаря своим структурно-химическим особенностям цирконаты РЗЭ, включая $La_2Zr_2O_7$, являются перспективными материалами для применения в качестве термобарьерных покрытий, ионных проводников, диэлектрических материалов, а также в качестве матрицы для утилизации высокорадиоактивных отходов [1, 2]. Для получения цирконата лантана применяют твердофазный синтез из оксидов, соосаждение гидроксидов с последующим прокаливанием, гидротермальный синтез, золь-гель метод, синтез в расплаве соединений и др. [1–6]. Среди перечисленных методов первые два не требуют дорогостоящих реагентов и являются достаточно простыми. Однако твердофазный синтез для обеспечения полноты протекания реакции проводят при высоких температурах (1500–1600 °C) с повторением операций прокаливания и размола спека, что препятствует образованию нанокристаллического продукта, необходимого для многих приложений. Во втором методе вследствие различия в pH осаждения гидроксидов циркония и лантана недостаточная однородность смешения компонентов прекурсора может затруднять получение стехиометрического однофазного $La_2Zr_2O_7$ [7, 8].

С целью преодоления недостатков указанных двух методов синтеза цирконата лантана нами исследовано влияние механоактивации (МА) оксидного и гидроксидного прекурсоров на процессы, протекающие при их последующей термической обработке. Следует отметить, что высокая степень диспергирования и гомогенизации смеси реагентов, накопление ими структурных дефектов в результате МА не только позволяют повысить скорость твердофазных реакций и, соответственно, снизить температуру прокаливания, но и создают условия для получения конечного продукта в нанокристаллическом состоянии [9–11].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра "Shimadzu XRD 6000" (CuK_α-излучение). ИК-спектры снимались на Фурье-ИК-спектрометре "Nicolet 6700 FTIR" в таблетках бромида калия. Удельная поверхность измерялась методом низкотемпературной адсорбции азота на установке "FlowSorb II 2300" (Micromeritics). МА стехиометрической смеси (La_2O_3 + ZrO_2) проводилась в центробежно-планетарной мельнице «АГО–2» в воздушной среде в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Подробнее методика МА смеси оксидов описана в [12].

В рентгенограмме смеси (La_2O_3 + ZrO_2) после 10 мин МА, включающей аморфное гало, кроме уширенных пиков оксидов лантана и циркония присутствуют пики гидроксида лантана; образования новых фаз не зафиксировано (рис. 1).

Данные ИК-спектроскопии подтверждают образование $La(OH)_3$, которому соответствует полоса валентных колебаний гидроксильной группы при 3604 $см^{-1}$ (рис. 2). В целом полосы поглощения в ИК-спектре смеси после 10 мин МА в области 3600–850 $см^{-1}$ наряду с данными РФА (рис. 1) позволяют заключить, что в результате взаимодействия с атмосферным диоксидом углерода гидроксид лантана частично трансформировался в аморфный основной карбонат лантана состава $La_2(OH)_{2(3-x)}(CO_3)_x$ ($x \approx 1$) [13]. В частности, сильная двойная полоса с максимумами поглощения при 1460 $см^{-1}$ и 1385 $см^{-1}$ отвечает ν_3 валентным колебаниям CO_3^{2-} группы в основном карбонате лантана, который образуется при длительном хранении La_2O_3 на воздухе. Полосы в области 750–500 $см^{-1}$ характеристичны для моноклинного диоксида циркония.

На рисунке 1 приведены также рентгенограммы механоактивированной в течение 10 мин смеси оксидов, прокаленной при различных температурах. В рентгенограммах образцов, термически обработанных при 900 °C и выше, отчетливо видны пики $La_2Zr_2O_7$, интенсивность которых растет с увеличением температуры прокаливания. Полное протекание синтеза цирконата лантана со структурой пирохлора по данным РФА происходит в результате нагревания при 1100 °C (рис. 1). Следует отметить, что вследствие намола железа в ходе механической обработки в стальной мельнице при нагреве происходит также образование примеси — феррита лантана $LaFeO_3$ (рис. 1). Для полного исключения примесей железа МА можно проводить с применением шаров из металлического циркония в стальных барабанах, внутренняя поверхность которых покрыта цирконием. При этом намол в виде тонкодисперсного циркония при отжиге смесей будет окисляться до ZrO_2, который является одним из реагентов.

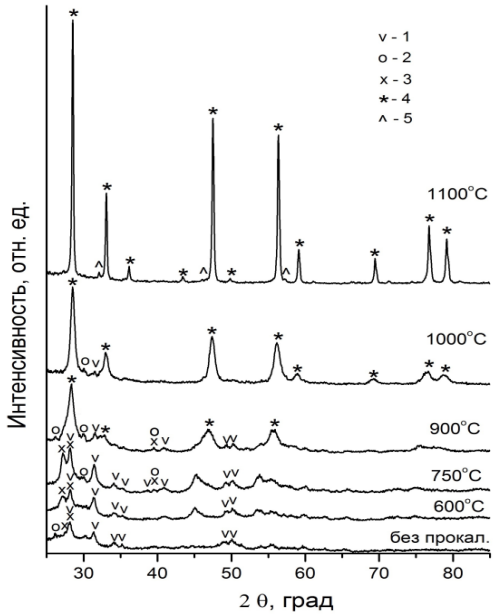


Рис. 1. Рентгенограммы смеси (La_2O_3 + ZrO_2) после 10 мин МА без прокаливания и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах. Обозначения фаз: *1* — ZrO_2 (монокл.) (PDF № 37–1484); *2* — La_2O_3 (PDF № 5–602); *3* — $La(OH)_3$ (PDF № 36–1481); *4* — $La_2Zr_2O_7$ (PDF № 17–450); *5* — $LaFeO_3$ (PDF № 37–493)

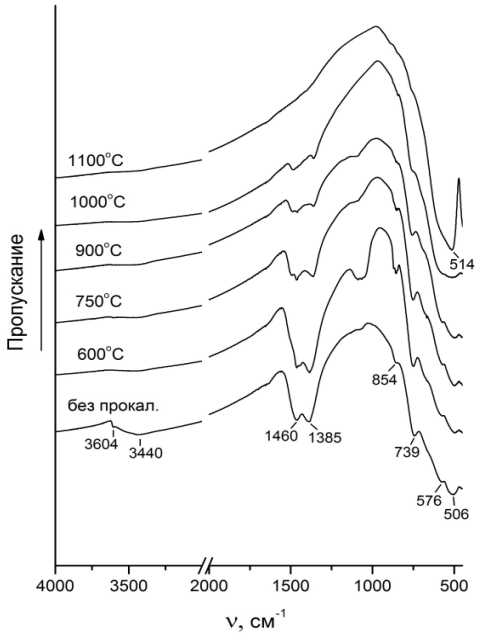


Рис. 2. ИК-спектры смеси (La_2O_3 + ZrO_2) после 10 мин МА без прокаливания и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах

По уширению пиков рентгеновской дифракции методом Шеррера был оценен средний размер кристаллитов цирконата лантана, полученного прокаливанием механоактивированной смеси при 1100 °С, который составил 80 $\pm$ 10 нм.

На кривой ДТА механоактивированной смеси оксидов циркония и лантана (не приведена) отсутствует четко выраженный экзоэффект образования цирконата лантана, что согласуется с постепенным ростом интенсивности рефлексов $La_2Zr_2O_7$ при нагревании (рис. 1). По-видимому, кристаллизация цирконата лантана протекает при температурах 900 °С и выше по мере разложения карбонатных групп, причем эндоэффект удаления CO_2 может частично компенсировать экзоэффект кристаллизации. В согласии с ИК-спектрами прокаленных образцов (рис. 2) полное удаление летучих компонентов по данным ТГ (не приведены) происходит в интервале 1100–1200 °С.

Из приведенных данных следует, что МА смеси (La_2O_3 + ZrO_2) в мельнице «АГО–2» в течение 10 мин существенно ускоряет образование $La_2Zr_2O_7$ при последующей термообработке. При прокаливании МА смеси (La_2O_3 + ZrO_2) при 1100 °С в течение 3 ч происходит полный синтез нанокристаллического $La_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора. Удельная поверхность этого образца составила 1,30 $м^2/г$.

Гидроксидный прекурсор цирконата лантана получали добавлением объединенного раствора нитрата лантана и оксинитрата циркония к раствору аммиака с последующей промывкой осадка водой [14]. МА прекурсора $La_2Zr_2O_7$ (10 г) проводили в механической ступке “Fritsch Pulverisette 2” в течение 12 ч. Прокаливание прекурсоров проводили в изотермическом режиме в интервале температур 700–1100 °С в течение 3 ч. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием микроскопа “JEOL JEM–2100F”.

На рисунке 3 приведены рентгенограммы исходного прекурсора $La_2Zr_2O_7$ (*а*) и прекурсора, механоактивированного в течение 12 ч в механической ступке (*б*), прокаленных при различных температурах. Образцы практически рентгеноаморфны после прокаливания при 700 °С. После термической обработки обоих прекурсоров при 750 °С наблюдаются несколько пиков $La_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита. Для исходного прекурсора (рис. 3, *а*) интенсивность пиков постепенно увеличивается с ростом температуры прокаливания, в то время как в случае МА прекурсора (рис.3, б) кристаллизация $La_2Zr_2O_7$ происходит в узком температурном интервале около 800 °С. Степень кристалличности прокаленного механоактивированного прекурсора выше по сравнению с прокаленным исходным прекурсором. Это свидетельствует о том, что МА прекурсора ускоряет кристаллизацию $La_2Zr_2O_7$ в процессе последующей термической обработки, обеспечивая полное протекание синтеза при 1000 °С.

Следует отметить, что пики малой интенсивности (331) и (511) проявляются в рентгенограммах обоих прекурсоров, прокаленных при 1100 °С (рис. 3), но отсутствуют в случае образцов, прокаленных при более низких температурах. Существование этих пиков является характерной чертой фазы пирохлора, которая образовалась из фазы флюорита [15].

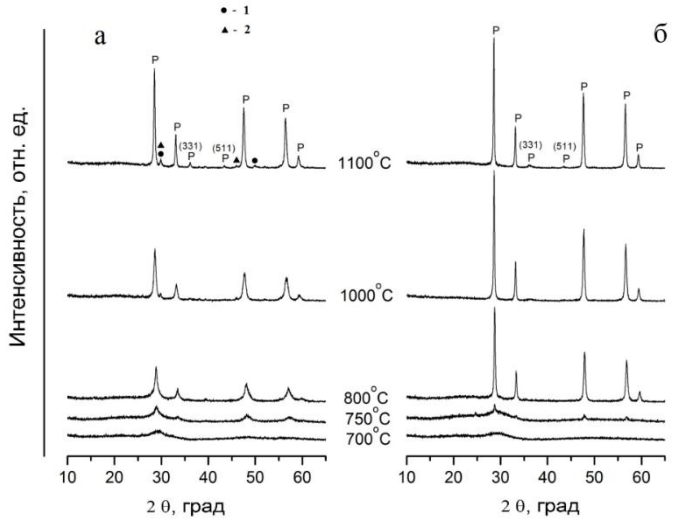


Рис. 3. Рентгенограммы исходного (*а*) и механоактивированного (*б*) гидроксидных прекурсоров цирконата лантана, прокаленных при различных температурах. Обозначения фаз:
P — $La_2Zr_2O_7$ (пирохлор); *1* — ZrO_2 (тетрагон.); *2* — La_2O_3

Отчетливо видна разница между прекурсорами, прокаленными при 1100 °С. Прокаливание МА прекурсора приводит к получению однофазного $La_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора (рис. 3, *б*), в то время как в рентгенограмме прокаленного исходного прекурсора имеются несколько дополнительных пиков малой интенсивности, которые относятся к тетрагональному оксиду циркония ZrO_2 и оксиду лантана La_2O_3 (рис. 3, *а*). По-видимому, совместно осажденные гидроксиды циркония лантана в прекурсоре без применения МА не полностью диспергированы и частично присутствуют в виде индивидуальных гидроксидов. В результате при термообработке в образцах образуются соответствующие оксиды. Предварительная МА приводит к более полной гомогенизации прекурсора и формированию однофазного $La_2Zr_2O_7$ при прокаливании.

С использованием метода Вильямсона — Холла по уширению пиков рентгеновской дифракции (рис. 3) был рассчитан средний размер микрокристаллитов (областей когерентного рассеяния) цирконата лантана, полученного из исходного и механоактивированного гидроксидных прекурсоров. Из представленных на рис. 4 данных видно, что с увеличением температуры прокаливания размер микрокристаллитов $La_2Zr_2O_7$ возрастает.

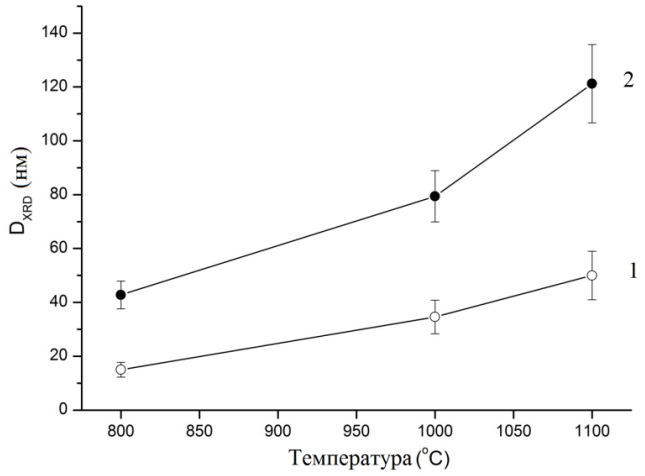


Рис. 4. Средний размер микрокристаллитов (D_{XRD}) цирконата лантана, полученного из исходного (*1*) и механоактивированного (*2*) прекурсоров, прокаленных при различных температурах

Средние значения микродеформаций решетки $La_2Zr_2O_7$, синтезированного из исходного и МА прекурсора, составили 0,14 и 0,06 % соответственно. Следовательно, МА прекурсора уменьшает микродеформации в $La_2Zr_2O_7$.

На рисунках 5 и 6 представлены ПЭМ-изображения $La_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием при 1100 °С исходного и механоактивированного гидроксидных прекурсоров соответственно. Отчетливо видно, что частицы $La_2Zr_2O_7$, синтезированные из исходного прекурсора (рис. 5), в целом больше по размеру в сравнении с частицами цирконата лантана, полученными из МА прекурсора (рис. 6).

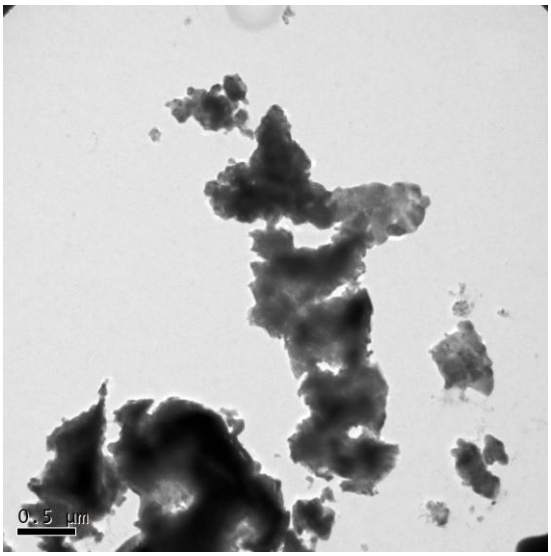


Рис. 5. ПЭМ-изображения $La_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием при 1100 °С исходного прекурсора

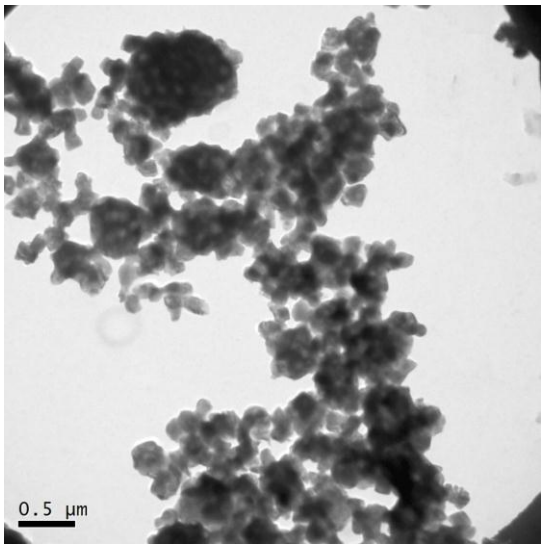


Рис. 6. ПЭМ-изображения $La_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием при 1100 °С МА прекурсора

Данные ПЭМ согласуются со средним размером частиц D_S, рассчитанным из данных по удельной поверхности ($S_{уд}$). $S_{уд.}$ образцов $La_2Zr_2O_7$, синтезированных прокаливанием исходного и МА прекурсора при 1100 ºС в течение 3 ч, составила 0,62 и 3,48 м^2/г соответственно. Значения D_S (нм) вычислялись согласно формуле: $D_S = 6000 / (\rho \cdot S_{уд.})$, где $\rho = 6{,}05$ г/см^3 — плотность $La_2Zr_2O_7$. Согласно расчету для указанных образцов величина D_S равна 1600 и 285 нм соответственно.

Следует отметить, что механическая ступка, которая применялась для МА гидроксидного прекурсора, характеризуется значительно меньшей энергонапряженностью по сравнению с мельницей «АГО–2». Нами установлено, что 12 ч истирания гидроксидного прекурсора в ступке по эффекту влияния на ускорение кристаллизации цирконата лантана при нагревании эквивалентны примерно 10 мин МА в «АГО–2» со стальной гарнитурой при 40 g с отношением шары : загрузка, равном 10 : 1.

Таким образом, показано, что МА как оксидного, так и гидроксидного прекурсоров заметно ускоряет образование $La_2Zr_2O_7$ при последующей термообработке. Как и следовало ожидать, эффект МА более ощутим для смеси оксидов, поскольку в гидроксидном прекурсоре при соосаждении в определенной степени происходит гомогенизация реагентов. Для оксидного прекурсора полный синтез нанокристаллического $La_2Zr_2O_7$ протекает при прокаливании при 1100 °С в течение 3 ч смеси (La_2O_3 + ZrO_2), механоактивированной 10 мин в «АГО–2». Как уже отмечено, без применения МА синтез из оксидов необходимо проводить при температурах на 400–500 º выше указанной, что не позволяет получить нанокристаллический цирконат лантана. В случае гидроксидного прекурсора МА, сопоставимая по эффективности с МА смеси оксидов, позволяет получить однофазный нанокристаллический $La_2Zr_2O_7$ в результате термической обработки при 1000 ºС. Кроме того, МА гидроксидного прекурсора способствует росту удельной поверхности порошков $La_2Zr_2O_7$. Повышенная удельная поверхность, в частности, является фактором, заметно улучшающим долговечность термобарьерных покрытий на основе цирконата лантана [16].

Литература

1. Закономерности образования нанокристаллических структур в системах Ln_2O_3–MO_2 (Ln = Gd, Dy; M = Zr, Hf) / В. В. Попов и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1617–1623.
2. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P. 1197–1209.
3. Synthesis of nanostructured $La_2Zr_2O_7$ by a non-alkoxide sol-gel method: From gel to crystalline powders / S. Wang et al. // Journal of the European Ceramic Society. 2015. Vol. 35. P. 105–112.
4. Systematic research on $RE_2Zr_2O_7$ (RE = La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization / A. Zhang et al. // Solid State Sciences. 2008. Vol. 10. P. 74–81.
5. Synthesis of mesoporous $La_2Zr_2O_7$ with high surface area by combining epoxide-mediated sol-gel process and solvothermal treatment / S. Wang et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. Vol. 234. P. 137–145.
6. Синтез и исследование термической стабильности высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов лантана и неодима для термобарьерных покрытий / В. Г. Севастьянов и др. // Журнал композиты и наноструктуры. 2009. № 1. С. 50–58.
7. Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$ / H. Chen et al. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 480. P. 843–848.
8. Preparation and characterization of lanthanum zirconate / J. Nair et al. // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 4517–4523.
9. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.

10. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых тел // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
11. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: СО РАН, 2009. 342 с.
12. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с применением механоактивации / А. М. Калинкин и др. // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, вып. 10. С. 1597–1604.
13. Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water / S. Bernal et al. // Reactivity of Solids. 1987. Vol. 4, Issues 1–2. P. 23–40.
14. Effect of mechanical activation of coprecipitated precursor on synthesis of $La_2Zr_2O_7$ / A. M. Kalinkin et al. // Ceram. Int. 2016. Vol. 42, Issue 14. P. 15843–15848.
15. Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$ / H. Chen et al. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 480. P. 843–848.
16. Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $La_2Zr_2O_7$ ceramic for thermal barrier coatings / H. Zhou et al. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 438. P. 217–221.

Сведения об авторах

Калинкин Александр Михайлович
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Усольцев Александр Владимирович
Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал, г. Апатиты, Россия
feodal51@mail.ru
Калинкина Елена Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Неведомский Владимир Николаевич
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
nevedom@mail.ioffe.ru

Kalinkin Aleksandr Mikhailovich
Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Usoltsev Aleksandr Vladimirovich
Murmansk State Technical University, Apatity Branch, Apatity, Russia
feodal51@mail.ru
Kalinkina Elena Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Nevedomskii Vladimir Nikolaevich
A. F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia
nevedom@mail.ioffe.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.651-654
УДК 666.3-135

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ZRO_2 ДЛЯ РАЗЛИЧНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е. А. Кораблева, М. А. Майзик, Д. В. Харитонов

АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

Аннотация

Работа посвящена керамическим материалам на основе диоксида циркония. Приведены примеры химического и фазового составов. Описаны свойства и области применения представленных материалов.

Ключевые слова:

импортозамещение, керамические материалы, фазовый состав, прочность, термоудар, ионная проводимость.

CERAMIC MATERIALS AND PRODUCTS BASED ON ZRO_2 FOR METALLURGICAL INDUSTRY

E. A. Korableva, M. A. Mayzik, D. V. Haritonov

Obninsk Research and Production Enterprise "Technologiya" Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia

Abstract

The work deals with ceramic materials based on ZrO_2. The xamples of chemical composition and phase composition are given. The properties and applications of the materials under consideration, are described.

Keywords:

import substitution, ceramic materials, phase composition, durability, thermal shock, ionic conduction.

АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина» является ведущим предприятием в разработке и изготовлении высококачественной продукции на основе керамических материалов. В настоящем докладе представлены материалы и изделия на основе диоксида циркония, стабилизированного добавками оксидов иттрия и магния.

Твердые растворы на основе диоксида циркония являются самыми стабильными и достаточно технологичными при длительном температурном применении среди других, поэтому материалы этой системы остаются востребованными в качестве износостойких деталей и твердых электролитов для длительного применения. На новом витке развития материаловедения, применяя методы нанотехнологии, возможно даже в этой хорошо известной системе получить новые функциональные материалы.

Керамика на основе диоксида циркония является основным решением для создания изделий с большим ресурсом для современных металлургических предприятий. Обеспечивается это за счет уникальных свойств диоксида циркония, таких как: коррозионная стойкость; высокая прочность и вязкость разрушения; ионная проводимость; температурная устойчивость (более 2200 °С); способность выдерживать термоудар; низкая теплопроводность.

Диоксид циркония имеет природное свойство — наличие трех кристаллических модификаций: моноклинной (α), тетрагональной (β) и кубической (γ), которые при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую: ZrO_2(мон.) ↔ ZrO_2(тетр.) ↔ ZrO_2 (куб.). Материалы в системе ZrO_2–Y_2O_3 по фазовому составу и техническому применению делятся на три группы.

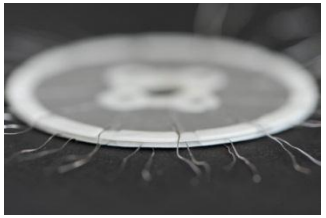
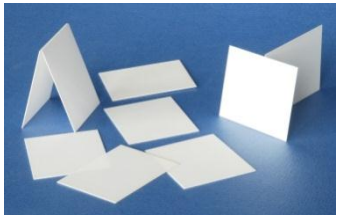
К первой группе относятся тетрагональные поликристаллические материалы в международной классификации Y–TZP. Они содержат оксид иттрия 2,5–3 мол. %. Керамика этого состава находится в тетрагональной кристаллической модификации с небольшим содержанием моноклинной. Материалы в этой области содержания оксида иттрия обладают высокой прочностью при $T_{комн}$ ($\sigma_{изг}$ = 1000–2000 Мпа) и вязкостью разрушения ($К_{1с}$ = 10–12 МПа·м$^{1/2}$) и называются керамической сталью. Значительное увеличение механических свойств этих трансформационно-упрочненных материалов обусловлено мартенситным превращением зерен метастабильного тетрагонального ZrO_2 в моноклинный ZrO_2. Они применяются в изделиях конструкционного назначения (детали машин и механизмов, пары трения, наконечники для волоконно-оптических линий связи, волоки).

Вторая группа материалов — керамика с содержанием 4–5 мол. % Y_2O_3, она называется частично стабилизированным диоксидом циркония (ЧСДЦ) в международной классификации Y–PSZ. Керамика этого состава находится в тетрагональной и кубической модификациях, обладает хорошими прочностными характеристиками при $T_{комн.}$ ($\sigma_{изг}$ = 550–700 Мпа) и вязкостью разрушения ($К_{1с}$ = 7–9 МПа·м$^{1/2}$). Материалы состава 4–5 мол. % Y_2O_3 имеют термостойкость при температурном применении 850–900 °С в режиме включения и выключения (за несколько минут) с быстрым охлаждением до комнатной температуры. Эти материалы применяются для изготовления твердых электролитов датчиков кислорода, твердооксидных элементов (ТОТЭ) для электрохимических устройств, для деталей конструкционного назначения при температурном применении 300–1000 °С.

Третья группа материалов в системе ZrO_2–Y_2O_3 — это керамика с содержанием 6–10 мол. % Y_2O_3, называется полностью стабилизированным диоксидом циркония (СДЦ) в международной классификации FSZ. Оксид иттрия добавляют в вышеперечисленном количестве для стабилизации кубической структуры в ZrO_2, т. е. для предотвращения тетрагонально-моноклинного перехода. Керамика этого состава обладает высокими проводящими свойствами, но при этом имеет низкие значения термо-механических свойств при $T_{комн.}$ ($\sigma_{изг}$ = 150–220 МПа) и вязкости разрушения ($К_{1с}$ = 2,0–3 МПа·м$^{1/2}$). Эти материалы применяются для получения твердых электролитов для ТОТЭ, кислородных насосов и огнеупоров.

Материал системы ZrO_2–MgO — это керамика с содержанием 6 мол. % MgO в международной классификации MSZ. Этот материал известен своей устойчивостью к эрозии и термическим ударам, применяется в качестве огнеупоров и датчиков окисленности сталей.

Отличительной особенностью АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» является собственное производство керамических порошков на основе диоксида циркония, что позволяет экспериментировать и получать керамику, отличную или полностью повторяющую свойства продукции любых других компаний.

	Диоксид циркония			
Добавка	**8–10 мол. %Y_2O_3**	**4–5 мол. % Y_2O_3**	**3 мол. % Y_2O_3**	**6 мол. % MgO**
Основные свойства	**Проводимость +++ Термостойкость + Прочность -**	**Проводимость + Термостойкость - Прочность ++**	**Проводимость - Термостойкость - Прочность +++**	**Проводимость + - Термостойкость+++ Прочность -**
Назначение	**ТОТЭ, кислородные насосы, огнеупоры**	**Датчики кислорода, ТОТЭ**	**Конструкционная керамика**	**Датчики окисленности сталей, огнеупоры**
				

Предприятие имеет серьезную исследовательскую базу. Качество и свойства изделий отслеживается уже на этапе получения порошков. Для получения наноструктурных материалов в системе ZrO_2–Y_2O_3 для всех групп требуются исходные нанокристаллические порошки заданных составов. В АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» разработана технология и создана технологическая линия получения порошков химическим методом. Все изделия проходят оценочные испытания, и по их результатам происходит доработка исходного материала (химический состав, процентное соотношение компонентов, размер частиц, плотность/пористость материала).

В настоящее время многие российские компании зависят от поставок импортных изделий для своего процесса. АО «ОНПП «Технология» ведет активные разработки в области импортозамещения. Научно-исследовательская база предприятия позволяет проводить полные материаловедческие исследования (РФА, СЭМ, химический анализ, механические свойства и др.) зарубежных аналогов. На основании проведенных исследований создается не уступающий аналог, учитывающий все пожелания заказчика. Предприятие готово поставлять бесплатно первый опытный образец на испытания. При положительном результате испытаний устанавливается цена, не превышающая цену импортного аналога.

Литература

1. Рутман Д. С., Топоров Ю. С., Плинер С. Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
2. Викулин В. В., Якушкина В. С., Кораблева Е. А., Исследование зависимости кислородоионной проводимости твердых электролитов из $ZrO_2 - Y_2O_3$, работающих в жидкометаллических теплоносителях, от фазового состава и структуры керамики // Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Вып. 4. Калуга: Эйдос,2003. С. 154–159.

Сведения об авторах

Кораблева Елена Алексеевна
АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
elena_1@nightmail.ru
Майзик Марина Александровна
АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
mar-majzik@yandex.ru
Харитонов Дмитрий Викторович
доктор технических наук, АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
info@technologiya.ru

Korableva Elena Alekseevna
Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
elena_1@nightmail.ru
Mayzik Marina Aleksandrovna
Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
mar-majzik@yandex.ru
Haritonov Dmitriy Victorovich
Dr. Sc. (Engineering), Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
info@technologiya.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.654-659
УДК 541.135.4

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

Г. Б. Куншина[1], И. В. Бочарова[1], А. А. Расковалов[2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация

Рассматриваются способы синтеза твердого электролита со структурой NASICON состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (LAGP). Показано преимущество способа синтеза LAGP с использованием жидкофазного прекурсора на основе оксалатного комплекса германия, что обеспечивает получение монофазного целевого продукта с высокой ионной проводимостью. Изучен ионный перенос в синтезированном твердом электролите методом спектроскопии электрохимического

импеданса. Твердый электролит LAGP тестировали относительно сохранности электрофизических свойств при длительном хранении на воздухе.
Ключевые слова:
литийпроводящие твердые электролиты, синтез, жидкофазный прекурсор, спекание, ионная проводимость, электрохимический импеданс.

STUDY OF SYNTHESIS METHODS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM-CONDUCTING $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ SOLID ELECTROLYTE

G. B. Kunshina[1], I. V. Bocharova[1], A. A. Raskovalov[2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract

The methods for synthesis of solid electrolyte with a NASICON structure and $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (LAGP) composition have been considered. The advantage of the LAGP synthesis method with the use of liquid-phase precursor on a basis of germanium oxalate complex that provides reception of monophase target product with high ionic conductivity, was shown. Ion transport in synthesized solid electrolyte was studied by the method of electrochemical impedance spectroscopy. The LAGP solid electrolyte was tested concerning safety of electrophysical properties at a long-term storage on air.
***Keywords*:**
lithium-conducting solid electrolytes, synthesis, liquid-phase precursor, sintering, ionic conductivity, electrochemical impedance.

Для создания альтернативных источников энергии и решения экологических проблем актуален поиск и разработка новых эффективных материалов для использования в качестве электродов и электролитов в электрохимических устройствах. Твердотельные неорганические аккумуляторы являются одним из новых типов литиевых аккумуляторов [1]. В их состав входят твердые электролиты с высокой проводимостью по иону Li^+ (~10^{-3}–10^{-4} См/см при комнатной температуре). Сложные фосфаты со структурой NASICON состава $Li_{1+x}Al_xM^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$, (где M^{IV} = Ti или Ge) благодаря высокой проводимости по иону Li^+, термической и химической устойчивости, стабильности на воздухе являются перспективными для использования в твердотельных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [2, 3]. Высокая ионная проводимость сложных фосфатов $Li_{1+x}Al_xM^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ связана с особенностями кристаллической структуры [4]. Узкое электрохимическое окно титанофосфата лития-алюминия $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP), обусловленное способностью Ti^{4+} к восстановлению при 2,4 В относительно Li / Li^+, приводит к ограничению напряжения функционирования и удельной мощности аккумуляторов. В противоположность этому электрохимический анализ показал, что $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP) стабилен вплоть до 7 В [5]. Твердые электролиты с широким окном электрохимической стабильности необходимы для использования в контакте с новыми высоковольтными катодными материалами ($LiCoPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, Li_2CoPO_4F), которые интенсивно изучаются в последние годы.

В этой связи представляет практический интерес изучение методов синтеза и электрофизических характеристик LAGP для использования в твердотельных ЛИА.

Твердофазный синтез LAGP

Синтез твердого электролита LAGP осуществляли путем высокотемпературного спекания смеси исходных веществ: Li_2CO_3 «ос. ч.», GeO_2 гексагональной модификации (ОСТ 48–21–72), $(NH_4)_2HPO_4$ «х. ч.» и низкотемпературной модификации γ–Al_2O_3 «х. ч.». Состав шихты рассчитывали в соответствии со стехиометрией твердофазных реакций:

$$0{,}75Li_2CO_3 + 1{,}5GeO_2 + 3(NH_4)_2HPO_4 + 0{,}25Al_2O_3 \rightarrow Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3 + 6NH_3\uparrow + 0{,}75CO_2\uparrow + 4{,}5H_2O. \quad (1)$$

Идентификацию Al-замещенных образцов проводили в соответствии с рефлексами $LiGe_2(PO_4)_3$ (JCPDS 80–1924). Частичное замещение в структуре $LiGe_2(PO_4)_3$ катионов Ge^{4+} (0,53 Å) на Al^{3+} (0,54 Å) с близкими ионными радиусами приводит к образованию твердых растворов $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ в интервале $0{,}1 < x < 0{,}6$ и не изменяет фазового состава получаемых материалов [6]. По данным рентгенофазового анализа после отжига шихты при 650 °С на дифрактограмме наряду с основным количеством исходного GeO_2 (JCPDS 36–1463) в результате твердофазного взаимодействия образуются индивидуальные соединения: пирофосфат германия GeP_2O_7 (JCPDS 82–0829) и $LiPO_3$ (JCPDS 26–1177). Проводящая фаза $LiGe_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON (JCPDS 80–1924) формируется только после многочасового 2-стадийного спекания шихты с промежуточным измельчением при температуре 950 °С. При этом незначительное количество GeO_2 исходной гексагональной модификации (JCPDS 36–1463) и высокотемпературной тетрагональной модификации GeO_2 (JCPDS 80–1922), образующейся в результате спекания, все же присутствует на рентгенограмме образца.

Объемная ионная проводимость LAGP, синтезированного способом твердофазного спекания, составляла $\sigma_{bulk} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ См/см, а общая $\sigma_{total} = 2 \cdot 10^{-5}$ См/см. Как показывает анализ литературных источников, значение проводимости $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ зависит от способов синтеза. Невысокие значения проводимости, большая продолжительность и трудоемкость многостадийного синтеза LAGP, не позволяющего получить однофазный образец, вызывают необходимость поисков новых методов синтеза, обеспечивающих удовлетворительные характеристики.

Синтез LAGP из жидкофазного прекурсора

В качестве исходных веществ для синтеза LAGP из раствора-прекурсора мы использовали доступные реактивы: $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ «ч. д. а.», $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ «ч. д. а.», $(NH_4)_2HPO_4$ «ч. д. а.», GeO_2 гексагональной модификации (ОСТ 48–21–72). В качестве водорастворимого германийсодержащего компонента готовили комплексы Ge с карбоновыми кислотами. Как известно, GeO_2 растворяется в концентрированном растворе щавелевой или лимонной кислоты с образованием комплексов следующих составов: $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ и $H_5[Ge(C_6H_5O_7)_3]$ [7]. Мы остановили свой выбор на комплексе Ge (IV) со щавелевой кислотой, поскольку полное разложение оксалатов происходило при невысокой температуре. Германощавелевую кислоту $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ получали растворением GeO_2 в концентрированном растворе щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ «х. ч.». К полученному устойчивому раствору германощавелевой кислоты $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ добавляли в соответствии со стехиометрией водные растворы $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$. В результате образовался коллективный прозрачный бесцветный раствор, содержащий 38–40 г/л в пересчете на $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. Раствор помещали в муфельную печь «МИМП–3П» с программным управлением и нагревали со скоростью 10 град/мин. В ходе упаривания густой сиропообразный раствор при температуре 300 °С разлагался с образованием вспененной воздушной массы, что обусловлено разложением оксалатов. На этой стадии исходный гель увеличивался в объеме более чем в 10 раз. Дальнейшее повышение температуры до 400 °С приводило к образованию мелкодисперсного порошка белого цвета.

По результатам термического анализа аморфного прекурсора LAGP основная потеря массы за счет термического разложения оксалатов и нитратов происходит в интервале до 600 °С, потери массы при температуре выше 600 °С не наблюдалось. Экзотермический пик при 607 °С является результатом кристаллизации. Таким образом, следует ожидать, что кристаллический электролит может быть получен спеканием прекурсора при температуре ≥ 607 °С. Это предположение подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Спекание прекурсора при 400 °С в течение 1 ч приводило к образованию рентгеноаморфного порошка. После спекания прекурсора при 650 °С в течение 1 ч образуется хорошо окристаллизованная фаза $LiGe_2(PO_4)_3$ (JCPDS 80–1924), не содержащая примесных фаз. Отсутствие на дифрактограмме рефлексов, связанных с кристаллизацией индивидуальных соединений (в отличие от твердофазного синтеза), подтверждает, что при использовании жидкофазного прекурсора химическое взаимодействие между компонентами многокомпонентного раствора происходит с получением целевого продукта без образования промежуточных соединений. Преимущество синтеза из жидкофазного прекурсора заключается в повышенной скорости образования германофосфата лития за счет того, что оксид германия после разложения оксалатного комплекса присутствует в более активном, аморфном состоянии [6]. Это дает возможность значительно сократить продолжительность синтеза благодаря лучшей гомогенизации реакционной смеси и аморфизации GeO_2. Таким образом, способ подготовки исходной смеси через жидкофазный прекурсор существенно повлиял на механизм последующего твердофазного взаимодействия. В результате перевода всех исходных компонентов в раствор с образованием истинного раствора последующее твердофазное взаимодействие протекало с образованием целевого продукта LAGP при температуре 650 °С в одну стадию без промежуточных соединений. Дальнейшее повышение температуры спекания приводило лишь к увеличению интенсивности дифракционных пиков в результате повышения кристалличности продукта. Разработанный способ получения порошкообразного твердого электролита LAGP с высокой проводимостью по иону лития защищен патентом РФ [8].

Температура плавления LAGP, определенная методом термического анализа, составила 1105 °С, что на 300 градусов ниже установленной нами ранее температуры плавления LATP (рис. 1). Относительно невысокая температура плавления дает преимущества при получении композитов на основе LAGP.

Из монофазного порошка LAGP для электрофизических измерений готовили таблетки диаметром 10–12 мм и толщиной 1–2 мм по керамической технологии. Относительная плотность таблеток, т. е. отношение измеренной методом Архимеда плотности к теоретической, составляла 85–88 %. Образцы с высокой относительной плотностью (> 88 %) получаются с трудом, для этой цели может быть полезным метод горячего прессования. Электрофизические измерения были выполнены в диапазоне частот 10^2–$2 \cdot 10^6$ Гц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами методом импедансной спектроскопии на приборе “Elins Z 2000”.

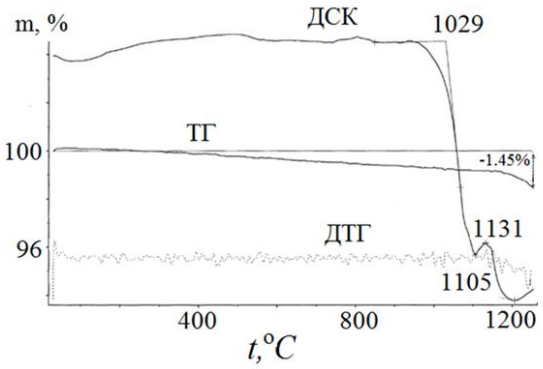


Рис. 1. Результаты термического анализа LAGP после прокаливания при 800 °C

Соответствие химическому составу $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ было подтверждено методом масс-спектрометрии (табл.).

Химический состав $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

Образец	Содержание, мас. %			
	Li_2O	Al_2O_3	GeO_2	P_2O_5
$Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (теор.)	5,36	6,10	37,56	50,97
9а	5,81	4,72	32,07	48,80
650	5,81	4,72	32,87	51,33
13	6,03	4,91	33,93	50,18
1000	5,81	4,82	33,93	51,33
2	5,81	5,10	33,40	49,72

На рисунке 2 показаны в сравнении спектры электрохимического импеданса образцов LAGP, синтезированных методом твердофазных реакций (годограф *а*) и жидкофазным методом (годограф *б*). Видно, что зависимости $Z'' = f(Z')$ на комплексной плоскости аналогичны для обоих образцов и представляют собой две полуокружности, соответствующие измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямую линию, соответствующую измерениям импеданса на низких частотах. Подобные импеданс-спектры наблюдаются в экспериментах с керамическими образцами [9]. Когда времена релаксации зарядов в объеме зерна и на границах зерен существенно различаются, спектр импеданса поликристаллического электролита выглядит как комбинация двух полуокружностей: высокочастотной, которая соответствует релаксации зарядов в объеме зерна, и низкочастотной, соответствующей переносу заряда через границу зерен. Когда времена релаксации зарядов в объеме зерна и на границах зерен отличаются незначительно, на спектре наблюдается перекрывание дуг, что существенно осложняет его анализ. Наличие одной полуокружности свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе межзеренных границ. На рис. 2 полуокружность большого диаметра указывает на то, что сопротивление границ зерен ($R_{ГР.ЗЕР.}$) является основным вкладом в общее сопротивление образца LAGP. Значение f в точке максимума на полуокружности на годографе импеданса соответствует частоте релаксации. Частота релаксации для чистой фазы со структурой NASICON обычно выше 10^5 Гц при комнатной температуре [6].

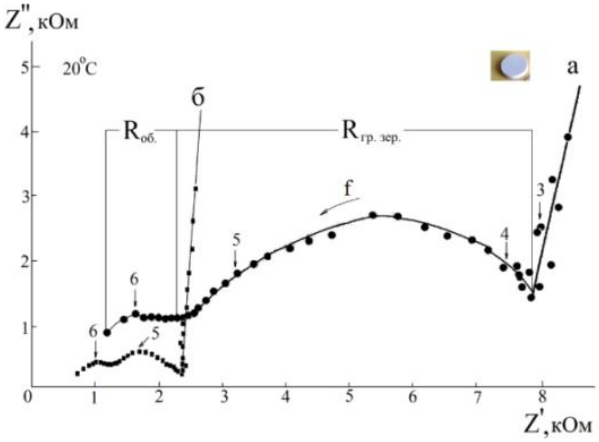


Рис. 2. Годографы импеданса LAGP, синтезированного разными методами:
а — твердофазных реакций; *б* — из раствора-прекурсора. Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц

Мнимые части имеют максимумы в окрестностях некоторой характеристической частоты $\omega_{max} = 1/RC$. Таким образом, можно определить емкость и времена релаксации процессов, протекающих в исследуемой электрохимической системе. Время релаксации τ определяется по уравнению:

$$\tau = RC \quad . \tag{2}$$

Следовательно, времена релаксации могут быть рассчитаны по частоте максимума годографа из соотношения:

$$\tau = 1/\omega_{max} = 1/2\pi f_{max}. \tag{3}$$

А значения эффективной удельной емкости можно определить по формуле:

$$C = 1/\omega_{max}R = 1/2\pi f_{max}R. \tag{4}$$

Идентификация природы соответствующих релаксационных процессов основывалась на определении значений эффективной удельной емкости [9].

Удельную ионную проводимость LAGP определяли экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений и рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{RS} \tag{5}$$

где h — толщина таблетки; S — диаметр таблетки; R — сопротивление таблетки.

Ионная проводимость керамики LAGP, синтезированной жидкофазным способом, достигала при комнатной температуре $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ См/см, что в 3 раза выше проводимости поликристаллических образцов LAGP, синтезированных нами твердофазным методом ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$ См/см). Далее было установлено, что на проводимость таблеток LAGP влияет не только температура спекания, при которой достигается высокая плотность таблеток, но и продолжительность спекания, в результате чего происходит рост зерен кристаллитов. Это, в свою очередь, приводит к снижению зернограничного сопротивления и, следовательно, к повышению общей проводимости. Таблетки LAGP спекали при температуре 850–900 °С в течение 5 и 12 ч с последующим измерением плотности и электрохимических характеристик. При увеличении продолжительности спекания таблеток до 12 ч их плотность не возрастала и составляла 85–87 % от теоретической. Однако на годографах импеданса практически отсутствовала вторая окружность в области средних частот (10^4–10^5 Гц), которая характеризует сопротивление границ зерен. Значительное снижение зернограничного сопротивления может свидетельствовать о росте зерен керамики. Максимальное значение объемной и общей ионной проводимости LAGP, измеренное после спекания таблеток в течение 12 ч, составило $1 \cdot 10^{-3}$ и $8{,}6 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно. Представленные результаты свидетельствуют о получении твердого электролита с характеристиками, не уступающими лучшим образцам LAGP [10–12].

Твердый электролит LAGP, синтезированный из жидкофазного прекурсора, тестировали относительно сохранности электрофизических свойств при длительном хранении его на воздухе в обычных условиях. Ионную проводимость образцов LAGP измеряли после хранения на воздухе в течение 30 месяцев в виде спеченной таблетки без какой-либо предварительной подготовки. Значения проводимости указывают на отсутствие изменений электрофизических свойств LAGP при хранении на воздухе в течение 30 месяцев (рис. 3). Высокая стабильность при длительном хранении на воздухе LAGP вызывает повышенный интерес к твердым электролитам на основе сложных фосфатов.

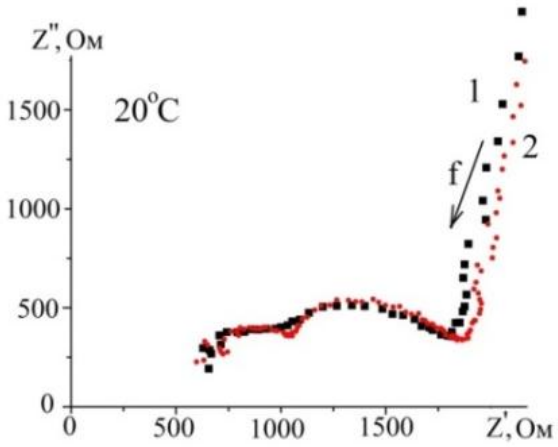


Рис. 3. Годограф электрохимического импеданса исходного LAGP (*1*)
и спустя 30 месяцев хранения в обычных условиях (*2*)

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

Литература
1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // Acta Materialia. 2013. Vol.61. P. 759–770.
2. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries / C. Cao et al. // Front. Energy Res. 2014. Vol. 2. Art. 25. P. 1–10.
3. Золь-гель синтез твердого электролита $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)$ / Г. Б. Куншина и др. // ЖНХ, 2014. Т. 59, № 5. С. 589–595.
4. Сигарев С. Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом $[M_2P_3O_{12}]_{3\infty}$: кристаллическая структура и физические свойства. I. Литийпроводящие фосфаты // Кристаллография. 1992. Т. 37, вып.4. С. 1055–1086.
5. Feng J. K., Lu L., Lai M. O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ // J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 501. P. 255–258.
6. Cretin M., Fabry P. Comparative study of lithium ion conductors in the system $Li_{1+x}Al_xA_{2-x}^{IV}(PO_4)_3$ with A^{IV} = Ti or Ge and $0 \le x \le 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2931–2940.
7. Комплексонатный синтез германатов / В. Д. Журавлев и др. // ДАН. 2008. Т. 422, № 2. С. 197–201.
8. Пат. 2583762 Рос. Федерация, МПК H01M 10/056 (2010.01). Способ получения порошкообразного твердого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015114901/07; заявл. 20.04.15; опубл. 10.05.16, Бюл. № 13.
9. Irvin J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy // Adv. Mater. 1990. Vol. 2, no. 3. P. 132–138.
10. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ solid electrolyte // Ceram. International. 2015. Vol. 41. P. 8562–8567.
11. Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Иваненко В. И. Получение твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ с высокой ионной проводимостью // Перспективные материалы. 2016. № 12. С. 16–24.
12. Cold sintering process of $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ solid electrolyte / S. S. Berbano et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 2123–2135.

Сведения об авторах

Куншина Галина Борисовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kunshina@chemy.kolasc.net.ru
Бочарова Ирина Витальевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
zorenko_2000@mail.ru
Расковалов Антон Александрович
кандидат химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
other@e1.ru

Kunshina Galina Borisovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kunshina@chemy.kolasc.net.ru
Bocharova Irina Vitaljevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
zorenko_2000@mail.ru
Raskovalov Anton Alexandrovich
PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
other@e1.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.659-664
УДК 546.284; 547.979.733

МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКАТА МАГНИЯ Zn-ТЕТРА(*МЕЗО*-ФЕНИЛ)ПОРФИНОМ

И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, Т. К. Рочева, Л. Ю. Назарова, Б. Н. Дудкин, Д. В. Белых

Институт химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Аннотация

Методом термообработки синтезирован силикат магния, модифицированный Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфином, в водной среде с небольшим содержанием этилового спирта. На основании результатов рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии,

термогравиметрического анализа и электронной спектроскопии в УФ- и видимой области установлено, что в полученном образце индивидуальные молекулы Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфина фиксированы на поверхности неорганической матрицы за счет их экстракоординации гидроксильными группами силиката магния.
Ключевые слова:
слоистый силикат, органомодифицированный силикат магния, Zn-тетра(мезо-фенил)порфин.

MODIFICATION OF MAGNESIUM SILICATE WITH Zn-TETRA(*MEZO*-PHENYL)PORPHINE

I. V. Loukhina, A. Yu. Bugaeva, T. K. Rocheva, L. Yu. Nazarova,* B. N. Dudkin, *D.* V. *Belykh

Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia

Abstract

Magnesium silicates modified with Zn-tetra(*mezo*-phenyl)porphine have been synthesized by heat treatment in water containing small amount of ethanol. X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, and UV-Vis spectroscopy studies have shown that the synthesized sample contain individual molecules of Zn-tetra(*mezo*-phenyl)porphine fixed on the inorganic substrate surface by extracoordination with hydroxyl groups of magnesium silicate.
***Keywords*:**
layered silicate, organically modified magnesium silicate, Zn-tetra(mezo-phenyl)porphine.

Порфиринаты металлов представляют интерес в качестве веществ, эффективно передающих [1] и собирающих солнечный свет [2] в системах искусственного фотосинтеза, активных компонентов химических сенсоров [3], экологически безопасных материалов для очистки окружающей среды от токсичных загрязняющих веществ [4], фотосенсибилизаторов в солнечных батареях [5, 6] и каталитических системах [6–9], при лечении онкологических заболеваний [10].

Привлекательность гибридных систем на основе слоистых силикатов заключается в потенциальном увеличении растворимости в водной фазе органического компонента [11, 12] и улучшении фотохимической стабильности [6] фотосенсибилизаторов.

Порфиринатом металла, используемым в работе, был Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфин (далее — Zn-ТФП). Zn-ТФП и его аналоги могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов в каталитических системах [7–10, 13].

Целью работы является синтез силиката магния, модифицированного Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфином и исследование полученного гибридного материала.

Экспериментальная часть

Синтез Zn-ТФП и спектральные характеристики соответствуют методике [14]. Синтез органомодифицированных силикатов магния с использованием Zn-ТФП осуществляли методом термообработки двумя способами.

Способ 1. Синтез органомодифицированного силиката магния проводили методом термообработки с использованием свежеприготовленного гидроксида магния, золя диоксида кремния, фторида лития не менее 34 ч при нагревании (100 ± 3 °C) [15]. К полученному золю силиката магния при интенсивном перемешивании добавляли спиртовой раствор Zn-ТФП (c = 0,0005 г/см^3) и оставляли перемешиваться в течение 24 ч при нагревании (100 ± 3°C). Мольные соотношения исходных компонентов: 1 MgO : 1,34 SiO_2 : 0,05 Li : 0,001 Zn-ТФП. Образец центрифугировали, трижды промывали этанолом и сушили при 40 °C.

Способ 2. Силикат магния, полученный способом 1, промывали дистиллированной водой, затем центрифугировали, операцию повторяли трижды, и высушивали образец на воздухе при 40 °C. Силикат магния распускали в этиловом спирте, оставляли перемешиваться в течение 1 ч. Затем вводили в реакционную среду раствор Zn-ТФП в этаноле. Процесс проводили при перемешивании и нагревании (78 ± 3°C) в течение 24 ч. Мольные соотношения исходных компонентов: 1 MgO : 1,34 SiO_2 : 0,05 Li : 0,001 Zn-ТФП. Образец центрифугировали, трижды промывали этанолом и сушили при 40 °C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошка на дифрактометре “Shimadzu XRD-6000” (излучение $Cu_{K\alpha}$, область углов 2–70 ° 2θ, скорость съемки 1 °·мин$^{-1}$, шаг съемки 0,05 °, время экспозиции 3 с).

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили на синхронном термическом анализаторе “Netzsch STA 409 PC/PG” в платиновых тиглях со скоростью нагревания 10 °C/мин в атмосфере воздуха.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре “Shimadzu UV-1700” (PharmaSpec) в кварцевых кюветах 10 мм в области 300–800 нм с использованием дистиллированной воды (органомодифицированный образец) и хлороформа (Zn-ТФП) в качестве растворов сравнения.

Площадь удельной поверхности исходного силиката определяли методом физической сорбции азота на приборе “ASAP 2400 V3.07”.

Результаты и обсуждение

На рентгенограмме силиката магния (рис. 1, *1*) присутствуют рефлексы $d_{020\,110}$ 0,448; d_{022} 0,323; $d_{130\,220}$ 0,253; d_{310} 0,172; d_{060} 0,152 нм, подтверждающие формирование 2 : 1 триоктаэдрических магнийсиликатных слоев. Магнийсиликатные слои в образце расположены разупорядоченно, так как на рентгенограмме в области малых углов отсутствует рефлекс 001 (рис. 1, *1*).

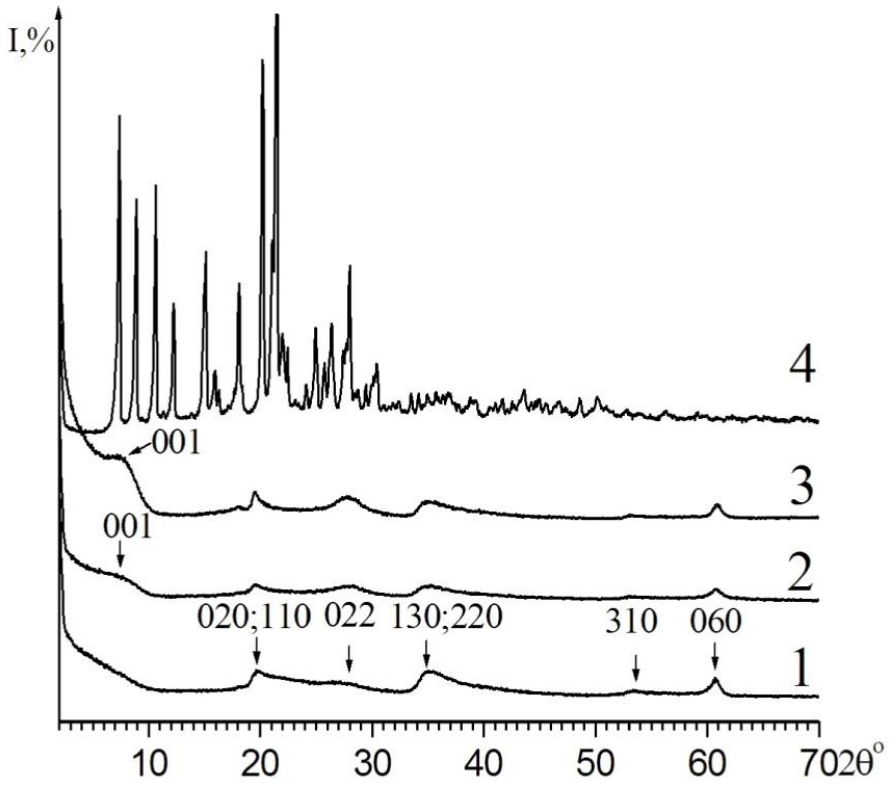


Рис. 1. Рентгенограммы силиката магния (*1*); образцов, синтезированных способом 1 (*2*), способом 2 (*3*); Zn-ТФП (*4*)

Zn-ТФП имеет кристаллическое строение, о чем свидетельствует набор узких дифракционных пиков на его рентгенограмме (рис. 1, *4*). Три наиболее интенсивные линии находятся в области углов 21,428; 20,190; 7,343 ° 2θ, что соответствует *d* 0,414; *d* 0,439; *d* 1,203 нм.

Крупные окристаллизованные частицы Zn-ТФП на поверхности силикатных частиц в образцах, полученных способами 1 и 2, не образуются, поскольку на рентгенограммах (рис. 1, *2, 3*) наблюдаются только рефлексы фазы силиката магния. В обоих случаях магнийсиликатные слои уложены в пакеты, что подтверждается наличием рефлекса 001 в области углов 5–9 ° 2θ (рис. 1, *2, 3*). Образец, полученный способом 1, окрашен в отличие от образца, полученного способом 2, белого цвета, характерного для исходного силиката.

Разность между значением межплоскостного расстояния рефлекса 001 органомодифицированного силиката магния и значением размера слоя неорганической матрицы (для смектитов 0,96 нм [16]) равна величине межслоевого пространства для органомодифицированного образца. Межплоскостное расстояние рефлекса 001 (d_{001}) образцов, полученных способами 1 и 2, составляет 1,148 нм. Значение межслоевого пространства: 1,148 нм – 0,96 нм = 0,188 нм. Сопоставление размера межслоевого пространства образцов с размерами молекулы тетрафенилпорфина 1,7 × 1,7 × 0,46 нм (В × Ш × Т) [17, 18] свидетельствует о том, что интеркаляция Zn-ТФП в межслоевое пространство образцов не протекает. Следовательно, в случае окрашенного образца, полученного способом 1, молекулы Zn-ТФП располагаются на поверхности частиц силиката магния, тогда как отсутствие окраски у образца, полученного способом 2, указывает на то, что молекулы Zn-ТФП не закрепляются на поверхности частиц силиката магния.

Подробное рассмотрение кривых комплексного термического анализа исходного силиката магния (рис. 2, *а*) проведено ранее [14, 18]. Первой области потерь по массе в органомодифицированном образце, полученном способом 1, соответствует эндоэффект, что обусловлено удалением адсорбированной воды. Происходит смещение критической точки эндоэффекта в органомодифицированном образце (61 °С) — рис. 2, *б* — в область более низких температур по сравнению с исходным силикатом магния (95 °С), что вызвано присутствием Zn-ТФП в его составе. Аналогичное смещение наблюдается в случае силиката магния, модифицированного производными хлорина e_6 [15, 19].

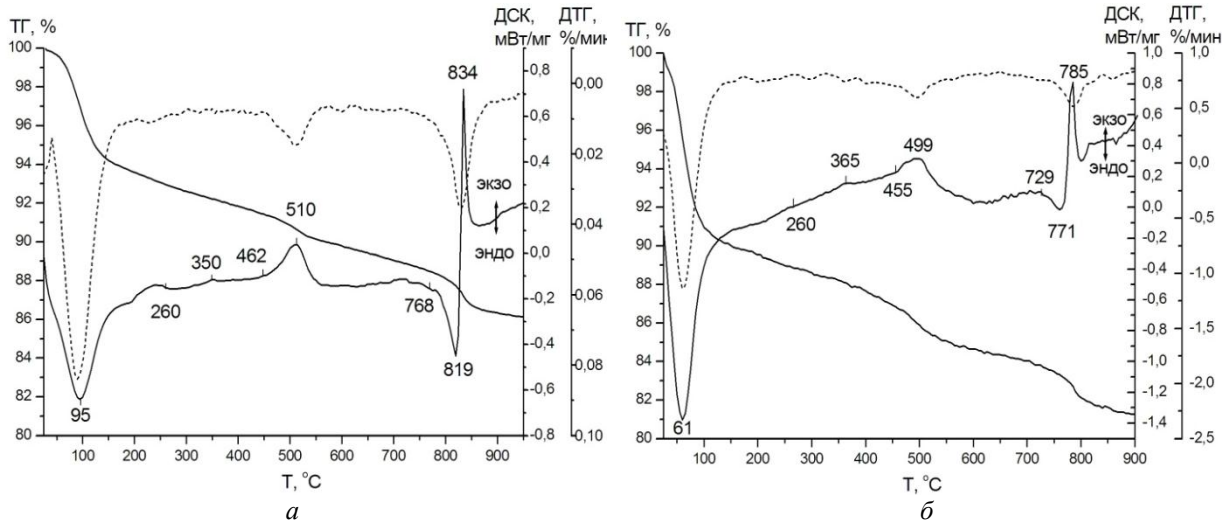


Рис. 2. Кривые ДСК, ТГ, ДТГ силиката магния (*а*), органомодифицированного продукта, синтезированного способом 1 (*б*)

Экзотермические эффекты в области 260–600 °С обусловлены процессами окислительной термодеструкции Zn-ТФП и сопровождаются потерей массы образца (рис. 2, *б*). Следует отметить, что в указанной выше области, наряду с процессами окислительной термодеструкции Zn-ТФП, конкурирует процесс удаления остаточной адсорбированной воды. По результатам ДСК, дегидроксилирование магнийсиликатных слоев в органомодифицированном образце начинается при 729 °С (рис. 2, *б*), что ниже на 39 °С по сравнению с исходным силикатом магния (768 °С (рис. 2, *а*)). Смещение в область низких температур максимума экзоэффекта образования энстатита (834 → 785 °С; 49 °С) в органомодифицированном образце обусловлено более высокой площадью удельной поверхности образца, образующегося после разложения Zn-ТФП.

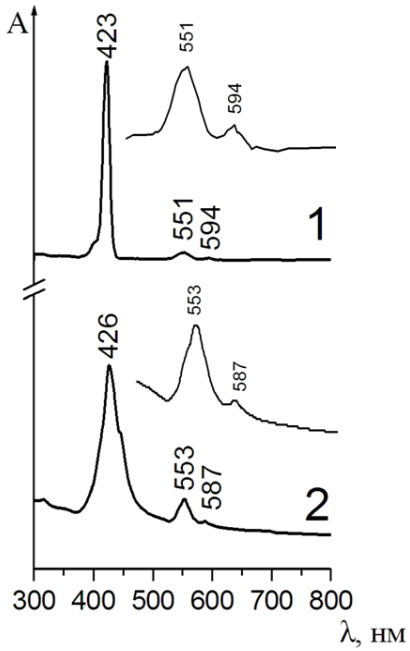


Рис. 3. Спектры поглощения (λ = 300–800 нм) Zn-тетра(*мезо*-фенил)порфирина (*1*), органомодифицированного продукта, синтезированного способом 1 (*2*)

В электронном спектре поглощения продукта, полученного способом 1, наблюдаются полосы, характерные для порфиринатов металлов: полоса Соре (426 нм) и две полосы в видимой области (553 и 587 нм) — рис. 3. Известно [20, 21], что природа экстралиганда влияет на спектр поглощения, что и проявляется в электронном спектре органомодифицированного силиката магния. Подщепление полосы Соре и полосы 553 нм (рис. 3), вероятно, вызвано взаимодействием Zn-ТФП за счет экстракоординации гидроксильными группами силиката магния. Смещение полос поглощения может быть вызвано теми же причинами.

Данные РФА, комплексного термического анализа и электронной спектроскопии согласуются с результатами оценочного расчета соотношения площади удельной поверхности исходного силиката магния и площади, которую занимает Zn-ТФП в органомодифицированном образце. Площадь удельной поверхности исходного силиката магния составляет $S_{уд}$ = 440 м^2/г. Площадь, занимаемую Zn-ТФП в органомодифицированном силикате магния, рассчитывали исходя из количества Zn-ТФП, содержащегося в образце (данные ТГ по потере массы образца в области температур 260–600 °С), и исходя из размеров молекулы тетрафенилпорфина 1,7 × 1,7 × 0,46 нм (В × Ш × Т) [17, 18], площадь одной молекулы которого составляет 1,7 нм × 1,7 нм = 2,89 нм^2 = $2{,}89 \cdot 10^{-18}$ м^2. Расчет соотношения площади удельной поверхности исходного силиката магния к площади, занимаемой Zn-ТФП в органомодифицированном продукте, составило 14 : 1.

Заключение

Соотношение площади поверхности исходного силиката магния и площади, которую может занять адсорбированный на нем порфиринат металла, в сочетании с данными электронной спектроскопии, РФА и комплексного термического анализа позволяет заключить, что в полученном органомодифицированном силикате магния на поверхности неорганической матрицы располагаются одиночные молекулы Zn-ТФП, ассоциации которых не наблюдается. Индивидуальные молекулы Zn-ТФП в органомодифицированном образце фиксируются на поверхности частиц силиката магния в результате их экстракоординации гидроксильными группами силиката магния.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Takagi S., Tryk D. A., Inoue H. Photochemical Energy Transfer of Cationic Porphyrin Complexes on Clay Surface // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 5455–5460.
2. Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and Mechanisms / K. Szaciłowski et al. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105, no. 6. P. 2647–2694.
3. Rakow N. A., Suslick K. S. A colorimetric sensor array for odour visualization // Nature. 2000. Vol. 406, no. 17. P. 710–713.
4. A novel biomimetic catalyst templated by montmorillonite clay for degradation of 2,4,6-trichlorophenol / J. Xiong et al. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 254. P. 276–282.
5. Absorption spectra and photovoltaic characterization of chlorophyllins as sensitizers for dye-sensitized solar cells / G. Calogero et al. // Spectrochim. Acta A. 2014. Vol. 132. P. 477–484.
6. Ryan A. A., Senge M. O. How green is green chemistry? Chlorophyllsas a bioresource from biorefineries and their commercial potential in medicine and photovoltaics // Photochem. & Photobiol. 2015. No. 4. P. 638–660.
7. Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of water to Hydrogen / J. R. Darwent et al. // Coordin. Chem. Rev. 1982. Vol. 44, no. 1. P. 83–126.
8. Photocatalytic hydrogen production based on a water-soluble porphyrin derivative as sensitizer and a series of Wilkinson type complexes as catalysts / A. A. Panagiotopoulos et al. // J. Porph. Phthal. 2016. Vol. 20. P. 1–7.
9. Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems / K. Ladomenou et al. // Coordin. Chem. Rev. 2015. Vol. 304–305. P. 38–54.
10. Tetrakis(N-methyl-p-pyridinio)porphyrin and its zinc complex can photosensitize damage of human serum albumin through electron transfer and singlet oxygen generation / D. Ouyang et al. // J. Porph. Phthal. 2016. Vol. 20. P. 813–821.
11. Laponite-based nanohybrid for enhanced solubility and controlled release of itraconazole / H. Jung et al. // Int. J. Pharm. 2008. Vol. 349. P. 283–290.
12. Selective Inactivation of Resistant Gram-Positive Pathogens with a Light-Driven Hybrid Nanomaterial / M. C. Grüner et al. // Appl. Mater. Inter. 2015. Vol. 7, no. 37. P. 20965–20971.
13. Li D., Wehrunga J.-F., Zhao Y. Gold nanoparticle-catalysed photosensitized water reduction for hydrogen generation // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 5176–5182.
14. Cunning metal core: efficiency / stability dilemma in metallated porphyrin based light-emitting electrochemical cells / K. T. Weber et al. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 13284–13288.
15. Модификация силиката магния 13(1)-*N*-метиламид-17-метил-15-диэтиленгликолевым эфиром хлорина e_6 / И. В. Лоухина и др. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, №8. С. 1264–1270.
16. Грим Р. Е. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1959. 452 с.
17. Cady S. S., Pinnavaia T. J. Porphyrin intercalation in mica-type silicates // Inorg. Chem. 1978. Vol. 7, no. 6. P. 1501–1507.
18. Hydrothermal Crystallization of Porphyrin-Containing Layer Silicates / K. A. Carrado et al. // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. P. 794–799.
19. Модификация силиката магния 15(2)-метиловым эфиром13(1),17(3)-диамино-*N*,*N'*-бис(2-гидроксиэтил)-13(1),17(3)-диоксохлорина e_6 / И. В. Лоухина и др. // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 5. С. 718–723.
20. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных ему соединений.. Минск: Наука и техника, 1968. 518 с.
21. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталлоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.

Сведения об авторах

Лоухина Инна Владимировна
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
loukhina-iv@chemi.komisc.ru
Бугаева Анна Юлиановна
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru
Рочева Татьяна Кирилловна
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия,
tatyanrocheva@yandex.ru
Назарова Людмила Юрьевна
кандидат геолого-минералогических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
nazarova-lu@chemi.komisc.ru
Дудкин Борис Николаевич
кандидат химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
dudkin-bn@chemi.komisc.ru
Белых Дмитрий Владимирович
доктор химических наук, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия
belykh-dv@mail.ru

Loukhina Inna Vladimirovna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
loukhina-iv@chemi.komisc.ru
Bugaeva Anna Yulianovna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru
Rocheva Tatiana Kirilovna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
tatyanrocheva@yandex.ru
Nazarova Ludmila Yurievna
PhD (Geology and Mineralogy), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
nazarova-lu@chemi.komisc.ru
Dudkin Boris Nikolaevich
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
dudkin-bn@chemi.komisc.ru
Belykh Dmitry Vladimirovich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Center of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia
belykh-dv@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.664-668
УДК 539.26

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ FeCoPB

Л. А. Луговская, Р. Н. Осауленко, Д. Е. Семин

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Методами рентгенографического анализа исследуются структурные особенности аморфных металлических лент вида $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ с x = 25, 32, 35 at. %, полученных путем закалки из расплава. Анализ структурного состояния был выполнен методом Финбака — Уоррена: из рентгеновской дифракционной картины были рассчитаны кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала, из которых методом сингулярного разложения рассчитывались характеристики ближнего порядка (радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа). Показано, что ближний порядок в аморфных лентах формируется по типу кристаллических фаз FeCoPB и α-FeCo.

Ключевые слова:

металлические стекла, структура металлических стекол, рентгеноструктурный анализ, аморфные сплавы.

SHORT-RANGE ORDER IN METALLIC GLASSES ON THE BASIS OF FeCoPB

L. A. Lugovskaya, R. N. Osaulenko, D. E. Semin

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

We have studied the structural features of the amorphous metallic ribbons $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ (with x = 25, 32, 35 at. %) by X-ray diffraction method. The metallic ribbons were prepared by the melt-spinning technique. The analysis of a structural condition of the samples is carried out by Finback — Warren method. The atomic *pair* distribution functions are calculated from x-ray diffraction pattern. Characteristics of short-range order (radii and dispersions of coordination spheres and coordination numbers) are calculated from these *functions* by singular value decomposition method. It has been shown that the short-range order in amorphous alloys is formed as the crystalline phases FeCoPB and α-FeCo phases.

***Keywords*:**

metal glasses, structure of metal glasses, x-ray diffraction analysis, amorphous alloys.

Аморфное состояние для металлических стекол является состоянием нестабильным: при нагреве или вылеживании в них может происходить распад аморфной фазы с естественной деградацией свойств. Поэтому и с точки зрения фундаментальной науки, и с точки зрения перспективы промышленного использования новых материалов чрезвычайно важно исследование как собственно структуры аморфной фазы в металлических сплавах, так и ее стабильности, перехода в частично-кристаллическое или полностью кристаллическое состояние, а также корреляции структуры и свойств материала. Ленты состава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ являются одними из самых известных и коммерциализованных на данный момент. В работах [1, 2] об исследовании магнитных свойств аморфных лент вида $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ установлено, что данные ленты обладают лучшими магнитными свойствами по сравнению с образцами вида $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, однако исследования влияния концентрации Fe и Co в составе на структуру и магнитные свойства лент не проводились.

В данной работе исследовались образцы $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ с x = 25, 32, 35 %. Образцы в виде лент получались методом быстрой закалки расплава. Заготовка получалась путем индукционной плавки химической смеси Fe, Co, B и Co_2P в аргоновой атмосфере, нагревалась индуктором до температуры, превышающей на 100–120 К температуру плавления (T_m =1313 К), после чего сплав выдавливался через сопло в кварцевой ампуле на наружную поверхность быстро вращающегося массивного медного колеса.

Образцы рентгенографировались в симметричной геометрии на отражение на автоматизированном дифрактометре «ДРОН–4» с использованием CuK_α-излучения в геометрии на отражение и MoK_α-излучении в геометрии на просвет в следующем интервале углов: 2θ (27–102) ° для CuK_α и (2–145) ° для MoK_α.

Экспериментальная кривая распределения интенсивности рассеяния для образца $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$ в сравнении с теоретическими рентгенограммами фаз α-FeCo и FeCoPB приведена на рис. 1. Можно заметить, что рентгенограмма для данной ленты является рентгеноаморфной. Кристаллическая фаза α-FeCo неполностью описывает кривую образца, это хорошо видно на основных максимумах при 22 и 34 °, поэтому вполне очевидно наличие другой фаз(ы) помимо α-FeCo. Полнота описания экспериментальной дифракционной картины достигается за счет совокупности фаз α-FeCo и FeCoPB (рис. 1), следовательно, дифракционная картина, полученная для аморфных металлических лент состава FeCoPB, соответствует по положению и интенсивности диффузных максимумов суперпозиции картин рассеяния двух кристаллических фаз FeCoPB и α-FeCo [3].

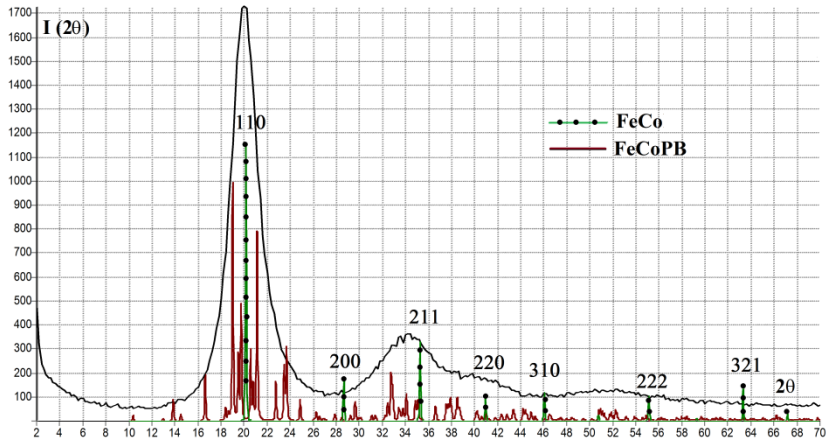


Рис.1. Сравнение экспериментальной рентгенограммы $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$ с теоретическими рентгенограммами фазы FeCoPB и α-FeCo, съемка на MoK_α-излучении в геометрии на просвет

При обработке результатов эксперимента использовался метод Уоррена — Финбака. Для расчета кривой распределения парных функций $D(r)$ необходимо из экспериментальной зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$, где s — длина дифракционного вектора, рассчитать $H(s)$, которая является подынтегральной функцией расчета $D(r)$. Экспериментальная функция $D(r)$ может быть представлена в виде суммы функций парного

взаимодействия атомов $P_{ij}(r)$, помноженных на отношение координационного числа к радиусу соответствующей координационной сферы. Физический смысл парной функции $P_{ij}(r)$ — распределение электронной плотности одной отдельно взятой парой атомов *i, j*. Значения парных функций в зависимости от расстояния *r* рассчитываются из известных данных о функциях атомного рассеяния атомов. Функция $D(r)$ осциллирует относительно прямой, наклон которой обусловлен средним значением электронной плотности ρ_e исследуемого материала, затухание осцилляций после некоторого значения *r* определяет дальность корреляции в аморфных веществах. Более детальное изложение методики Уоррена — Финбака, расчета подынтегральной функции $H(s)$ и парных функций $D(r)$ описано в работах [4, 5].

На рисунке 2 изображены кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$, подынтегральная функция $H(s)$ и парные функции $D(r)$. Можно видеть, что вид зависимостей для трех различных составов идентичен, а также характерно рентгеноаморфное состояние для всех образцов. Идентичный вид кривых интенсивности рассеяния связан с тем, что рассеивающие способности атомов Fe и Co близки, поэтому различные концентрации атомов Fe и Co в лентах не оказывают заметного влияния на дифракционную картину. Из полуширины первого пика были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, значения которых составили ~ 16 Å.

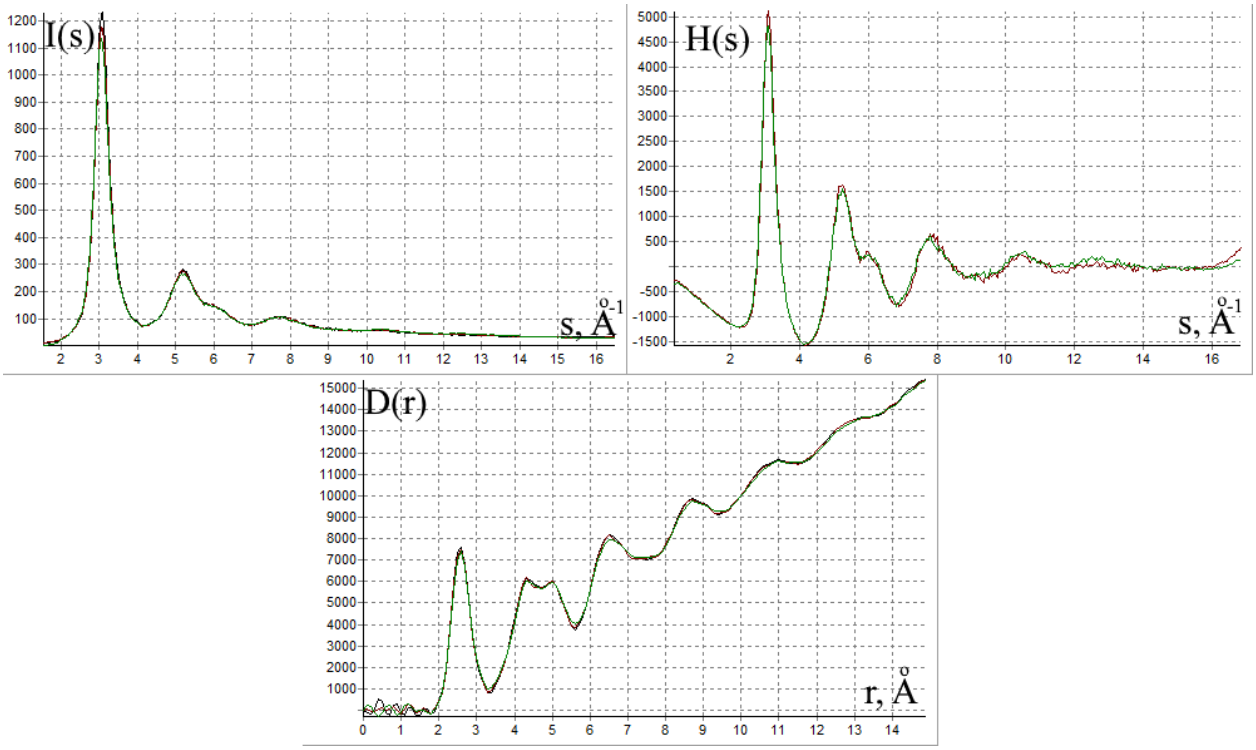


Рис. 2. Распределение интенсивности рассеяния $I(s)$, подынтегральные функции расчета $H(s)$, парные функции $D(r)$ для лент трех составов с использованием CuK$_\alpha$-излучения в геометрии на отражение

Из координат атомов кристаллических фаз α-FeCo и FeCoPB были рассчитаны характеристики ближнего порядка: радиусы координационных сфер r_{ij}, координационные числа N_{ij} и дисперсии межатомных расстояний. Используя эти данные, были построены теоретические кривые распределения парных функций $D(r)$. Расчет парных функций $D(r)$ для кристаллических фаз проводился до r =7 Å. На рис. 3 изображено сравнение экспериментальной рентгенограммы образца с теоретическими картинами рассеяния для фаз FeCoPB и α-FeCo. Видно, что положение максимумов скорее соответствует фазе FeCoPB, чем α-FeCo. Исходя из этого, характеристики ближнего порядка для экспериментальных кривых $D(r)$ рассчитывались на основе теоретической фазы FeCoPB.

Путем варьирования теоретических значений характеристик ближнего порядка, рассчитанных для кристаллической фазы FeCoPB с заменой атомов Co на Fe и атомов B на P, были получены экспериментальные характеристики ближнего порядка для различных составов FeCoPB (табл.). Экспериментальные координационные числа близки к теоретическим данным, некоторые завышенные величины объясняются вкладом в эти сферы фазы α-FeCo, которая имеет большие значения координационных чисел. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что в исследуемых образцах ближний порядок формируется по типу кристаллической фазы Fe(Co)P(B) с некоторым вкладом фазы FeCo.

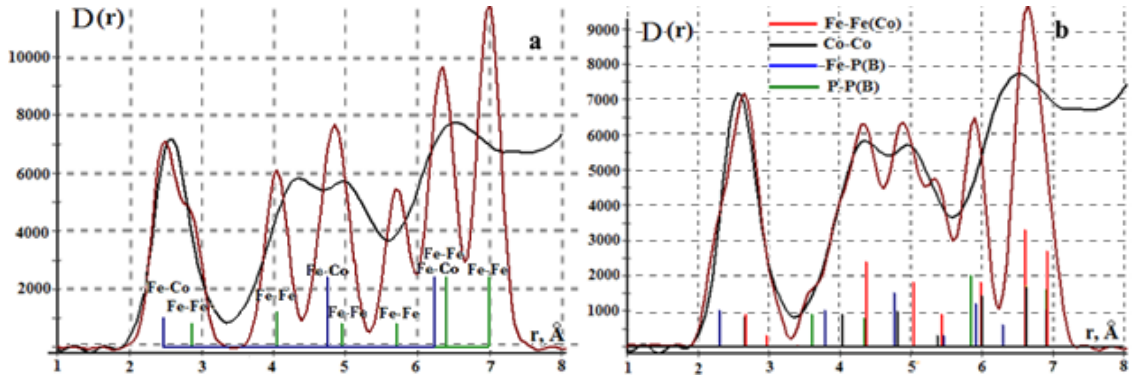


Рис. 3. Сравнение экспериментальной рентгенограммы $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$ с теоретическими рентгенограммами фазы FeCoPB (коричневая) и α-FeCo (зеленая) с использованием MoKα-излучения в геометрии на просвет

Экспериментальные значения координационных чисел, радиусов и дисперсий радиусов для образцов $Fe_{45}Co_{35}P_{14}B_6$, $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$, $Fe_{55}Co_{25}P_{14}B_6$ на основе кристаллической фазы Fe(Co)P(B)

Сфера		Fe(Co)P(B) теоретич.		Образец $Fe_{45}Co_{32}P_{14}B_6$			Образец $Fe_{48}Co_{25}P_{14}B_6$			Образец $Fe_{55}Co_{25}P_{14}B$		
№	тип	$r_{i,j}$, Å	$N_{i,j}$, ат.	$r_{i,j}$, Å	$N_{i,j}$, ат.	$\sigma_{i,j}$	$r_{i,j}$, Å	$N_{i,j}$, ат.	$\sigma_{i,j}$	$r_{i,j}$, Å	$N_{i,j}$, ат.	$\sigma_{i,j}$
1	Fe–P	2,30	0,93	2,29	0,85	0,11	2,25	1,23	0,13	2,30	2,14	0,11
2	Fe–Fe	2,53	3,75	2,46	10,84	0,12	2,50	11,60	0,15	2,50	7,03	0,12
3	Fe–Fe	2,71	5,00	2,71	12,72	0,14	2,73	9,00	0,15	2,71	9,29	0,14
4	Fe–Fe	2,97	1,25	3,08	2,88	0,09	3,08	3,03	0,08	3,08	2,79	0,09
5	Fe–Fe	3,43	1,74	3,50	1,86	0,22	3,60	4,48	0,17	3,50	2,34	0,22
6	Fe–P	3,60	0,55	3,65	1,72	0,1	3,83	0,55	0,15	3,65	1,38	0,1
7	Fe–Fe	3,88	2,45	3,90	6,22	0,1	3,95	7,94	0,06	3,90	5,75	0,1
8	Fe–Fe	4,28	14,11	4,20	14,18	0,18	4,24	15,12	0,08	4,21	13,63	0,15
9	Fe–P	4,38	1,10	4,36	1,21	0,33	4,46	1,40	0,15	4,40	1,67	0,2
10	Fe–Fe	4,61	1,25	4,60	18,35	0,23	4,58	17,57	0,15	4,58	17,02	0,2
11	Fe–Fe	4,81	6,10	4,88	6,11	0,105	4,88	9,45	0,105	4,88	4,84	0,105
12	Fe–Fe	5,20	15,42	5,09	24,35	0,22	5,05	15,10	0,17	5,07	19,62	0,22
13	Fe–P	5,76	8,67	5,40	8,62	0,18	5,32	12,18	0,17	5,40	8,48	0,18
14	Fe–Fe	5,83	9,54	5,75	9,66	0,3	5,70	9,32	0,25	5,75	8,81	0,3

Проведенный рентгеноструктурный анализ металлических стекол состава $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ с x = 25, 32, 35, полученных быстрой закалкой жидкого расплава показал, что полученные таким образом ленты являются рентгеноаморфными, дифракционная картина, полученная для аморфных металлических лент, соответствует суперпозиции картин рассеяния двух кристаллических фаз FeCoPB и α-FeCo, но ближний порядок в аморфных лентах в большей степени формируется по типу фазы FeCoPB. Для всех трех составов кривые распределения парных функций $D(r)$, рассчитанные методом Уоррена — Финбака, имеют идентичный вид. Рассчитанные значения характеристик ближнего порядка, полученные на основе кристаллической фазы Fe(Co)P(B), близки к теоретическим данным.

Литература

1. Processing and properties of soft magnetic $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ amorphous alloy / M. Hollmark et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. Vol. 37. P. 2278–2280.
2. Tkatch V. I., Grishin A. M., Khartsev S. I. // Materials Science and Engineering. 2002. A 337. P. 187.
3. Рентгенографическое исследование структуры металлических стекол на основе FeCoPB / Л. А. Луговская и др. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 395–399.
4. Processing and properties of soft magnetic $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ amorphous alloy / M. Hollmark et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. Vol. 37. P. 2278.
5. Tkatch V. I., Grishin A. M., Khartsev S. I. Delayed nucleation in $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ metallic glass // Materials Science and Engineering. 2002. A 337. P. 187–193.

Сведения об авторах

Луговская Любовь Александровна
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
Liubov_L@mail.ru
Осауленко Роман Николаевич
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
oroman@psu.karelia.ru
Семин Денис Евгеньевич
студент, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
semind616@gmail.com

Lugovskaya Liubov Alexandrovna
PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
Liubov_L@mail.ru
Osaulenko Roman Nikolaevich
PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
oroman@psu.karelia.ru
Semin Denis Evgenevich
Student, etrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
semind616@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.668-672
УДК 666.63.9-12

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ И ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Н. А. Макаров, Д. А. Антонов, Д. М. Ткаленко, Е. С. Савельев

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

Аннотация

Одними из перспективных материалов в современной технике благодаря высокой прочности, трещиностойкости, износостойкости, твердости, огнеупорности являются материалы на основе корунда и системы Al_2O_3 — ZrO_2. В результате проведенных исследований выявлены закономерности формирования структуры материалов, модифицированных добавками эвтектических составов; разработаны методы управления структурой, что позволило создать энерго- и ресурсоэффективные технологии керамических материалов, обладающих высоким уровнем свойств и пониженной температурой спекания.

Ключевые слова:

корунд, диоксид циркония, спекание, эвтектические добавки, ресурсосбережение, энергоэффективность.

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MATERIALS WITH CONTROLLED STRUCTURE AND ASSIGNED PROPERTIES BASED ON ALUMINUM AND ZIRCONIUM OXIDES

N. A. Makarov, D. A. Antonov, D. M. Tkalenko, E. S. Savelev

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

One of the promising materials in modern technology due to high strength, crack resistance, wear resistance, hardness and fire resistance are materials based on alumina and Al_2O_3 — ZrO_2system. As a result of the conducted studies, regularities in the formation of the structure of materials modified by additions of eutectic compounds, have been revealed; the methods for managing the structure have been developed. This allowed to create energy and resource-efficient technologies of ceramic materials with a high level of properties and a low sintering temperature.

Keywords:

alumina, zirconia, sintering, eutectic additives, resource saving, energy efficiency.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе оксидов алюминия и циркония, энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых

видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но гораздо более низкой температурой спекания. Подобное возможно только путем направленного управления формированием структуры оксидной керамики, основываясь на взаимосвязях в цепочке «состав — структура — свойство — технология», что является надежным способом интенсификации технологических процессов, снижения себестоимости и повышения качества готовой продукции. Одним из основных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов (эвтектических добавок). Ниже приведены основные результаты.

I. Установлены закономерности формирования структуры материалов на основе оксидных и бескислородных систем, модифицированных добавками различной природы, разработан научно обоснованный подход к выбору таких модификаторов.

1.1. Введена классификация добавок эвтектических составов по величине приведенной температуры спекания, а также изучены закономерности спекания корундовой керамики с эвтектическими добавками.

Показано, что эвтектические добавки должны содержать катион металла оксида, являющегося в стеклообразующих системах модификатором, и катион оксида, являющегося в таких системах сеткообразователем.

Введено понятие приведенной температуры спекания $t_{прив}$, представляющей собой отношение температуры плавления эвтектического состава к температуре спекания материала с добавкой. По ее величине все модификаторы классифицированы на три группы. Первая группа включает добавки, содержащие катион Ti^{4+}. При этом $1{,}00 > t_{прив} \geq 0{,}90$. Ко второй группе отнесены модификаторы R_xO_y — Al_2O_3 — SiO_2. В этом случае $0{,}90 > t_{прив} \geq 0{,}75$. Третью группу составляют добавки R_xO_y — B_2O_3 — SiO_2. При этом $t_{прив} < 0{,}75$. Установлены акторы, учитываемые при выборе модификаторов эвтектических составов: энергия связи катион-сеткообразователь — кислород; энергия связи катион-модификатор — кислород (ионный потенциал катиона-модификатора); температура появления жидкой фазы в многокомпонентной системе; смачиваемость эвтектическим расплавом поверхности твердой фазы; вязкость расплава; поверхностное натяжение расплава; геометрия контакта «твердая фаза — жидкость» [1, 2].

1.2. Выявлены общие закономерности спекания керамики с модифицирующими эвтектическими добавками; выполнена оценка влияния природы модификаторов на формирование микроструктуры и свойства материалов.

Установлено, что при спекании материалов с добавками эвтектических составов свойства диффузионного слоя практически неотличимы от свойств остальной жидкости. В случае незначительной толщины расплава на поверхности тугоплавкого компонента существует лишь диффузионный слой, аналогичный аморфизированной прослойке вещества, в которой происходит диффузия в случае твердофазового спекания. При этом фактически измеряемой величиной является энергия активации диффузии катионов алюминия через границу твердое — жидкость, а система приобретает чувствительность к состоянию поверхности растворяемого твердого тела. Таким образом, процесс уплотнения материалов с эвтектическими добавками может быть описан диффузионными моделями анти-Яндера и анти-Гистлинга, т. е. массоперенос из твердой фазы в жидкость эвтектического состава в значительной мере определяется скоростью объемной диффузии вакансий к границе твердое — жидкость, аналогично процессу совершенствования струтуры при твердофазовом спекании оксидной керамики (рис. 1).

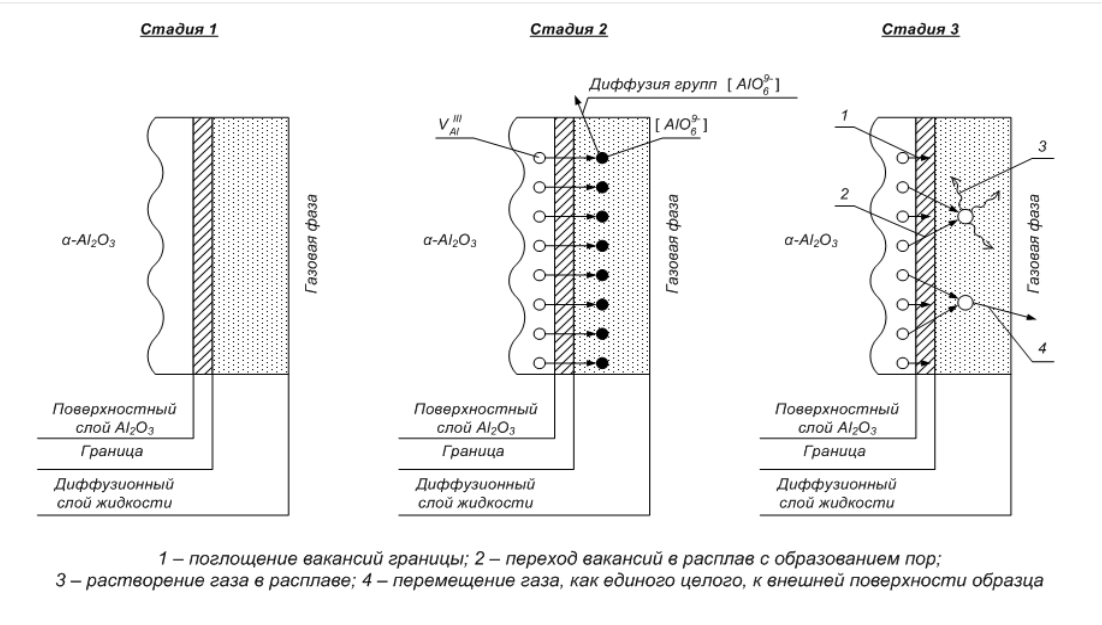


Рис. 1. Схема процесса спекания с эвтектическими добавками (на примере оксида алюминия)

Сила взаимодействия между частицами корунда, разделенных эвтектической жидкостью, с уменьшением размера частиц существенно возрастает и определяется только поверхностным натяжением жидкости и геометрией контактной области. Установлено, что при любом размере частиц тугоплавкой фазы существует критическое количество расплава, выше которого жидкость не способствует, а препятствует процессу спекания. Для всех исследованных систем оно не превышает 8 % об. [3, 4].

II. Разработаны теория и механизм спекания керамических материалов, модифицированных добавками эвтектических составов, которые позволяют адекватно описывать закономерности и управлять процессом формирования структуры таких материалов.

2.1. Сформулированы принципы управления процессом формирования микроструктуры керамики на основе оксидов алюминия и циркония путем их модифицирования добавками эвтектических составов, а также подходы к выбору подобных модификаторов.

Установлено, что при формировании микроструктуры материала роль внутреннего управляющего сигнала играют алюмокислородные сиботаксические группы, вид и размер которых существенным образом влияет на скорость процесса растворения — осаждения при жидкофазном спекании.

Алюмосиликатные эвтектические добавки в большей степени способствуют спеканию оксида алюминия, нежели боросиликатные. Для эффективного уплотнения координационное число иона алюминия в расплаве должно составлять 6, что реализуется при использовании алюмосиликатных добавок. Рассчитана кажущаяся энергия активации спекания, которая для керамики с добавкой MnO — TiO_2 составляет 230 кДж/моль; CaO — ZnO — Al_2O_3 — SiO_2 — 275 кДж/моль; CaO — B_2O_3 — SiO_2 — 350 кДж/моль.

После завершения перегруппировки продолжается самосогласованная подстройка зерен твердой фазы. Для всех эвтектических добавок как между зернами корунда, так и диоксида циркония образуется прямая связь, что позволяет реализовать принцип создания прямо связанных структур. Срастание осуществляется за счет диффузии вакансий от границы к свободной поверхности частиц. Происходящие процессы аналогичны поверхностной самодиффузии при твердофазовом спекании [5, 6].

2.2. Предложенные теоретические подходы к выбору добавок эвтектических составов применены для формирования материалов на основе оксидов алюминия и циркония, обладающих высоким уровнем заданных физико-механических свойств.

На основе оксидов алюминия и циркония путем введения модификаторов эвтектических составов, создана технология высокоплотных керамических материалов, обладающих мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 500–600 МПа, имеющих температуру спекания на уровне 1350–1550 ºС и перспективных для применения в различных областях техники.

На основе диоксида циркония путем введения эвтектической добавки в системе CaO — ZnO — Al_2O_3 — SiO_2 и 20 мас. % оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида, разработана технология керамики, обладающей мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 800 ± 30 МПа, имеющей температуру спекания 1500 °С и перспективной для применения в качестве конструкционной (рис. 2, табл.).

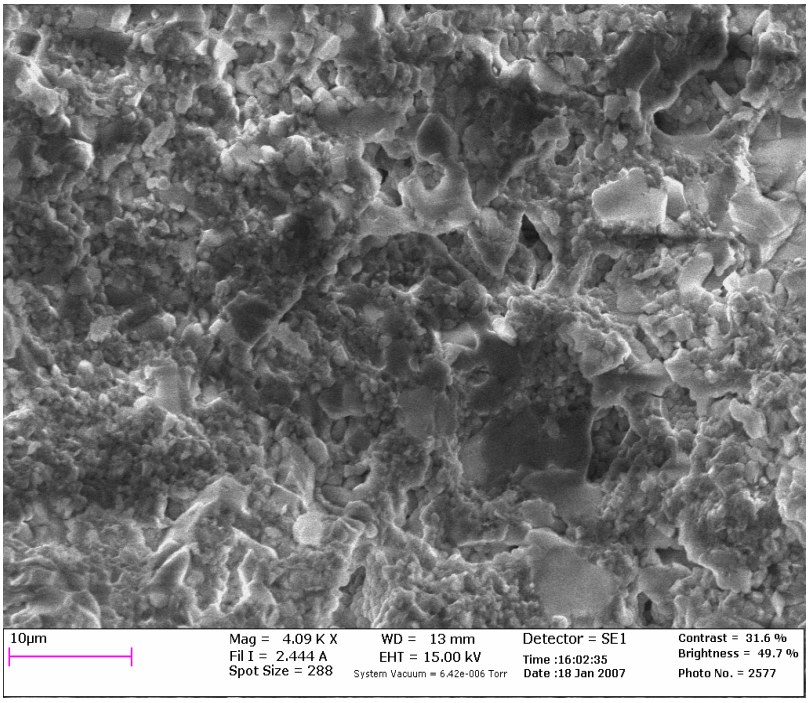
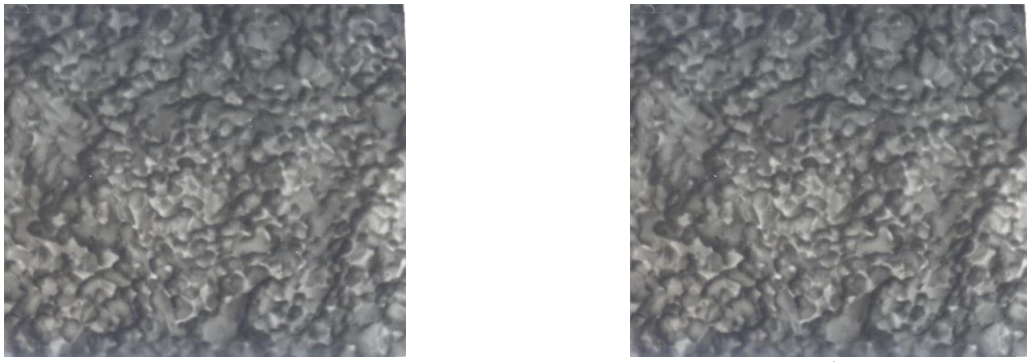


Рис. 2. Микроструктура образцов из частично-стабилизированного диоксида циркония с добавкой 3 мас. % CaO — ZnO — Al_2O_3 — SiO_2 и 20 мас. % Al_2O_3. Увеличение ×40000

Показатели спекания керамики на основе тетрагонального ZrO_2, содержащей Al_2O_3 и добавку эвтектического состава $CaO – ZnO – Al_2O_3 – SiO_2$

$t_{обжига}$, °С	Свойства керамики, содержащей добавку CaO — ZnO — Al_2O_3 — SiO_2 в количестве, мас. %					
	3,0			4,0		
	Δℓ/ℓ, %	ρ, г/см^3	$П_0$, %	Δℓ/ℓ, %	ρ, г/см^3	$П_0$, %
10 мас. % Al_2O_3						
1400	13,2	4,52	16,6	12,6	4,44	17,0
1450	18,0	5,22	7,2	18,6	5,17	7,7
1500	19,6	5,43	0,0	19,6	5,37	0,0
1550	19,4	5,14	1,6	19,4	5,06	1,5
20 мас. % Al_2O_3						
1400	12,0	4,27	17,9	12,0	4,23	18,0
1450	17,3	4,83	10,8	17,1	4,79	11,5
1500	19,6	5,18	0,0	19,6	5,16	0,0
1550	19,4	5,40	0,9	19,4	5,40	1,4

Синтезирована керамика на основе оксида алюминия с температурой спекания 1500–1520 °С, нашедшая применение в качестве мелющих тел. Лучший из разработанных материалов приблизительно в 3 раза превосходит уралит при измельчении электрокорунда, в 8 раз — при помоле кварцевого песка и в 14 раз — при измельчении керамических красок. Проведены опытно-промышленные испытания материалов. Установлено, что по показателям износостойкости и размолоспособности мелющие тела не уступают лучшим зарубежным аналогам (рис. 3).



а *б*

Рис. 3. Микроструктура керамики на основе Al_2O_3 — Г с добавкой CaO — ZnO — Al_2O_3 — SiO_2: *а* — 3 мас. %; *б* — 4 мас. %. Увеличение ×2500:

Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки инженеров по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология» в РХТУ им. Д. И. Менделеева [7, 8].

III. Созданы энерго- и ресурсоэффективные технологии керамических материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств и пониженной температурой спекания.

Указанные технологии реализованы на предприятиях по производству керамических изделий хозяйственно-бытового и специального назначения.

Разработаны керамические мелющие тела в виде цилиндров или шаров для измельчения разнообразных порошков и футеровки мельниц для обеспечения минимального намола. Плотность материала 3,52–3,80 г/см^3, содержание оксида алюминия 87–95 %, износ при измельчении глинозема менее 0,01 %/ч (в 10–15 раз ниже материала типа уралита).

Получен высокоогнеупорный термостойкий материал из диоксида циркония. Температура эксплуатации до 2500 °С. Плотность 4,90–4,95 г/см^3, пористость 15,5–16,5 %, предел прочности при сжатии 65–75 МПа, термостойкость (1300 ºС — проточная вода) более 30 теплосмен.

Разработана керамика на основе оксида алюминия для подложек микросхем и вакуумплотных металлокерамических узлов. Плотность более 98,5 % от теоретической; мелкокристаллическая равномерная структура с размером кристаллов корунда 3–10 мкм; предел прочности при изгибе ~ 350 МПа; диэлектрическая проницаемость 9,5–10,0; тангенс угла диэлектрических потерь $(1–3)\cdot10^{-4}$ при частоте 1 МГц; чистота поверхности после полировки ~ 0,02–0,04 мкм. Преимущества: количество добавок 0,5–3 мас. %; температура спекания 1400–600 °С; среда обжига — воздух; способ изготовления изделий — любой метод формования изделий (полусухое либо горячее прессование, пластическое формование, горячее литье); простота технологии и применяемых добавок.

Созданы высокопрочные материалы на основе оксидов алюминия и циркония с пониженной температурой спекания. Введение в указанные системы добавок эвтектических составов позволяет снизить температуру спекания на воздухе с 1700–1750 до 1300–1550 °С. Керамика может быть использована в качестве элементов запорной арматуры (торцевых элементов водяных насосов); мелющих тел; режущего инструмента; износостойких конструкционных деталей (сопел струйных мельниц); инденторов для определения твердости сталей различных марок; электроизоляторов; изделий биомедицинского назначения. Преимущества — любой метод формования, простота технологии и применяемых добавок [9–14].

Литература

1. Лукин Е. С., Макаров Н. А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 9. С. 10–13.
2. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики / Е. С. и др. Лукин // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31–34.
3. Макаров Н. А. Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Стекло и керамика. 2006. № 4. С. 16–18.
4. Макаров Н. А., Евтеев А. А., Лемешев Д. О. Особенности спекания керамики в системе оксид алюминия — диоксид циркония с добавками эвтектических составов // Техника и технология силикатов. 2013. № 4. С. 2–8.
5. Макаров Н. А., Свердликов В. Л. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония — спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. № 11. С. 16–18.
6. Макаров Н. А. Композиционный материал в системе оксид алюминия — диоксид циркония // Стекло и керамика. 2007. № 4. С. 12–15.
7. Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения / Е. С. Лукин и др. // Новые огнеупоры. 2009. № 11. С. 29–34.
8. Керамика в системе ZrO_2 — Al_2O_3 с добавками эвтектических составов / Н. А. Макаров и др. // Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 23–27.
9. Корундовая керамика медицинского назначения / Е. С. Лукин и др. // Стекло и керамика. 2003. № 1. С. 23–25.
10. Прочная и особо прочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония / Е. С. Лукин и др. // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 32–34.
11. Огнеупоры на основе оксида алюминия и диоксида циркония / А. С. Власов и др. // Новые огнеупоры. 2004. № 4. С. 14–15.
12. Использование корундовой керамики для тонкого измельчения материалов различной природы / Е. С. Лукин и др. // Стекло и керамика. 2005. № 1. С. 17–18.
13. Макаров Н. А. Керамика для мелющих тел // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 1. С. 34–42.
14. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения / Е. С. Лукин и др. // Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 27–31.

Сведения об авторах

Макаров Николай Александрович
доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
nikmak-ivmt@mail.ru
Антонов Дмитрий Андреевич
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
dimantonoff@gmail.com
Ткаленко Дмитрий Михайлович
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
tkalenko.d.m@gmail.com
Савельев Егор Сергеевич
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
pfk-vostok@yandex.ru

Makarov Nikolay Aleksandrovich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
nikmak-ivmt@mail.ru
Antonov Dmitry Andreevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
dimantonoff@gmail.com
Tkalenko Dmitry Mihailovich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
tkalenko.d.m@gmail.com
Savelev Egor Sergeevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
pfk-vostok@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.673-677
УДК 535.015, 538.913

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СЛОЕВ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, ВОЗБУЖДЕННОГО В КРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$: Zn

Д. В. Мануковская

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) в фоторефрактивном кристалле ниобата лития ($LiNbO_3$) является источником информации о процессах, происходящих при взаимодействии кристалла и лазерного излучения. В частности, анализ фрактальной размерности картин ФИРС позволит выявить перераспределение лазерно-индуцированных дефектов в процессе облучения. Однако такая задача возможна при корректном выделении слоев картин ФИРС для последующего изучения. Приводится статистическое обоснование выделения 6 слоев из картин фотоиндуцированного и кругового рассеяния света, возбужденных в монокристаллах ниобата лития, легированных цинком в малых концентрациях $LiNbO_3$: Zn (0,018–2,05 мас. % ZnO).

Ключевые слова:

ниобат лития, фотоиндуцированное рассеяние света, статистический анализ.

STATISTICAL SEPARATION OF PHOTOINDUCED LIGHT SCATTERING LAYERS EXCITED IN $LiNbO_3$: Zn CRYSTALS

D. V. Manukovskaya

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

Photoinduced light scattering (PILS) in photorefractive lithium niobate ($LiNbO_3$) crystal is an important source of data on processes taking place at an interaction between the laser radiation and the crystal. Analysis of fractal dimension of PILS patterns can reveal redistribution of laser-induced defects during laser radiation. Thus, such problem can be solved if PILS layers are correctly separated for the further study. This paper provides a statistical justification for separation of 6 layers in photoinduced and round light scattering patterns excited in a lithium niobate singe crystals doped by low concentrations of zinc $LiNbO_3$: Zn (0,018–2,05 wt. % ZnO).

***Keywords*:**

lithium niobate, photoinduced light scattering, statistical analysis.

Введение

Фоторефрактивный кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) активно используется в качестве преобразователей, модуляторов лазерного излучения, а также как оптические затворы в оптоэлектронике, акустоэлектронике. Монокристаллический $LiNbO_3$ перспективен и как нелинейная лазерная среда [1]. При освещении фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$ видимым лазерным излучением перпендикулярно оптической оси *Z* в лазерном треке и области вокруг него вследствие эффекта фоторефракции возникают лазерно-индуцированные дефекты с измененным показателем преломления. Рассеянный на этих дефектах свет формирует картину фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и является мешающим фактором для использования, так как сильно деформирует фронт проходящей волны [1]. В кристаллах $LiNbO_3$, в которых наблюдается подавление эффекта фоторефракции, в частности в номинально чистых конгруэнтных, ФИРС не раскрывается, а возникает только круговое рассеяние света. Картина ФИРС является многослойной спекл-структурой, ее динамика меняется во времени: происходит раскрытие индикатрисы ФИРС [2, 3]. Характерное время раскрытия в кристаллах с низким эффектом фоторефракции составляет 1–60 с. Картина ФИРС несет в себе информацию о перераспределении лазерно-индуцированных дефектов между слоями и перекачке энергии как между обыкновенным и необыкновенными лучами, так и между центром и периферией картины. В частности, динамика изменения фрактальной размерности слоев ФИРС позволила определить разные механизмы проводимости в кристаллах ниобата лития стехиометрического состава, выращенных по различным методикам [4], а для кристаллов, легированных цинком в малых количествах ($LiNbO_3$: Zn 0,018–0,88 мас. %), позволила выявить

концентрацию цинка, для которой степень дефектности кристалла приближалась к степени дефектности стехиометрического кристалла [5].

Однако фрактальная размерность может быть достоверно посчитана только для двумерных черно-белых изображений, тогда как картина ФИРС кристаллов ниобата лития является монохромной (зеленый и черный), но сложной для такого анализа. Вследствие этого требуется выявить алгоритм выделения слоев ФИРС для их последующего фрактального анализа.

В данной работе картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$: Zn 0,018–0,88 мас. % и картина кругового рассеяния света кристалла $LiNbO_3$: Zn 2,05 мас. % были проанализированы с точки зрения распределения количества пикселей с определенным уровнем освещенности, чтобы выявить закономерности и определить области с одинаковой динамикой изменения количества пикселей. Монокристаллы $LiNbO_3$: Zn отличаются низкими эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля и перспективны как оптические материалы для преобразования когерентного и широкополосного излучений [1].

Методика эксперимента

Кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава, легированные цинком по методу прямого легирования, выращены по единой технологии методом Чохральского из конгруэнтного расплава. Подробно методика роста кристаллов, легирование цинком и приготовление шихты описаны в [6]. Кристаллические образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами 7 х 6 х 4 мм с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями *X, Y, Z*, где *Z* — полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. ФИРС и круговое рассеяние света возбуждалось излучением лазера “MLL-100” на Y:Al-гранате (λ_0 = 530 нм, *P* = 110 мВт). Лазерный луч направлен вдоль оси *Y*, а вектор напряженности *E* электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси *Z* кристалла. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции наиболее ярко выражен [7]. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой фотокамерой на заданной секунде облучения. Результатом были изображения (фотографии) картин ФИРС и кругового рассеяния света в формате .jpg. При такой схеме эксперимента спекл-картина на полупрозрачном экране является суперпозицией спекл-структуры собственно ФИРС и спекл-структуры когерентного излучения, рассеянного на других оптических элементах установки (например, крае выходного зеркала лазера). Однако интенсивность ФИРС в фоторефрактивном кристалле $LiNbO_3$ существенно больше интенсивности рассеянного когерентного излучения, поэтому его вкладом в общий результат можно пренебречь. Каждый кадр полученной спекл-картины ФИРС и кругового рассеяния света в программе GIMP 2.6.12 переводился в режим оттенков серого. Таким образом мы избегали изменений, вносимых при сжатии цифровой информации и добивались достоверной картины распределения освещенности каждого пикселя. Далее программа Image Pro Plus 6.0 считала количество пикселей данного уровня освещенности, эквивалентного определенному оттенку серого (всего 256 оттенков). Таким образом, строилась количественная зависимость пикселей данного уровня освещенности I (оттенка серого), где 0 соответствовало отсутствие освещенности (полностью черный пиксель), а 255 — полное освещение (белый пиксель). Так как абсолютные значения количества пикселей каждого оттенка серого сильно зависят от размера и формы ФИРС для каждого кристалла, то результат был нормирован на 1, где наибольшее значение в каждом графике было принято за 1.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены нормированные зависимости на 240 с облучения для кристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,018–2,05 мас. %). Все зависимости имеют шесть областей, на которых характер поведения кривой похож для разных кристаллов ниобата лития. Стоит отметить, что для кристалла $LiNbO_3$: Zn 2,05 мас. % при данной мощности возбуждающего излучения не наблюдается раскрытия ФИРС и появляется только круговое рассеяние света. Однако график зависимости уровней освещенности четко показывает, что на нем присутствуют те же области, что характерны для картин ФИРС других исследованных кристаллов. Рисунок 2, *а* демонстрирует, каким областям картины ФИРС и кругового рассеяния света соответствуют области на рис. 1. Для наглядности была выбрана картина ФИРС кристалла $LiNbO_3$: Zn 0,52 мас. %, так как индикатриса рассеяния раскрывается для этой концентрации цинка в кристалле ниобата лития наиболее полно (рис. 2).

Область освещенности *5* соответствует неосвещенному краю картин фотоиндуцированного и кругового рассеяния света кристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,018–2,05 мас. %) — рис. 1, 2. Пиксели этой области изображений имеют наименее темные оттенки серого, так как хуже всего освещены, им соответствуют значения *I* = 0–40 (рис. 1). В этой области на рис. 1 для всех исследованных кристаллов наблюдается очень интенсивный максимум сложного строения. Таким образом, наибольшее количество пикселей на изображении занимает неосвещенный край, который не несет в себе информации о процессах, происходящих в ФИРС.

Область освещенности *4* на рис. 1 занимает уровни освещенности, соответствующие оттенкам серого *I* = 41–80. На всех кривых распределения количества пикселей по оттенкам присутствует один небольшой максимум. Этот уровень освещенности располагается на изображении ФИРС на границе неосвещенного края и непосредственно ФИРС. Он возникает из-за того, что третий слой ФИРС освещает некоторую область кристалла вокруг себя, но в этой области уже недостаточно энергии для возбуждения фотоиндуцированных дефектов.

Поэтому при анализе фрактальной размерности этот слой не рассматривается. Показательно, что в круговом рассеянии света в этой области также располагается максимум, однако он имеет другую форму.

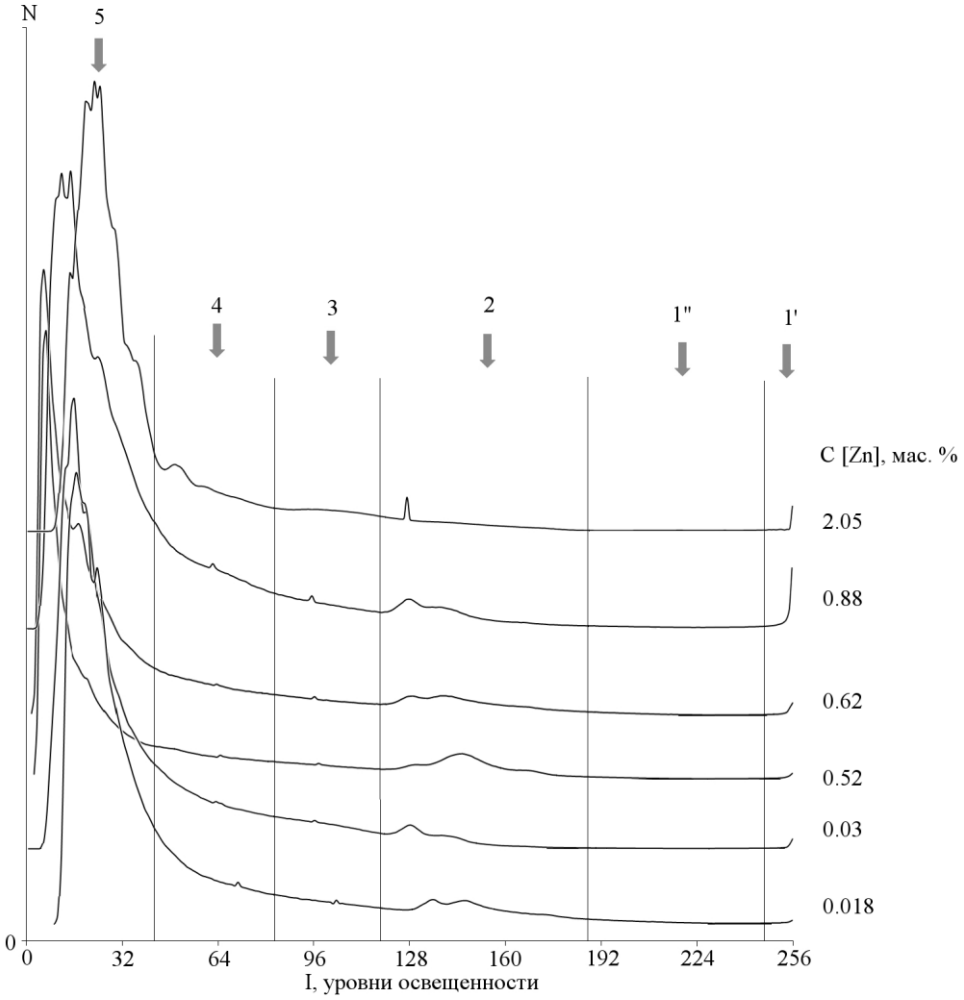


Рис. 1. Нормированные на единицу зависимости количества пикселей определенного уровня освещенности *I* картин ФИРС кристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,018–0,88 мас. %) и картины кругового рассеяния света кристалла $LiNbO_3$: Zn (2,05 мас. %). λ_0 = 530 нм, *P* = 110 мВт

Область освещенности *3* на рис. 1 располагается в районе оттенков серого со значениями *I* = 81–120. Как и для уровня освещенности *4*, для каждого кристалла, в котором раскрывается ФИРС, в области освещенности *3* наблюдается один небольшой максимум. При этом на картине кругового рассеяния света в кристалле $LiNbO_3$: Zn 2,05 мас. % на этих значениях раскрывается большой и плавный максимум, границы которого совпадают с границами области освещенности *3*. На картинах ФИРС области освещенности *3* соответствуют третьему слою ФИРС, рассеяние в котором осуществляется на флуктуирующих дефектах с измененным показателем преломления (рис. 2).

Область освещенности *2* на рис. 1 занимает большее количество оттенков серого *I* = 121–190, чем две предыдущие области. Для разных концентраций цинка в этой области раскрывается два или три небольших плавных максимума. Для картины кругового рассеяния света в кристалле $LiNbO_3$: Zn 2,05 мас. % наблюдается только один максимум, более крутой, чем для картин ФИРС остальных исследованных кристаллов. Эта область освещенности соответствует второму слою ФИРС (рис. 2), рассеяние в котором осуществляется на статических лазерно-индуцированных дефектах с измененным показателем преломления.

Область освещенности *1"* во всех исследованных кристаллах представляет собой протяженное плато (*I* = 191–250), на котором зависимость количества пикселей от их оттенка не претерпевает значительных изменений (рис. 1). Строит отметить, что, несмотря на большое количество оттенков серого, на самой картине эта область (рис. 2) занимает достаточно маленькое пространство. Этот уровень освещенности соответствует первому слою непосредственно рассеянного излучения в картине ФИРС.

Область освещенности *1'* на рис. 1 занимает небольшой отрезок наиболее светлых, а значит, наиболее освещенных пикселей: *I* = 251–255. Несмотря на то что количество оттенков в этом уровне освещенности достаточно маленькое, площадь, занимаемая этим уровнем на изображении картины ФИРС, достаточно велика

(рис. 2). Этот уровень освещенности соответствует пятну выхода на внешнюю грань кристалла непосредственно лазерного луча, чья мощность не рассеялась полностью за толщину кристалла (в этой геометрии эксперимента 4–5 мм).

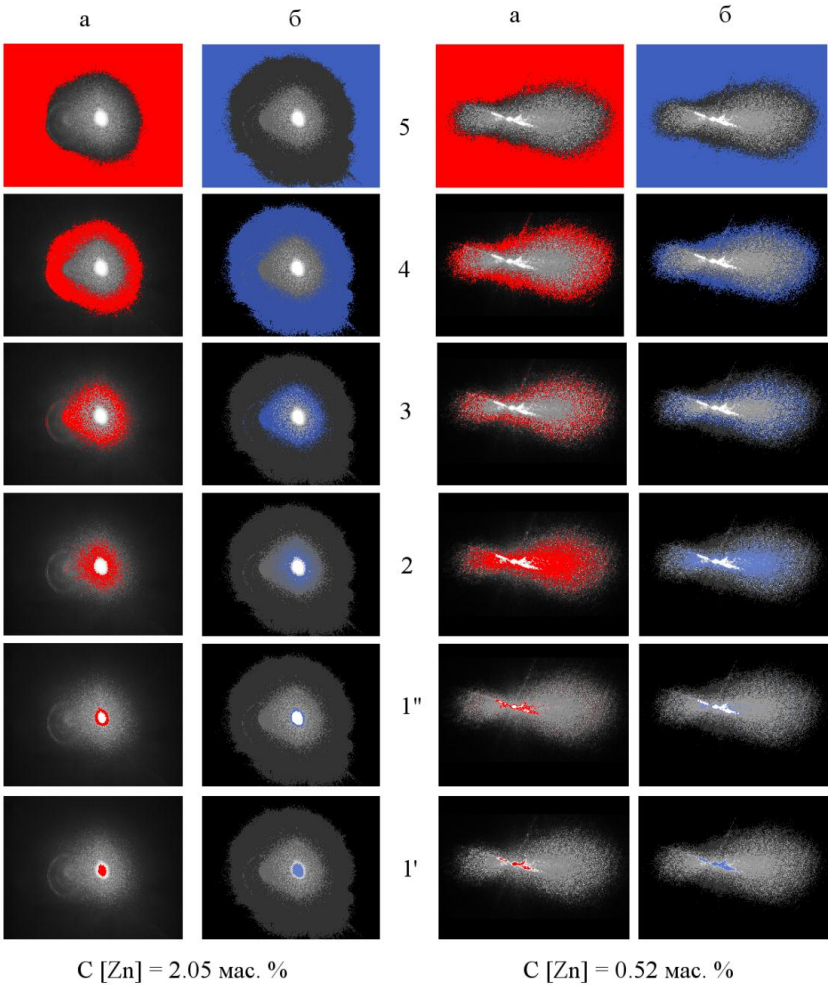


Рис. 2. Картины кругового рассеяния света кристалла $LiNbO_3$: Zn (2,05 мас. %) и ФИРС кристалла $LiNbO_3$: Zn (0,52 мас. %):
а — изображения в оттенках серого, красным выделены области, соответствующие слоям на рис. 1;
б — разделенные на шесть уровней освещенности для последующего фрактального анализа изображения, синим выделены области соответствующего слоя. λ_0 = 530 нм, P = 110 мВт, t = 240 с

На рисунке 2, *б* показаны уровни освещенности, выделенные по методике в [4, 5] для последующего фрактального анализа. Видно, что уровни освещенности, которые соответствуют различной динамике распределения оттенков серого на картинах фотоиндуцированного и кругового рассеяния света (рис. 1, *а*), достаточно хорошо совпадают с уровнями, которые подвергались фрактальному анализу. Таким образом, подтверждается наличие 6 областей освещенности на картинах ФИРС. Кроме того, рис. 1 и 2 хорошо показывают, что картины кругового рассеяния света разделяются на те же области освещенности. Их границы совпадают с границами для ФИРС, несмотря на то что динамика распределения оттенков серого кругового рассеяния немного отличается от динамики, наблюдающейся для ФИРС.

Выводы

На картинах ФИРС кристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,018–0,88 мас. %) было выявлено 6 областей освещенности, в которых динамика зависимости количества пикселей от их уровня освещенности (оттенка серого) совпадает для разных кристаллов. Выявлено, что эта динамика для фотоиндуцированного и кругового рассеяния, которое возбуждается в кристалле $LiNbO_3$: Zn (2,05 мас. %), совпадает, и в круговом рассеянии света присутствуют такие же области освещенности.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 256 с.

2. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития // ДАН. 2011. Т. 441, № 2. С. 209–213.
3. Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света / Н. В. Сидоров и др. // ДАН. 2014. Т. 459, № 1. С. 58–61. DOI:10.7868/S0869565214310156.
4. Сидоров Н. В., Мануковская Д. В., Палатников М. Н. Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$ // Опт. спектр. 2015. Т. 118, № 6. С. 108–117. DOI:10.7868/S0030403415060197.
5. Исследование лазерно-индуцированных дефектов в кристаллах $LiNbO_3$: Zn методом фрактального анализа / Н. В. Сидоров и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80, № 11. С. 1589–1592.
6. Калинников В. Т., Палатников М. Н., Сидоров Н. В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии / под ред. В. Т.Калинникова. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 108 с.
7. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.

Сведения об авторе

Мануковская Диана Владимировна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,
г. Апатиты, Россия
manukovskaya@chemy.kolasc.net.ru

Manukovskaya Diana Vladimirovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
manukovskaya@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.677-681
УДК 666.112.6

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ И СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКАЛЮМОБОРАТНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Г. Г. Манукян, Е. В. Кумкумаджян, Л. А. Гаспарян, А. Б. Матевосян, Н. Б. Князян

Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения

Аннотация

Исследованы диаграммы плавкости и стеклообразования систем ZnB_2O_4 — Al_2O_3 — LiF и ZnB_2O_4 — AlF_3 — PbF_2, процесс кристаллизации стекол, расположенных в полях кристаллизации четырехкомпонентных оксифторидов. Выявлено, что первичной кристаллической фазой литийсодержащих стекол является $Li_3Zn_5[(Al_2B_5O_{13})_2F_3]$, а при дальнейшей термообработке выделяется $ZnAl_2B_2O_7$. В продуктах кристаллизации свинцовоборатных стекол помимо боратов обнаружено выделение PbF_2, Pb_2OF_2 Pb_2ZnF_6. Показано, что при направленной кристаллизации стекол, содержащих 35–40 мол. % PbF_2, с дальнейшим вышелачиванием их в растворе плавиковой кислоты можно получить фторустойчивые пористые ситаллы. Показано, что при совместном присутствии фторборатов в структуре закристаллизованного стекла в качестве основных фаз можно получить ситаллы с температурным коэффициентом линейного расширения, равным $(25–45)\cdot10^{-7}$ K^{-1} для электронной техники.

Ключевые слова:

стекло, температура ликвидуса, температура стеклования, кристаллизация, ситалл.

THE STUDY OF THE PROCESS OF CRYSTALLIZATION OF GLASSES AND THE PROPERTIES OF GLASS-CERAMICS BASED ON ZINC-ALUMINUM BORON FLUORINE-CONTAINING SYSTEMS

G. G. Manukyan, E. V. Kumkumajyan, L. A. Gasparyan, A. B. Matevosyan, N. B. Knyazyan

Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia

Abstract

We have studied the melting and glass formation diagrams of the ZnB_2O_4 — Al_2O_3 — LiF and ZnB_2O_4 — AlF_3 — PbF_2 systems, the crystallization of glasses located in the crystallization fields of four-component oxyfluorides. It was found that the primary crystalline phase of lithium-containing glasses is $Li_3Zn_5[(Al_2B_5O_{13})_2F_3]$, and $ZnAl_2B_2O_7$ is released upon further heat treatment. In addition to borates,

the precipitation of PbF_2, Pb_2OF_2 Pb_2ZnF_6 was found in the products of crystallization of lead borate glasses. It has been shown that with directional crystallization of glasses containing 35–40 mol % of PbF_2, with their further up linking in a hydrofluoric acid solution, it is possible to obtain fluororesistant porous sitalles (glass — ceramics). It has been shown that with the simultaneous presence of fluoroborates in the structure of crystallized glass, as main phases, it is possible to obtain strains with a temperature coefficient of linear expansion equal to $(25–45)\cdot10^{-7}$ K^{-1}.

***Keywords*:**
glass, liquidus temperature, glass transition temperature, crystallization, glass-ceramics.

Стеклокристаллические термостойкие и химические стойкие материалы, применяемые для плат микросхем в виде сотовых структур в теплообменниках и химических реакторах, занимают особое место в электронной и космической технике, химической промышленности. С развитием и усовершенствованием технологий в указанных областях разработки новых стеклокристаллических материалов с комплексом свойств активно продолжаются [1, 2].

В стеклообразующих системах одновременное присутствие B_2O_3 и Al_2O_3, отличающихся высокой прочностью межионных связей, создает благоприятные предпосылки для образования границы раздела аморфных фаз при замораживании и стекловании многокомпонентного расплава. Разделение фаз ниже линии солидуса, главным образом, определяется соотношением $Me_xO_y(Me_xF_y)$ / $(B_2O_3 + Al_2O_3)$ в составе стекла, учитывая, что переход алюминия в четверную координацию должен быть завершен ранее, чем начнется переход бора в четверную координацию.

Метастабильная ликвация облегчает возникновение зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке и получении ситалла. Рост кристаллической фазы до определенных размеров (от 10 нм и более) позволяет получать как прозрачные, так и непрозрачные ситаллы [3].

Области образования стекол в обеих системах непрерывны и расположены между псевдобинарными системами концентрационного треугольника. Наибольшей смешиваемостью характеризуются составы, расположенные на конодах, соответствующие соотношению Al_2O_3 / LiF = 1 / 2,5 и AlF_3 / PbF_2 = 1 / 3. В области образования ликвирующих стекол расположены поля кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений $Li_3Zn_5[(Al_2B_5O_{13})_2F_3]$ и $ZnPb_2[(AlBO_4)_2F_7]$. В псевдобинарных системах ZnB_2O_4 — LiF и ZnB_2O_4 — PbF_2 области стеклообразования ограничены полями кристаллизации $Li_2Zn_3[(B_3O_6)_2F_2]$ и $ZnPb_2[(B_2O_4)F_2]$, а в системах ZnB_2O_4 — Al_2O_3 и ZnB_2O_4 — AlF_3 полями кристаллизации соединений $ZnAl_2B_2O_7$ и $Zn[(Al(B_2O_4)F_3]$. Неширокие области стеклообразования с Al_2O_3 и AlF_3 связано с тем, что изоморфное встраивание алюминия в борокислородную сетку в виде комплексов $[Al(O,F_{4/2})]$ возможно лишь в ограниченных пределах в связи с трудностью реализации тетраэдрической координации алюминия в присутствии Li^+ или Zn^{2+}, обладающих большой силой поля.

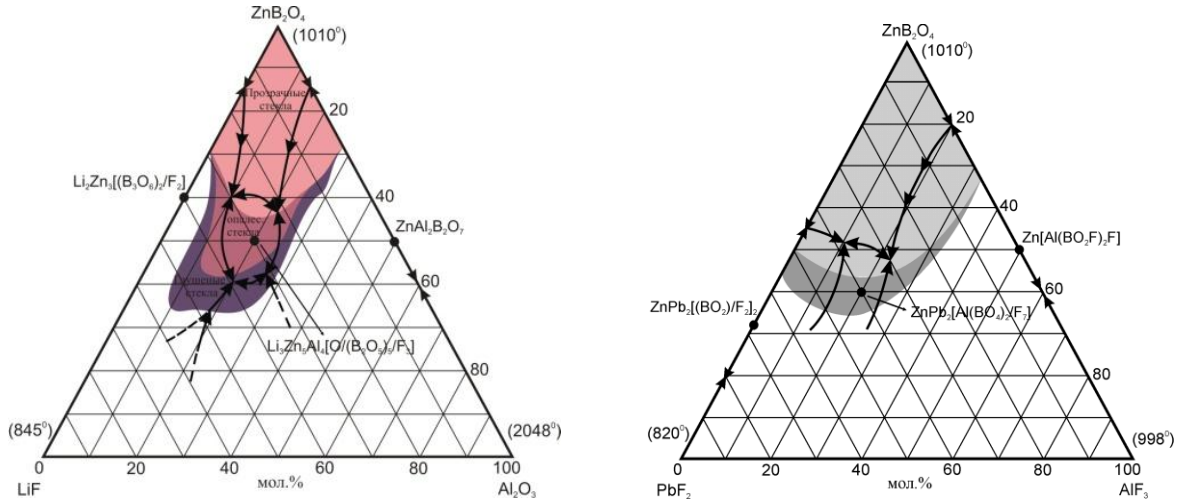


Рис. 1. Диаграмма плавкости и область стеклообразования
в системах ZnB_2O_4 — Al_2O_3 — LiF и ZnB_2O_4 — AlF_3 — PbF_2

Спектральными исследованиями показано, что возможность синтеза стекол с необычно высоким содержанием PbF_2 связано с изменением положения $Pb(O,F)_4$ групп из анионной в катионную часть структуры стекла. Относительно большая область образования стекол в литийсодержащей системе объясняется отсутствием стерических затруднений при встраивании $Li(O,F)_4$ групп небольшого катиона Li^+(0,68 Å) в пустоты бороалюминатной кислородной сетки.

Образование незначительного купола и *S*-образная форма кривой ликвидуса свидетельствуют об ограниченной взаимной растворимости боратных BO_3, алюминатных $[Al(O,F)_{4/2}]$-, $[Al(O,F)_{6/2}]$- и металлоксифторидных $Me(O,F)_{4–6}$-групп. Выявлено, что при низких скоростях охлаждения (до ~ 10 $K\cdot c^{-1}$)

расплава разность T_L–$T_{лик}$ ($T_{лик.}$ определяли по значениям температур образования опалесценции) уменьшается (соотношение T_g / T_L ~ 0,52–0,60), вследствие чего на ~50 ^{0}C возрастает температурная область подликвидусной ликвации [4]. Управляя скоростью охлаждения фторсодержащего расплава, отличающегося низкой вязкостью при T_L (< 100 Па·с), можно управлять не только процессом стеклообразования, но и температурным интервалом метастабильной ликвации, объемами и размерами сосуществующих стеклообразных фаз.

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии показало, что области метастабильной ликвации в обеих системах прилегают к фторсодержащей стороне приграничной зоны стеклообразования от 25 до 45 мол. % LiF и 35–55 мол. % PbF_2. Микроструктура стекол, содержащих до 20 мол. % LiF, представляет относительно однородную и гомогенную структуру и отличается во всем объеме высокой степенью упорядоченности. На снимках стекол, содержащих ≥ 30 мол. % LiF, видны участки фазового разделения в виде капельной фазы. В целом формируется ликвационная двухфазная система без общей границы в виде капельной фазы в общей матрице. При концентрации (Al_2O_3 + LiF) > 35 мол. %, стекла получаются с опалесценцией, вызванной образованием светорассеивающей мелкодисперсной фазы. Результаты спектрального анализа на разных участках образцов стекол показывают, что концентрация элементов и их распределение в исходных стеклах в различных точках значительно отличаются, ат. %: B — 2,71; Al — 1,09; O — 2,44 — и более сильное различие в составах связано с распределением элемента бора. Матричная фаза обогащается алюминием, а капельная — бором, она более легкоплавкая и при термической обработке процесс кристаллизации стекла происходит с низким активационным барьером. Дальнейшее увеличение концентрации фторида лития приводит к интенсивному глушению стекол, далее к кристаллизации расплава. РФА выявлено, что первичной кристаллической фазой в продуктах низкотемпературной принудительной кристаллизации стекол указанных составов является LiF [5]. При низком содержании PbF_2 (≤ 30 мол. %) в стеклах метастабильного фазового разделения не наблюдается. С увеличением концентрации PbF_2 стекла получаются с микронеоднородной структурой с каплевидными областями расслаивания. Так объясняется выделение оксифторида и фторида свинца у закристаллизованных многосвинцовых стекол, свидетельствующее об образовании в структуре стекол участков, богатых свинцом. С приближением к приграничным составам стеклообразования ликвация в стеклах выявляется в виде опалесценции.

Обнаружено, что для возбуждения кристаллизации в области трансформации стекла и получения дисперсной структуры материала перспективны стекла, содержащие не более 25 % LiF. При более высоких концентрациях фторида процессы фазового разделения идут с излишне высокими скоростями и трудно поддаются контролю. Для получения двухкаркасной структуры ситалла и разработки фторустойчивого прочного материала пригодны составы, расположенные в ликвационной области составов. Степень кристаллизации в термообработанном стекле оценивалась количеством теплового эффекта на кривых ДТА в области трансформации стекла. Исследование перехода стекло — стеклокристалл для 75 % кристаллизации показало, что скорости превращения становятся максимальными для литийсодержащих стекол при температурах 600–710 ^{0}C, а для свинцовых стекол 480–540 ^{0}C. Исследовались стекла, содержащие от 20 до 28,5 мол. % Al_2O_3 (система ZnB_2O_4 — Al_2O_3 — LiF) и 35–45 мол. % PbF_2 (система ZnB_2O_4 — AlF_3 — PbF_2), которые подвергались двухступенчатой термической обработке. Температуры термообработки выбирались в интервале экзотермического эффекта, отвечающего низкотемпературной кристаллизации стекла.

Из рисунка 2, *а* видно, что введение фторидов приводит к увеличению значений ТКЛР стекол и по эффективности воздействия фториды располагаются в ряду PbF_2 → AlF_3 → LiF. Сложный характер кривых с перегибом для стекол, содержащих PbF_2, в области составов 35 ÷ 40 мол. % связывается с более активным участием оксифторных групп свинца в построении структурной сетки стекла, т. е. количество $Pb(O,F)_4$-групп становится достаточным для построения пространственного каркаса. Упрочняющее воздействие алюмокислородных полиэдров начинает проявляться при 10 мол. % Al_2O_3, и уменьшение ТКЛР стекол связано как с координационными переходоми бора, так и с уменьшением количества боратной составляющей стекла. Ослабление упругих сил решетки стекла и рост ТКЛР при введении и увеличении фторидов связано с увеличением количества концевых связей кислорода и фтора в структуре стекол. Изменение коэффициента расширения стекол при ситаллизации главным образом зависит от природы выделяющихся кристаллов. На рис. 2, *а* приведены также зависимости ТКЛР ситаллизированных стекол от состава, указывающие о значительном уменьшении величины этого свойства при вторичной термической обработке стекол.

Характерной особенностью кристаллизации литийсодержащих стекол метастабильной ликвацией является то обстоятельство, что на первой стадии термической обработки стекла, расположенного в поле кристаллизации алюмобората, происходит насыщение ионами лития и фтора фазы, богатой бором, и выделения кристаллов LiF. Последние служат как центры кристаллизации стекла, и при дальнейшей термообработке выделяются кристаллы $Li_3Zn_5[(Al_2B_5O_{13})_2F_3]$ и $ZnAl_2B_2O_7$, поля первычной кристаллизации которых разделяет пограничная кривая (рис. 1). Пространственная структура алюмоборатов строится из цепочек, в которых $[AlO_4]$ группы соединены между собой вершинами, и каждый с изолированным $[BO_3]$-треугольником. В структуре ситалла цепочки образуют колонны, соединяемые между собой атомами цинка. Значительная асимметрия строения кристаллической решетки $ZnAl_2B_2O_7$ обусловливает низкие значения термического расширения ситаллов в широком интервале температур. Управляя процессами кристаллизации алюмоборатных стекол на стадии образования определенных кристаллических фаз и температурно-временными параметрами термообработки, были получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР (25,0–45,0)·10^{-7} K^{-1}. Синтезированные ситаллы обладают низкими значениями диэлектрических характеристик (ε = 12–20), а исходные стекла имеют более низкую температуру варки (110–1250 ^{0}C).

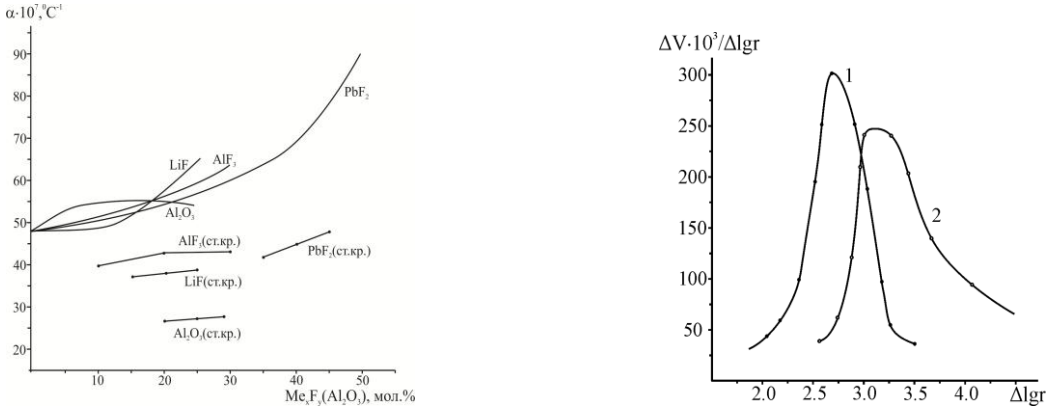


Рис. 2, Зависимости ТКЛР исходных (*1*) и закристаллизованных стекол (выдержка 4 ч) — *а*; кривые распределения пор по радиусам для ситаллов, содержащих 40 (*1*) и 35 (*2*) мол. % PbF_2 — *б*

Особенности структуры и состава фаз двухфазного стекла предопределяет различие химической устойчивости фаз по отношению к различным реагентам. Химическая устойчивость ликвирующего стекла будет определяться свойствами малоустойчивой фазы при ее непрерывности в пространственной структуре стекла. Следовательно, для получения пористых фторсодежащих свинцовых стекол с высокой устойчивостью по отношению к растворам HF следует термической обработкой увеличить объем капельной фазы, обеспечить ее непрерывность. Сочетанием оптимальных режимов термической обработки и химического травления получены пористые фторустойчивые ситаллы. На рис. 2, *б* приведены кривые распределения объема пор по их радиусам. С увеличением содержания PbF_2 в стекле объем пор уменьшается (40 мол. % PbF_2 (1) $d_{ср}$.= 60–140 нм, 35 мол. % PbF_2 (2) $d_{ср.}$ = 80–300 нм), что связано с уменьшением боратной и алюминатной составляющих в стекле. В продуктах кристаллизаци стекол до химической обработки помимо α-PbF_2 выявлены образования $4ZnO{\cdot}3B_2O_3$ и $ZnPb_2[(AlBO_4)_2F_7]$. После травления стеклокристаллический каркас ситалла строится преимущественно на основе оксифторидных соединений свинца PbF_2, Pb_2OF_2 Pb_2ZnF_6. Как видно из зависимостей, пространственная структура пористых ситаллов отличается наличием наноразмерных пор с узким распределением по размерам. Таким образом, в зависимости от состава стекла, режима ситаллизации и химической обработки возможно получить пористые химически стойкие ситаллы с необходимой структурой.

Литература

1. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и фазообразование при получении стронций-анортитовых и цельзиановых ситаллов / П. Д. Саркисов и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2011. С. 13–17.
2. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / В. Н. Пак, Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат. Санкт-Петербург, 2013, 129 с.
3. Влияние условий термообработки на процесс взаимодействия алмаза и нитрида бора со стеклом / Т. В. Григорян и др. // Вестник НПУА “Химические и природоохранные технологии”, 2015. № 2, С. 47–55.
4. Исследование процесса кристаллизации стекол системы MgO — Al_2O_3 — B_2O_3 — SiO_2 для синтеза кордиеритовых ситаллов / Л. Е. Меликсетян и др. // Труды Кольского научного центра. 2015. № 5/ (31). “Химия и материаловедение” II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная памяти академика В. Т. Калинникова. С. 112–116.
5. Матевосян А. Б., Гаспарян Л. А., Князян Н. Б. Влияние состава и структуры стекла на фотохромные свойства стекловидных материалов системы LiF — Al_2O_3 — B_2O_3 // Химическая технология. 2016. № 12. С. 544–547.

Сведения об авторах

Манукян Гоарик Габриеловна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
gmanukyan@sci.am
Кумкумаджян Елена Викторовна
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
ionx@sci.am
Гаспарян Лусине Альбертовна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Матевосян Анна Бениаминовна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
anna.matevosyan@gmail.com

Князян Николай Бабкенович
доктор технических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

Manukyan Goharik Gabrielovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
gmanukyan@sci.am
Kumkumajyan Elena Viktorovna
PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
ionx@sci.am
Gasparyan Lusine Albertovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
lagasparyan@list.ru
Matevosyan Anna Beniaminovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
anna.matevosyan@gmail.com
Knyazyan Nikolay Babkenovich
Dr. Sc. (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.681-684
УДК 537.9

СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ АМОРФНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

В. П. Малиненко, О. В. Спирин

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Рассматриваются оптические спектры анодных оксидов тантала и ниобия при возбуждении излучением в диапазоне ультрафиолетовой и видимой областей спектра. Получены пики фототоков в области собственных полос поглощения и размытие вблизи края валентной зоны. Проведены оценки дисперсии показателей преломления и поглощения, оценена оптическая ширина запрещённой зоны. Измерена фото-ЭДС в области пика поглощения в диапазоне среднего ультрафиолета.

***Ключевые слова**:*

спектры возбуждения и отражения, фототок, фото-ЭДС, оптические константы, энергетический спектр.

EXCITATION SPECTRA OF AMORHOUS TANTALUM AND NIOBIUM OXIDES

V. P. Malinenko, O. V. Spirin

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

Optical spectra of anodic oxides of tantalum and niobium are considered in this work. The spectra were excited by radiation from the ultraviolet and visible regions of the spectrum. Photocurrent peaks are registered in the region of intrinsic absorption bands. Estimates of the dispersion of refractive and absorption indexes have been carried out. The optical width of the forbidden band has been estimated. The photo-emf was measured in the region of the absorption peak observed in the range of the mean ultraviolet.

Keywords:

excitation and reflection spectra, photocurrent, photo-emf, optical constants, energy spectrum.

Пленочные оксиды переходных металлов широко используются в элементах электронной техники в качестве рабочих и изолирующих слоев, в оптическом приборостроении и сенсорной технике. Оксиды тантала, ниобия и алюминия издавна применяются в производстве конденсаторов. Оксиды ниобия, титана и ряда других металлов в настоящее время находятся под пристальным вниманием в связи с перспективой их использования при создании пленочной резистивной памяти. При всех исследованиях, предшествующих техническим решениям, возникают вопросы о структуре оксидных материалов и особенностях электронной конфигурации энергетических зон. Ответ на вопрос о зонной структуре электронных состояний дают термополевая проводимость и оптические измерения. Для оксидов тантала и ниобия вопрос оптических измерений затруднен

из-за большой ширины запрещенной зоны этих материалов и требует использования мощных источников ультрафиолетового излучения и детекторов высокой чувствительности. Этим, по-видимому, объясняется малое число работ по оптическим свойствам пленочных оксидов тантала и ниобия.

В работе исследовались анодные оксиды тантала и ниобия, которые представляли собой оптически прозрачную среду на непрозрачной подложке. Работа проводилась с помощью монохроматора «МДР-2» и спектрофотометра «СФ-56» с приставкой зеркального отражения «ПЗО-9». Источником излучения служила мощная ксеноновая лампа «ДКСэЛ-1000». Диапазон измерения приборов от 190 до 1100 нм. Спектральные измерения отражения являются оперативными методами определения толщины и оптических характеристик, таких как показатели преломления и поглощения. Измерения фототока и фото-ЭДС дают представления о фотовозбуждении зонной структуры оксидных материалов. Обработка спектрофотометрических измерений проводилась на основе расчетов по модели многослойных покрытий оптически прозрачной среды на непрозрачной подложке по методу, предложенному В. И. Шаповаловым [1], с использованием итерационных процедур для решения уравнения, содержащего три искомый параметра: толщина пленки, показатели преломления и поглощения [2].

На рисунке 1, *а, б* представлены спектральные зависимости фототока оксидов тантала и ниобия, исходные спектры были нормированы по интенсивности освещения источника излучения по спектрометру “AvaSpectr-2048FT-2DT”. Максимум фототока приходится на область УФ 270 нм для оксида тантала и 300 нм для оксида ниобия. Поглощение со стороны длинных волн несколько затянуто, и край поглощения у Ta_2O_5 ~ 300 нм, у Nb_2O_5 ~ 380 нм. Следует отметить, поглощение в области 540 нм более выраженное у оксида тантала, что связано, по-видимому, с примесными состояниями в запрещенной зоне. При измерении фотопроводимости со стороны длинных волн подъёма фототока в области 540 нм не наблюдается. При обратном ходе подъём есть. По-видимому, возбуждённые коротковолновым излучением электроны захватываются ловушками, и, высвобождаясь излучением видимого диапазона, они дают всплеск фототока при излучении около 540 нм. По спектральным характеристикам фототока можно оценить длинноволновый край поглощения — 4,6 эВ у Ta_2O_5 и 4,1 эВ у Nb_2O_5. Смещение края поглощения связано с краем поглощения Урбаха для аморфных оксидов.

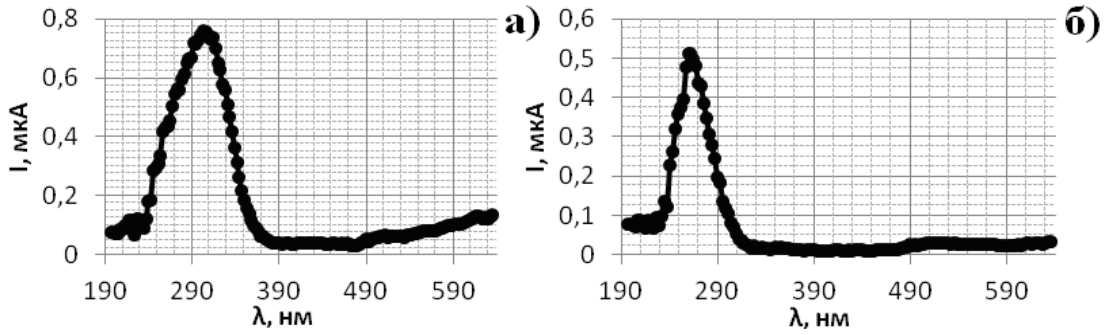


Рис. 1. Спектральные характеристики фототока:
а — для Nb_2O_5; *б* — для Ta_2O_5

На рисунке 2 представлена зависимость $(I_\phi \cdot h\nu)^2 = B \cdot (E_g - h\nu)$, по которой можно произвести оценку края поглощения для прямых дипольных переходов. Эта оценка для Nb_2O_5 дает значение 3,45 эВ, а для Ta_2O_5 — 4,26 эВ.

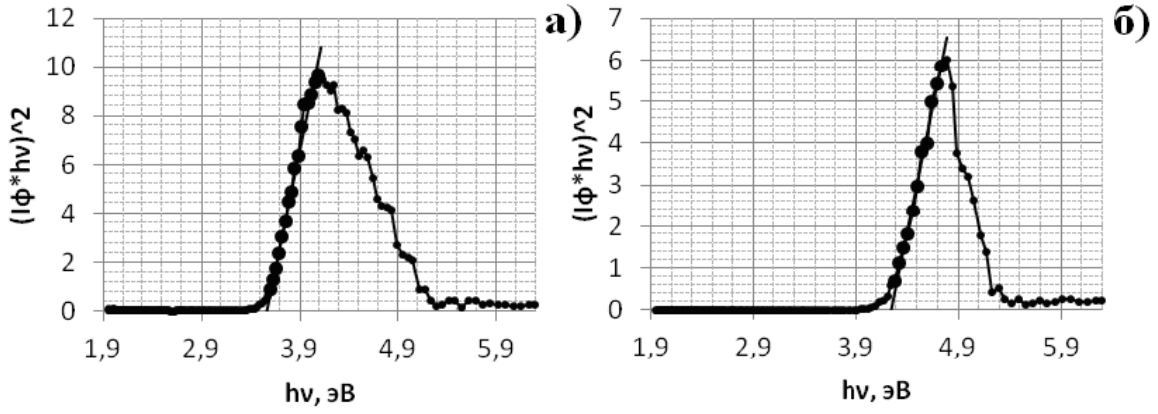


Рис. 2. Зависимость $(I_\phi \cdot h\nu)^2$ от энергии фотонов:
а — для Nb_2O_5; *б* — для Ta_2O_5

На рисунке 3 представлен интерференционный спектр отражения анодного оксида тантала. Спектр отражения оксида ниобия для диапазона от ближнего УФ до ИК аналогичен. Для нахождения недостающих в эксперименте интенсивностей минимальных или максимальных отражений интерференции, соответствующих минимальным или максимальным отражениям спектрофотометрической картины, находились уравнения огибающих экстремумов, по которым вычислялись недостающие величины для соответствующих длин волн.

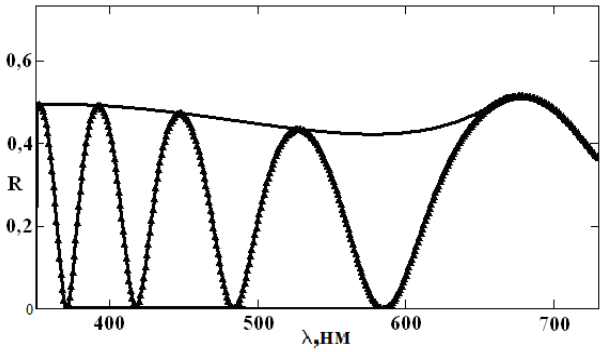


Рис. 3. Спектр отражения Ta_2O_5, заформованного до 300 В

На начальном этапе в нулевом приближении при $k_1 = 0$ вычислялись показатель преломления n_0 и толщина пленки для всех волн экстремумов. Для каждой длины волны численно с помощью итерационной процедуры решалась система из двух трансцендентных уравнений относительно n_1 и k_1 оксида по спектральным функциям из эксперимента и теоретическому спектру отражения. Дисперсия n и k приведена на рис. 4, *а, б*. По зависимости $(\alpha(\nu)h\nu)^2$ от $h\nu$ (рис. 4, *в*) находили оптическую ширину энергетической щели. Эта величина равна 4,1 эВ для Ta_2O_5 и соответствует оценке по спектру фотопроводимости.

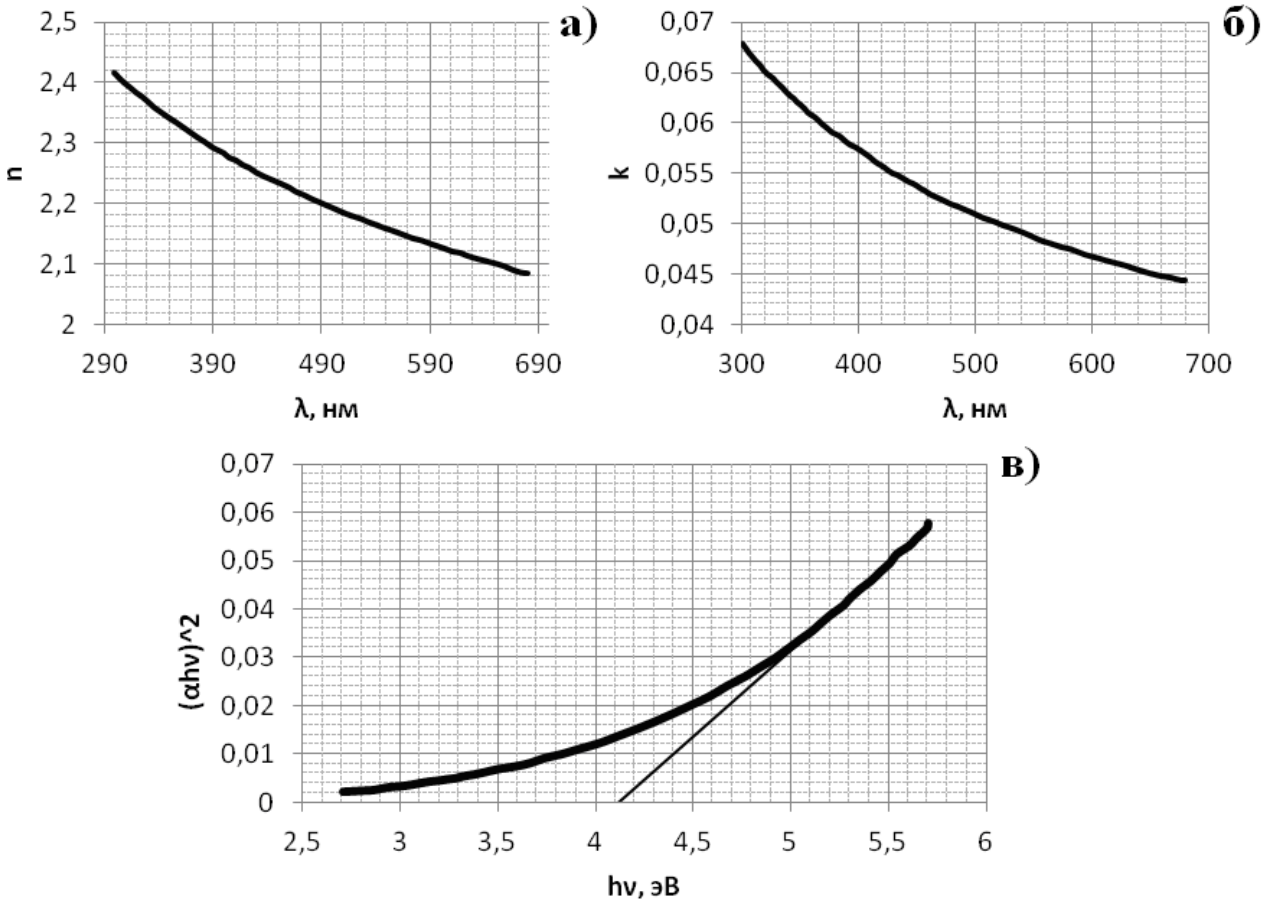


Рис. 4. Дисперсия показателей:
а — преломления; *б* — поглощения для Ta_2O_5; *в* — оценка ширины запрещенной зоны для прямых дипольных переходов

Максимумы фотопроводимости у широкозонных оксидов лежат в области среднего ультрафиолета и могут представлять интерес для обнаружения УФ с помощью датчиков на основе оксидов. С этой целью снимались зависимости фото-ЭДС Ta_2O_5 и Nb_2O_5 (рис. 5, *а*, *б*), максимальная чувствительность Ta_2O_5 составила 0,55 В/Вт, Nb_2O_5 — 10 В/Вт. Полученные величины значительно ниже чувствительности фотовольтаического приёмника ультрафиолета на основе алмазных плёнок, равной 150 В/Вт. Тем не менее полученный результат можно считать интересным для данного диапазона УФ-спектра.

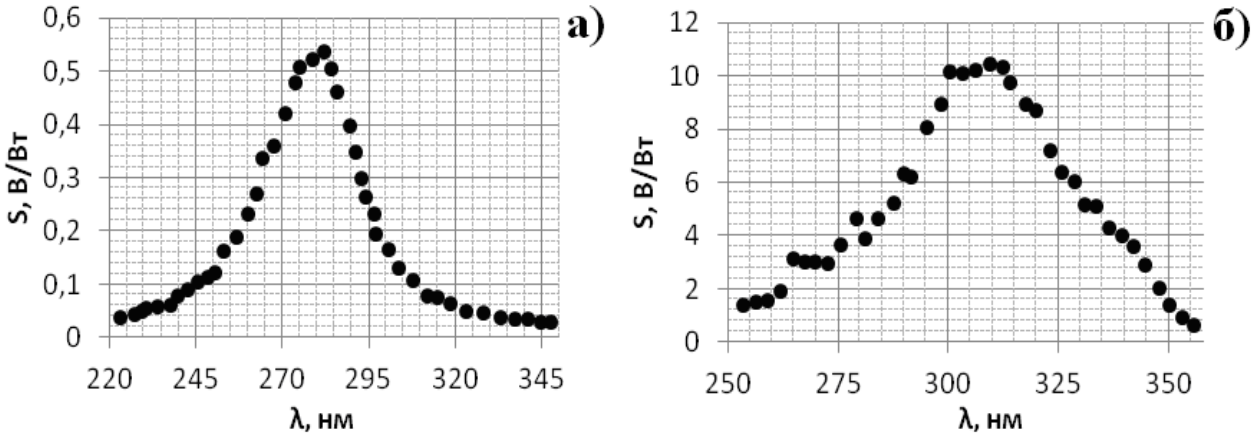


Рис.5. Вольтовые чувствительности образцов:
а — Ta_2O_5; *б* — Nb_2O_5

Таким образом, проведенная работа позволила получить представление о зонной структуре аморфных анодных оксидов, которая может характеризоваться размытыми краями плотности состояний зон, наличием примесных полос вблизи широкой оптической запрещенной зоны, что соответствует представлениям о зонном строении аморфных материалов по модели Дэвиса — Мотта.

Литература

1. Барыбин А. А., Шаповалов В. И. Оптические константы пленок оксидов // Оптический журнал. 2006. Т. 73, № 8. С. 66–73.
2. Малиненко В. П., .Спирин О. В. Определение оптических характеристик тонких пленок оксидов переходных металлов по спектрофотометрическим измерениям. Петрозаводск, 2016. 45 с.
3. Electronic structure and charge transporties of amorphons Ta_2O_5 films / V. A. Shvets et al. // J. Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. P. 3025–3033.
4. Michova I. Photoelectrochemical study of anodically formed oxide films on niobium surfaces croat // Chem. Acta. 2010. Vol. 83 (2). P. 113–120.

Сведения об авторах

Малиненко Владимир Пантелеймонович
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
vmal@petrsu.ru
Спирин Олег Викторович
инженер, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
olspirin@petrsu.ru

Malinenko Vladimir Pantelejmonovich
PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
vmal@petrsu.ru
Spirin Oleg Victorovich
Engeneer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
olspirin@petrsu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.685-689
УДК 546.34’882 : 66.046.516 : 548.5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$: Mg, Zn

С. М. Маслобоева[1,2], Л. Г. Арутюнян[1], М. Н. Палатников[1]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Приведены результаты исследований по получению шихты ниобата лития двойного легирования магнием и цинком. Предложена технологическая схема и определены оптимальные условия, в соответствии с которыми синтезирована монофазная шихта $LiNbO_3$: Mg, Zn заданного состава, предназначенная для выращивания монокристаллов ниобата лития высокого оптического качества.

Ключевые слова:

пентаоксид ниобия, двойное легирование магнием и цинком, синтез, шихта ниобата лития.

TECHNICAL APPROACHES TO OBTAINING OF LITHIUM NIOBATE DOUBLE DOPED CHARGE FOR GROWTH OF $LiNbO_3$: Mg, Zn CRYSTALS

S. M. Masloboeva[1,2], L. G. Arutyunyan[1], M. N. Palatnikov[1]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
[2] Apatity Иranch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia

Abstract

The paper contains results of researches about obtaining of a double-doped by magnesium and zinc lithium niobate charge. We have offered a technological scheme and determined optimal conditions. Due to these conditions we have synthesized a single-phase $LiNbO_3$: Mg, Zn charge with the given compound. The charge was used to grow lithium niobate single crystals of a high optical quality.

***Keywords*:**

niobium pentoxide, double doping by magnesium and zinc, synthesis, lithium niobate charge.

Известно достаточно большое количество электрооптических кристаллов, таких как ионные сегнетоэлектрические кристаллы — титанат бария ($BaTiO_3$), танталат лития ($LiTaO_3$), ниобат калия ($KNbO_3$) и др. Однако кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) являются одними из наиболее уникальных и широко применяемых в настоящее время сегнетоэлектрических материалов в области опто- и акустоэлектроники, фотоники, квантовой электроники [1, 2]. Структура ниобата лития, как фазы переменного состава, позволяет управлять его свойствами в широких пределах путем варьирования его состава легированием различными примесями, что, в свою очередь, ведет к изменению кристаллической матрицы $LiNbO_3$ и способствует модификации оптических характеристик кристаллов, таких как оптическая стойкость и величины нелинейно-оптических коэффициентов. Так, легирование кристаллов $LiNbO_3$ такими нефоторефрактивными примесями, как Mg, Zn и др., позволяет существенно увеличить лучевую стойкость лазерных элементов. В то же время для создания, например, ячеек оптической памяти требуется легировать кристаллы ниобата лития металлами группы железа с переменной валентностью, а также рядом других переходных металлов, т. е. фоторефрактивными примесями [3, 4]. Получение кристаллов ниобата лития с однородно распределенной легирующей примесью представляет собой сложную технологическую задачу, решение которой является весьма актуальным для создания промышленных технологий оптических материалов. При этом практический и фундаментальный интерес представляет введение в кристалл в различном мольном соотношении двух допирующих примесей, взаимное влияние которых на структуру ниобата лития будет различным, что существенным образом должно отразиться на свойствах этих материалов. Большое значение в получении оптически однородных монокристаллов $LiNbO_3$ имеет генезис легированной шихты, из которой проводится их выращивание.

Целью данной работы является разработка технологических подходов к синтезу монофазной шихты ниобата лития двойного легирования с заданной концентрацией и химически однородно распределенной допирующей примесью магния и цинка.

Задачей исследований являлось получение шихты ниобата лития с содержанием легирующих примесей в мол. %: [MgO] = 1,5, [ZnO] = 4,0 (образец 1) и [MgO] = 1,0, [ZnO] = 4,5 (образец 2). Шихту $LiNbO_3$: Mg, Zn

синтезировали методом гомогенного легирования [5] из прекурсора Nb_2O_5, содержащего в заданном количестве магний и цинк. В исследованиях использованы высокочистые фторидные ниобийсодержащие растворы состава, г/л: Nb_2O_5 117,24–125,16, F^- 121,25–124,75, полученные растворением в HF (ос. ч.) пентаоксида ниобия марки «А» Соликамского магниевого завода.

Количественное содержание ниобия в исходных растворах и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом; концентрацию катионных примесей (Ti, Mn, Pb, Sn, Ni, Cr, Co, Al, Mo, V, Cu, Zr, Ca, Si) в прекурсорах Nb_2O_5 : Mg, Zn и шихте $LiNbO_3$: Mg, Zn — методом спектрального анализа на приборе «ДФС–13»; легирующих примесей — методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе «Спектроскан МАКС–GV» (Mg и Zn), методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС–ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП–АЭС (Mg) и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе «Квант–ФА» (Zn). Содержание Mg и Zn в фильтратах и промывных растворах анализировалось соответственно методами АЭС–ИСП и ААС. Фтор в растворах определяли потенциометрическим методом на иономере «ЭВ–74Э с F-селективным электродом «ЭВЛ–1М3», а в Nb_2O_5 : Mg, Zn и $LiNbO_3$: Mg, Zn — методом пирогидролиза, содержание Li в шихте —методом АЭС–ИСП. Распределение примеси магния и цинка в прекурсорах и шихте анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА МС–ИСП).

Образцы прекурсоров Nb_2O_5 : Mg, Zn и шихты $LiNbO_3$: Mg, Zn исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре «ДРОН–2» со скоростью движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$ (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002 (Международный центр дифракционных данных). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре “Nicolet–6700” в области 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках с KBr.

При разработке технологической схемы синтеза шихты заданного состава $LiNbO_3$: Mg, Zn рассматривалось два варианта получения прекурсора Nb_2O_5 : Mg, Zn.

По первому в высокочистый Nb-содержащий раствор вводили примесь магния в виде оксида MgO (ос. ч.) и примесь цинка в виде оксида ZnO (ос. ч.), исходя из расчетного значения концентрации Mg и Zn в синтезируемой шихте $LiNbO_3$. После перемешивания в течение 1 ч MgO и ZnO полностью растворялись в Nb-содержащем растворе. Далее в полученный раствор вводили 25 % NH_4OH до pH = 11÷12 для осаждения гидроксида ниобия. Осадок отфильтровывали и промывали три раза деионизованной водой при репульпации. Затем его сушили при 90 °С и прокаливали при 1000 °С в течение 3 ч. Установлено, что при получении прекурсора Nb_2O_5 : Mg, Zn по этой схеме потери цинка с фильтратом и промывными водами значительны (до 40 %), так как при осаждении аммиаком гидроксида ниобия одновременно осаждается гидроксид цинка, который в избытке NH_4OH растворяется с образованием комплексных ионов $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Zn(NH_3]_4]^{2+}$. Снижение pH раствора невозможно ввиду возрастания потерь магния. Таким образом, данный вариант схемы имеет ограниченное использование, что согласуется с результатами, приведенными в [6].

По второму варианту легированную магнием и цинком шихту ниобата лития заданного состава синтезировали в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Разработанный метод заключается в том, что в высокочистом фторидном Nb-содержащем растворе растворяли оксид MgO (ос. ч.) в рассчитанном количестве, затем при перемешивании осаждали гидроксид ниобия 25 %-м раствором NH_4OH до pH = 11–12. Далее осуществляли фильтрацию и промывку (3 раза) полученного осадка деионизованной водой для удаления ионов NH_4^+ и F^-. После сушки гидроксидный остаток влажностью ~ 65 % смешивали с раствором азотнокислого цинка при выбранном соотношении $T : V_ж$. Раствор $Zn(NO_3)_2$ готовили с концентрацией Zn, необходимой для получения пентаоксида Nb_2O_5 : Mg, Zn заданного состава. Расчетное количество ZnO растворяли в азотной кислоте, использовали реактивы марки «ос. ч.». Установлено, что оптимальным является pH раствора $Zn(NO_3)_2$ 1,5÷2, соотношение $T : V_ж$ = 1 : 1÷1,5, время перемешивания 1 ч. Полученный после сорбции ионов Zn^{2+} осадок промывали деионизованной водой, остаток отфильтровывали, сушили при 90 °С и прокаливали при 1000 °С в течение 3 ч. Можно считать, что в выбранных оптимальных условиях эксперимента концентрация Mg и Zn в прекурсоре Nb_2O_5 : Mg, Zn в пределах чувствительности методов анализа соответствует заданным значениям, что подтверждается результатами, приведенными в таблице.

Индивидуальное содержание микропримесей в Nb_2O_5 : Mg, Zn составило, мас. %: Mn, Ni, Cr, Sn, V, Fe < $3\cdot10^{-4}$; Ti, Al, Co, Mo, Zr, Cu, Pb < $5\cdot10^{-4}$; Si ~ $5\cdot10^{-4}$; Ca $1{,}2\cdot10^{-3}$; концентрация фтора находилась ниже предела чувствительности используемого метода анализа (< 0,001 %). Таким образом, легированный пентаоксид ниобия по регламентированным примесям соответствовал техническим условиям для получения шихты ниобата лития. Во всех опытах по получению образцов пентаоксида Nb_2O_5 : Mg, Zn наблюдалась воспроизводимость результатов.

Согласно рентгенограмме (рис. 2, кривая *1*) чистый пентаоксид ниобия имеет моноклинную сингонию с параметрами решетки: a = 21,15, b = 3,823, c = 19,35, β = 119,80 °; пространственная группа $P2/m$ [7]. Исследования фазового состава образцов прекурсоров Nb_2O_5 : Mg, Zn методом РФА показало, что они не являются монофазными. На рентгенограммах фиксируется появление новой фазы — $ZnNb_2O_6$ [8] (рис. 2, кривые *2*, *3*). При увеличении содержания Zn в Nb_2O_5 регистрируется основная фаза Nb_2O_5 (моноклинная) и возрастает содержание фазы $ZnNb_2O_6$. Все рефлексы этой фазы накладываются на рефлексы основной фазы Nb_2O_5, кроме рефлекса 2,96, величина которого возрастает с повышением содержания Zn.

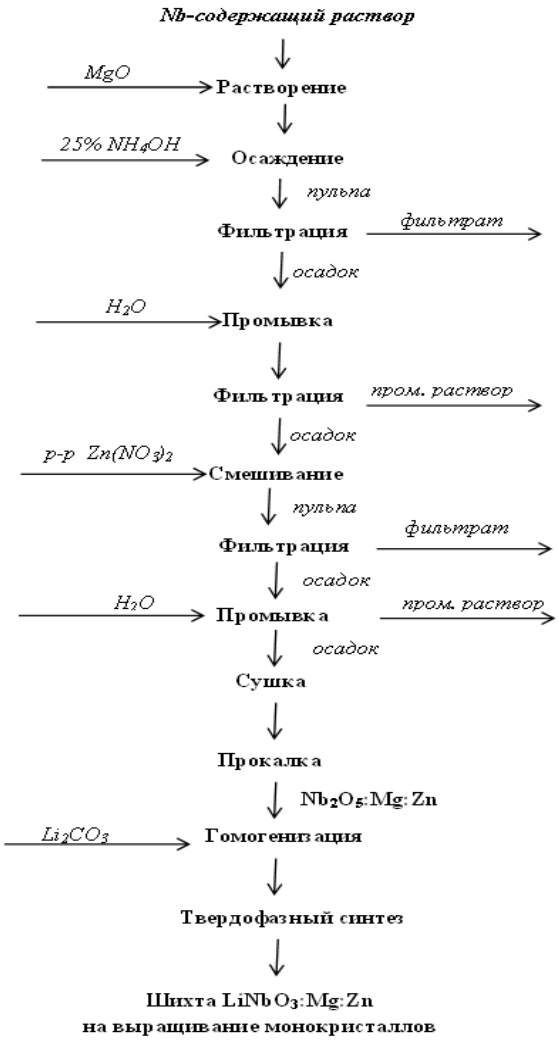


Рис. 1. Технологическая схема получения шихты ниобата лития двойного легирования, содержащей Mg и Zn в заданной концентрации

Распределение магния и цинка в растворы, прекурсор Nb_2O_5 : Mg, Zn и шихту $LiNbO_3$: Mg, Zn (концентрация Nb_2O_5 в исходном Nb-содержащем растворе 117,24 г/л, объем исходного раствора 2,5 л)

№	Введено MgO/ZnO,г	Содержание Mg в растворах*, мг/л				Содержание Mg / Zn в растворах**, мг/л (фильтрат + промышленный р-р)	Содержание Mg и Zn в Nb_2O_5		Содержание Mg и Zn в $LiNbO_3$	
		фильтрат	промышленный раствор				по анализу, %	по расчету, %	по анализу, %	по расчету,%
			1	2	3					
1	1,377/7,408	1,4 V = 3,4	1,8V = 1,26	~ 0,8V = 1,54	~ 0,8V = 1,34	1,5 / 2,2 V = 1,3	[Mg] = 0,253 [Zn] = 2,03	[Mg] = 0,27 [Zn] =1,97	[Mg] = 0,23 [Zn] = 1,80	[Mg] = 0,248 [Zn] = 1,78
2	0,919/8,336	1,4V = 2,91	~ 0,8V = 1,45	~ 0,8V = 1,35	~ 0,5V = 1,55	2,5 / 6,0 V = 1,65	[Mg] = 0,174 [Zn] = 2,16	[Mg] = 0,18 [Zn] = 2,21	[Mg] = 0,145 [Zn] = 1,98	[Mg] = 0,165 [Zn] = 2,00

* После введения MgO в высокочистый фторидный Nb-содержащий раствор.

** После введения раствора $Zn(NO_3)_2$ в гидроксидный осадок; V – объем раствора в литрах.

На ИК-спектре чистого пентаоксида ниобия наблюдаются 4 полосы поглощения с максимумами при 836, 707, 568 и 501 $см^{-1}$, а также небольшое плечо при 956 $см^{-1}$ (рис. 3, кривая *1*). В спектре образца *1* появляется новая полоса поглощения при 903 $см^{-1}$ и несколько смещается полоса при 707 $см^{-1}$ в длинноволновую область до 717 $см^{-1}$ (рис. 3, кривая 2). Появление новой полосы также связано, по-видимому, с образованием фазы $ZnNb_2O_6$. Причем с ростом концентрации Zn (образец 2) интенсивность полосы при 903 $см^{-1}$ увеличивается (рис. 3, кривая *3*), что свидетельствует об увеличении содержания фазы $ZnNb_2O_6$.

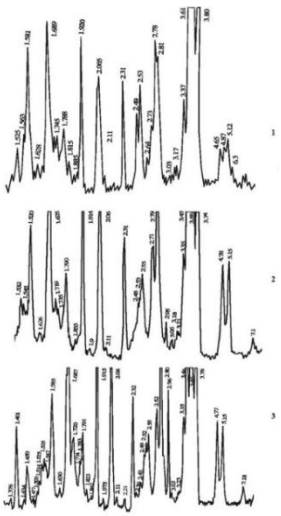


Рис. 2. Рентгенограммы образцов чистого Nb_2O_5 (*1*) и легированных магнием и цинком прекурсоров Nb_2O_5 : 1,5 мол. % MgO, 4,0 мол. % ZnO (*2*) и Nb_2O_5 : 1,0 мол. % MgO, 4,5 мол. % ZnO (*3*)

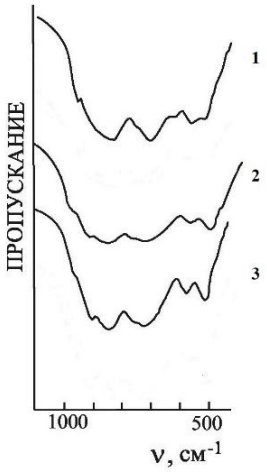


Рис. 3. ИК-спектры образцов чистого Nb_2O_5 (*1*) и легированных магнием и цинком прекурсоров Nb_2O_5 : 1,5 мол. % MgO, 4,0 мол. % ZnO (*2*) и Nb_2O_5 : 1,0 мол. % MgO, 4,5 мол. % ZnO (*3*)

Синтез шихты $LiNbO_3$: Mg, Zn на основе прекурсоров Nb_2O_5 : Mg, Zn № 1 и 2 (см. табл.) проводили по методике, описанной в работе [9]. По данным РФА в пределах погрешности данного метода (3 %) фиксировалось образование монофазного продукта, соответствующего соединению $LiNbO_3$ (рис. 4).

Результаты химического анализа показали, что в образцах 1 и 2 легированной шихты содержание ниобия составляет 62,39 и 62,28 мас. %, лития — 4,43 и 4,40 мас. % соответственно. Следовательно, мольное отношение [Li] / [Nb] в шихте соответствует составу конгруэнтного плавления (R = 0,946). Индивидуальное содержание микропримесей составляет, мас. %: Mn < $2\cdot10^{-4}$; Cu, Al, V, Ni, Cr, Sn, Fe < $3\cdot10^{-4}$; Pb, Ti, Mo, Sb, Co, Bi Zr < $5\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$, Ta < $1\cdot10^{-2}$, F < $1\cdot10^{-3}$. Концентрация легирующих примесей Mg и Zn соответствует расчетным значениям с учетом погрешности метода анализа (табл.).

Данные, полученные с использованием метода ЛА МС–ИСП, свидетельствуют, что среднеквадратичное отклонение результатов анализа S_r, по которому оценивали распределение легирующих примесей в Nb_2O_5 : Mg, Zn и $LiNbO_3$: Mg, Zn, находится в пределах 5,0–9,2 %, что не превышает величины 10 %, характерной для результатов анализа стандартных образцов, например гомогенных стандартных стекол NIST (610 или 612). Значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10–15 %), это подтверждает химическую однородность распределения легирующих примесей Mg и Zn в прекурсорах и синтезированной на их основе шихты.

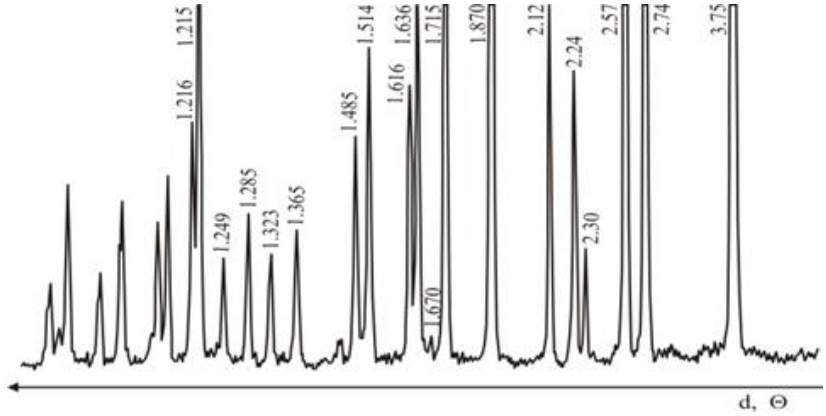


Рис. 4. Рентгенограмма шихты ниобата лития, синтезированной из прекурсора Nb_2O_5 : Mg, Zn ([Mg] = 0,145 мас. %, [Zn] = 1,98 мас. %)

Таким образом, на основе проведенных исследований разработана технологическая схема синтеза монофазной шихты $LiNbO_3$: Mg, Zn с содержанием магния и цинка в заданном количестве и соотношении с химически однородно распределенной примесью. Шихта предназначена для выращивания кристаллов $LiNbO_3$: Mg, Zn. Дальнейшие исследования свойств кристаллов $LiNbO_3$: Mg, Zn, выращенных из такой шихты, позволят дать оценку преимуществ и недостатков двойного легирования, выявить наиболее эффективный метод получения шихты и кристаллов $LiNbO_3$: Mg, Zn, содержащих в качестве допирующих примесей магний и цинк.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела химических и физических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН Залкинду О. А., Елизаровой И. Р., Кадыровой Г. И., Калининой С. Н., Кузнецову В. Я., Макаровой Т. И., Сербе Н. В., Склокиной Н. Ф, Сосновой Т. А., Ткаченко В. Г., Щур Т. Е. за проведение анализов соединений, полученных в процессе данного исследования.

Литература

1. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
3. Volk T., Wohleke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
4. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С. М. Маслобоева и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2017. № 38 (64). С. 34–43.
6. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития / С. М. Маслобоева и др. // Цветные металлы. 2012. № 5. С. 89–92.
7. Kato K. Structure refinement of H–Nb_2O_5 // Acta Crystallogr. Sec. B. 1976. Vol. 32. P. 764–767.
8. Pollard A. J. Note on the system niobium oxide – zinc oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. Vol. 44, no. 12. P. 630.
9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: СПб.: Наука, 2001. 302 с.

Сведения об авторах

Маслобоева Софья Михайловна
кандидат технических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Арутюнян Лариса Геннадьевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Masloboeva Sofiya Mikhailovna
PhD (Engineering), Associate Professor
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia; Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Arutyunyan Larisa Gennad'evna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Palatnikov Mikhail Nikolayevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.689-694
УДК 661.183.124 : 548.3

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова, Н. Л. Рыжук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Впервые разработан метод синтеза кислого фосфата титана в присутствии структурирующего неорганического катиона. Показано, что введение катиона кобальта на синтез с последующим его удалением химическими методами ведет к образованию фосфата титана состава

$TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$ с узким распределением пор по размерам. Использование данного приема позволило значительно сократить многостадийность синтеза по сравнению с известными методами синтеза TiP аналогичного состава и впервые получить структурированный материал цеолитного типа. Сорбционные свойства нового материала значительно превосходят свойства аналогов, что обусловлено его поверхностными свойствами и мономодальной пористостью. Данный сорбент позволяет эффективно удалять радионуклиды цезия из высокосолевых растворов.

Ключевые слова:

темплатный синтез, фосфат титана, сорбционные свойства.

A NEW METHOD OF PREPARATION OF TITANIUM-CONTAINING ION-EXCHANGER

M. V. Maslova, L. G. Gerasimova, N. L. Ryzhuk

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

A new method for the synthesis of titanium phosphate in the presence of a structure-directing inorganic cation, has been developed. It was shown that the introduction of the cobalt cation during the synthesis of titanium phosphate and its subsequent removal by chemical methods leads to the formation of $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$ composition with a narrow pore size distribution in the solid. The use of this method has made it possible to significantly reduce the multistage synthesis in comparison with the known TiP synthesis methods of a similar composition and for the first time to obtain a structured zeolite-type material. The sorption properties of the new material greatly exceed the properties of the analogs, which is due to its surface properties and monomodal porosity. This sorbent allows to efficiently remove cesium radionuclides from high-salt solutions,

Keywords:

template synthesis, titanium phosphate, adsorption properties.

Темплатный метод — наиболее широко используемый метод для улучшения характеристик сорбционных материалов [1–3]. После удаления темплата материал приобретает упорядоченную структуру и размер пор. Технологически он разделяется на мягкий и жесткий в зависимости от типа применяемых темплатных агентов. При мягком темплатном синтезе используются различные ПАВ. Большие успехи в этом направлении достигнуты при синтезе мезопористых силикатов, для фосфатов металлов быстрый гидролиз неорганического прекурсора в водных растворах затрудняет введение в структуру органического темплата. Трудность контроля процессов гидролиза и поликонденсации приводит к получению материалов разупорядоченной структуры и термической нестабильности, вызванной разложением ПАВ при относительно низкой температуре [4].

Жесткий темплатный синтез основан на введении прекурсора во внутренние поры неорганического структурированного темплата сорбцией, ионным обменом, прививкой комплексов. После удаления темплата растворением или термообработкой мезоструктура прекурсора сохраняется. Фосфаты титана, как правило, получают в процессе осаждения. Поскольку осаждение — более быстрый процесс по сравнению с введением титана и фосфора в мезопоры темплата, то прекурсор может осаждаться на наружной поверхности темплата и блокировать каналы, что ведет к образованию разупорядоченных структур. Поэтому проблема простых и дешевых методов синтеза структурированных неорганических сорбентов остается актуальной задачей [5].

В данной статье рассмотрена возможность получения монопористого фосфата титана в присутствии структурирующего неорганического катиона, который вводится в матрицу сорбента в процессе синтеза, а затем удаляется из прекурсора кислотной или солевой обработкой. Данная процедура позволяет стабилизировать структуру материала, что приводит к повышению его химической устойчивости, и увеличить концентрацию функциональных групп, что положительно отражается на сорбционной способности конечного продукта, а также позволяет контролировать форму и размер пор.

В качестве структурирующего катиона был выбран Co (II). Предварительные исследования показали, что при заданных условиях синтеза фаза фосфата кобальта не образуется. В качестве источника титана использовали раствор от вскрытия сфенового концентрата состава: TiO_2 —79 г/л, H_2SO_4 — 642 г/л, темплатирующий агент вводили в виде 1 М раствора $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Процедура синтеза заключалась в следующем: 50 мл титансодержащего раствора нагревали до 60 ^{0}C, затем вводили 17 мл раствора Co (1 : 0,34 моль) и раствор нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до значений pH = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0, Осаждение фосфатов металлов проводили 85 %-й фосфорной кислотой при мольном отношении (TiO_2 + CoO) : P_2O_5 = 1 : 1. Полученную суспензию перемешивали 4 ч и оставляли в покое на 12 ч для формирования осадка. После фильтрации осадок промывали водой, 0,5М HCl, затем переводили в солевую форму обработкой 0,5 М раствором соды. Результаты химического анализа конечных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав прекурсоров и конечных продуктов (после промывки HCl) при синтезе фосфата титана

№	pH нейтра-лизации	Условияобработки (промыт)	TiO_2, %	P_2O_5, %	Co, %	H_2O, %	TiO_2 : CoO (моль)	TiO_2 : P_2O_5 (моль)
1	0,5	H_2O	13,79	23,54	2,18	60,44	1 : 0,21	1 : 0,96
		HCl	30,38	41,06	0,051	28,51	1 : 0,0021	1 : 0,76
2	1,0	H_2O	15,93	25,69	2,26	56,12	1 : 0,19	1 : 0,95
		HCl	29,94	41,47	0,054	29,23	1 : 0,002	1 : 0,78
3	1,5	H_2O	13,02	21,78	2,14	63,06	1 : 0,2	1 : 0,95
		HCl	30,28	41,21	0,026	28,48	1 : 0,001	1 : 0,77
4	2,0	H_2O	13,31	22,06	2,03	62,60	1 : 0,2	1 : 0,95
		HCl	30,45	42,07	0,037	27,44	1 : 0,0016	1 : 0,78

Очевидно, что нейтрализация Ti–Co-растворов до заданного значения pH не оказывает влияния на состав конечного продукта. После промывки 0,5 М HCl мольное отношение TiO_2 : P_2O_5 сохраняет свое значение 1 : 0,76–0,78 при всех выбранных условиях нейтрализации. После водной промывки для удаления маточного раствора кобальта в осадках остается приблизительно 2 % Co, или 58 % от вводимого на синтез. Присутствие катиона кобальта в осадках может быть обусловлено образованием титано-кобальтово-фосфатного соединения. Вероятнее всего, кобальт входит в структуру соединения в процессе образования фосфата титана: при вхождении во внутреннюю координационную сферу титана (IV) дигидрофосфат-ион ($H_2PO_4^-$) поляризуется в поле центрального иона с последующим депротонированием. В результате образуется связь между бидентатным гидрофосфат-ионом (HPO_4^{2-}) и центральным ионом титана (IV), что приводит к перераспределению электронной плотности между связями октаэдрической внутренней координационной сферы. Такое перераспределение ослабляет связь между центральным ионом и оксо-лигандом титанильной группы. В результате у кислорода титанильной группы увеличивается эффективный отрицательный заряд. Такой атом кислорода должен проявлять повышенную активность к межмолекулярному взаимодействию, в частности, к взаимодействию с катионом кобальта с образованием связи Ti –O–Co.

По данным РФА промытого водой и прокаленного при 900 ^{0}C осадка в нем присутствует фаза $Co_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$, при этом в осадке, полученном без подщелачивания титано-кобальтового раствора, этой фазы значительно меньше, чем для осадков, выделенных из нейтрализованных растворов (рис. 1).

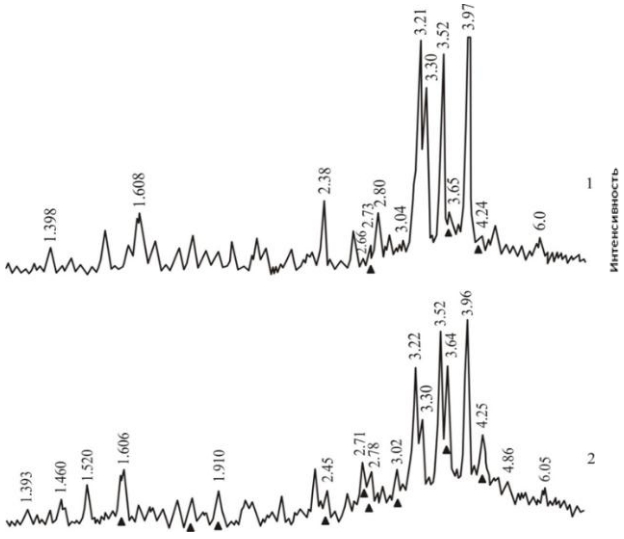


Рис. 1. РФА образцов, полученных без нейтрализации (*1*) и при нейтрализации исходного раствора до значения pH = 1,5 (*2*)

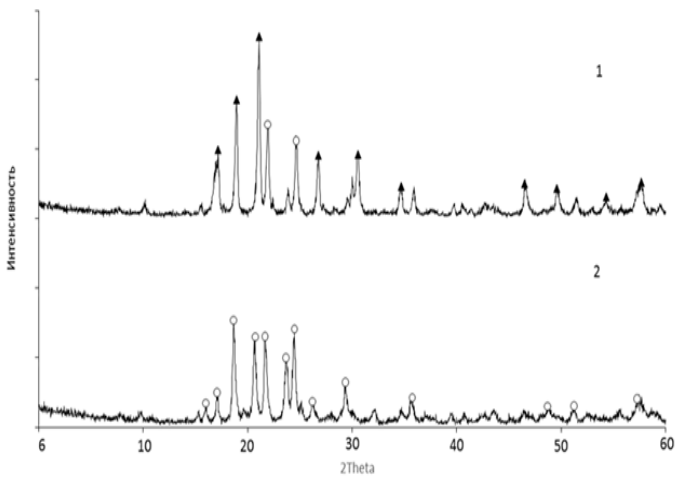


Рис. 2. РФА-анализ образцов, полученных: *1* — после промывки HCl; *2* — после промывки H_2O; o — TiP_2O_7; ▲ — $Ti_2O(PO_4)$

Следует отметить, что такие структуры относятся к типу NASICON, где Co является внекаркасным катионом [6]. Вместе с тем на спектрах прокаленных соединений присутствуют фазы TiP_2O_7 и $Ti_2O(PO_4)_2$, что свидетельствует о полифазности выделенных продуктов. При низких значениях pH нейтрализации преобладает пирофосфат, при высоких значения pH — оксофосфат титана.

Промывка осадков HCl ведет к исчезновению как кобальтсодержащей фазы фосфата титана, так и значительному удалению фазы пирофосфата титана. Для всех синтезированных образцов основной фазой в прокаленных является оксофосфат титана (рис. 2)

Текстурные характеристики полученных осадков до и после кислотной обработки изучали БЭТ-методом. Образцы, промытые водой и содержащие в своем составе кобальт, обладают низкими поровыми характеристиками (удельная поверхность 1–3 $м^2/г$, объем пор 0,01–0,03 $см^3/г$), характеризуются неравномерным распределением пор по размерам, средний диаметр пор составляет 20–30 нм. Кислотная обработка значительно меняет текстурные свойства продуктов (табл. 2).

Таблица 2

Поверхностные свойства синтезированных образцов после кислотной обработки

№	pH нейтрализации	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{ср.}$, нм
1	0,5	196,8	0,117	3,57
2	1,0	204,3	0,212	4,14
3	1,5	208,9	0,248	3,73
4	2,0	226,4	0,257	5,31

Изотерма адсорбции — десорбции N_2 показывает, что все полученные продукты относятся к мезопористым материалам (рис. 3, *а*). Согласно BJH-кривой распределения пор, мезопоры в продукте упорядочены и однородны, средний диаметр пор составляет порядка 4 nm (рис. 4, *б*). Сравнение кривой распределения пор по ветви адсорбции и десорбции подтверждает монопористость системы [7]. Нейтрализация исходных растворов до заданных значений pH ведет к увеличению общего объема пор, при этом средний диаметр пор не меняется и система остается монопористой.

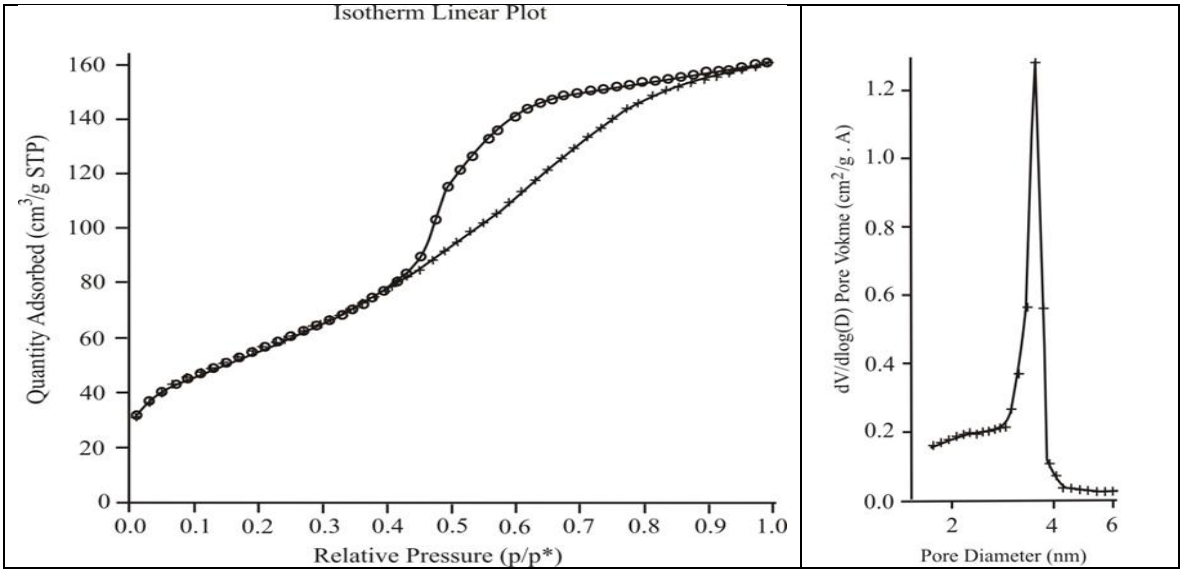


Рис. 3. Изотерма адсорбции — десорбции N_2 (*а*) и BJH-кривая распределения пор (*б*) для образца, полученного при нейтрализации исходного раствора до pH = 1,5

Морфология модифицированного сорбента представлена на рис. 4. Частицы сорбента во всех случаях представлены плоскими частицами, ориентированными в одном направлении (рис. 4, *а*). До кислотной промывки эти частицы не обладают развитой пористой поверхностью (рис. 4, *b*), после кислотной промывки поверхность кажется более структурированной (рис. 4, *c*, *d*).

Сорбционные свойства полученных образцов изучались по отношению к катионам цезия, стронция и меди. Выбор катионов обусловлен значительными различиями в их атомных радиусах и гидратных оболочках. Для получения сравнительных результатов сорбцию проводили на сорбентах в водородной форме (H^+) и солевой форме (Na^+). Результаты сорбции сведены в табл. 3.

Согласно полученным результатам, самую низкую сорбционную способность модифицированный фосфат титана проявляет к катионам меди. Известно, что ближняя гидратация катиона меди состоит из 6 молекул воды. Размер гидратированного иона оказывает влияние на кинетические процессы сорбции. Малый размер пор фосфата титана не позволяет сорбировать гидратированные ионы, дегидратация тормозит кинетику сорбции, и, кроме того, занимая поверхностные сорбционные центры, катионы меди препятствуют проникновению Cu^{2+} вглубь матрицы сорбента.

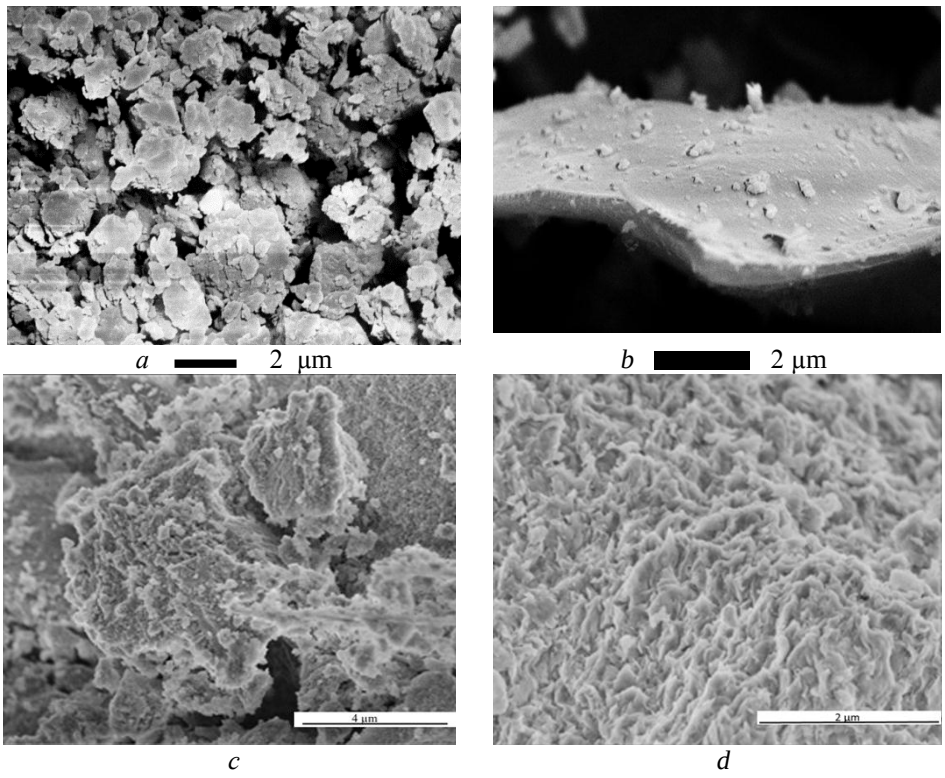


Рис. 4. СЭМ-изображение частиц фосфата титана до кислотной промывки (*a*, *b*) и после нее (*c*, *d*)

Таблица 3

Сорбционные свойства полученных продуктов

№	Sr^{2+}			Cs^{2+}			Cu^{2+}		
	исходный раствор	*E*, мг/г	степень сорбции, %	исходный раствор	*E*, мг/г	степень сорбции, %	исходный раствор	*E*, мг/г	степень сорбции, %
1 (H^+)	0,98	62	31,6	1,03	144	69,9	1,09	72	33,0
1 (Na^+)	1,10	178	80,9	0,91	140	76,9	0,89	68	38,2
2 (H^+)	0,98	67	34,2	1,03	158	76,7	1,09	62	28,4
2 (Na^+)	1,10	176	80,0	0,91	162	89,0	0,61	65	53,3
3 (H^+)	0,98	70	35,7	1,03	168	81,5	1,09	62	28,4
3 (Na^+)	1,10	193	87,7	0,91	160	87,9	0,89	68	38,2
4 (H^+)	0,98	73	37,2	1,03	172	83,5	1,09	66	30,3
4 (Na^+)	1,10	196	89,1	0,91	160	87,9	0,89	68	38,2
5 (H^+)	0,98	64	32,6	1,03	156	75,7	1,08	62	28,7
5 (Na^+)	0,98	176	89,8	1,25	144	57,6	1,08	68	31,5
6 (H^+)	0,98	69	35,2	0,91	150	82,4	1,08	62	28,7
6 (Na^+)	0,98	179	81,4	1,25	147	58,8	1,08	67	31,0
7 (H^+)	0,98	63	32,1	1,25	146	58,4	1,08	78	36,1
7 (Na^+)	1,10	176	80,0	0,91	144	79,1	0,89	62	34,8

Катионы стронция по этой же причине незначительно сорбируются фосфатом титана. Перевод продукта в солевую форму ведет к деструктурированию поровой системы, она становится менее однородной, увеличивается средний диаметр пор, который составляет 6–9 нм. Нарушение поровой однородности снимает стерические затруднения при сорбции стронция, и сорбционная емкость для данного катиона составляет 176–192 мг/г, или 4–4,4 мг-экв/г. Катионы цезия, ввиду их малого гидратированного радиуса, сорбируются как в водородной, так и в натриевой форме в количестве 140–170 мг/г.

Испытания по дезактивации ЖРО среднего уровня активности с содержанием солей до 30 г/л показали возможность применения полученных фосфатов титана для очистки от радионуклидов сложных по составу растворов. Так, коэффициент распределения (K_d) по ^{137}Cs в растворе 1 М $NaNO_3$ составляет $1{,}2 \cdot 10^3$ $см^3/г$, при сорбции радионуклидов стронция из морской воды значение K_d составляет $2{,}3 \cdot 10^3$ $см^3/г$, а из растворов 0,01 моль/л $CaCl_2$ — $1{,}4 \cdot 10^4$ $см^3/г$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01522).

Литература
1. Valtchevichh V., Majano G., Mintova S. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 263–290.
2. Cheetham. F. A., Ferey G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. P, 3268–3292.
3. Harrison W. Templated inorganic network: recent developments // Current Opinion in Solid State and Mat. Sci. 2002. Vol. 6. P. 407–413.
4. Lin R., Ding Y. A review on the synthesis and applications of mesostructured transition metal phosphates. // Materials, 2013, 6, 217–243.
5. Structural and morphological transformations of mesostructured titanium phosphate through hydrothermal treatment / L. Wang et al. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 316. P. 954–961.
6. Analyse structurale par spectroscopie Raman et Infrarouge de quelques phosphates de cuivre de type NASICON / G. le Polles et al. // J.Solid State Chemistry. 1996. Vol. 127 (2). P. 341–349.
7. Groen J. C., Peffer L., Perez-Ramırez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. Vol. 60. P. 1–17.

Сведения об авторах

Маслова Марина Валентиновна
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
maslova@chemy.kolasc.net.ru
Герасимова Лидия Георгиевна
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru
Рыжук Наталья Леонидовна
инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ryzuk@chemy.kolasc.net.ru

Maslova Marina Valentinovna
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
maslova@chemy.kolasc.net.ru
Gerasimova Lidia Georgievna
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru
Ryzuk Natalia Leonidovna
Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
ryzuk@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.694-699
УДК 543.51 + 543.067.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

А. И. Новиков, С. В. Дрогобужская

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Метод ЛА ИСП МС применен для количественного элементного картирования кристаллов $LiNbO_3$: Er (2,77 %), $LiNbO_3$: Mg (от 0,65 до 1,0 %), $LiNbO_3$: B и германиевых стекол, оценены содержание и распределение собственных и легирующих элементов. Проведено количественное профилирование покрытий TaC, SiC на стали и покрытий на титановых нерастворимых анодах, оценена толщина исследуемых покрытий.

Ключевые слова:

лазерная абляция, масс-спектрометрия, ниобат лития, германиевые стекла, легирующие элементы, профилирование покрытий.

INVESTIGATION OF FUNCTIONAL MATERIALS BY MASS-SPECTROMETRY METHOD WITH LASER SAMPER

A. I. Novikov, S. V. Drogobuzhskaya

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The method of LA ICP MS has been applied for quantitative elemental mapping of crystals of $LiNbO_3$: Er (2,77 %), $LiNbO_3$: Mg (0,65 to 1,0 %), $LiNbO_3$: B and germanium glasses, the content and distribution of own and alloying elements was estimated. We have conducted the quantitative profiling of TaC, SiC coatings on steel and coatings on the titanium insoluble anode, the thickness of the investigated coatings was estimated.

Keywords:

laser ablation, mass spectrometry, lithium niobate, germanium glasses, alloying elements, coating profiling.

В Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН) проводятся исследования с использованием современного высокочувствительного метода — масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС). Метод позволяет одновременно проводить определение большого количества элементов из раствора с низкими пределами обнаружения (на уровне нг/л). Лазерный пробоотбор в сочетании с ИСП МС (ЛА ИСП МС) позволяет осуществлять прямое многоэлементное определение в твердофазных объектах (природные и синтетические минералы, стекла, пленки и покрытия) без растворения в том числе технологических продуктов (руд, концентратов и др.). Применение проботбора с помощью лазерного излучения позволяет решать ряд задач, выполнение которых, как правило, возможно только с привлечением не всегда доступного, дорогостоящего оборудования. Метод ЛА ИСП МС широко используется в зарубежной практике и в последнее время все больше внедряется в практику российских лабораторий, где в основном находит свое применение при анализе геологических, археологических и биологических образцов и редко при анализе различных функциональных материалов.

К особенностям ЛА ИСП МС можно отнести: проведение как валового (объемного), так и локального, в том числе послойного, анализа (исследование определенных зон образца, включений, дефектов на поверхности), элементного картирования и глубинного профилирования пленок и покрытий; отсутствие стадии разложения (исключает возможное загрязнение образца); возможность осуществлять анализ малого количества образца. К тому же, сухое введение пробы в масс-спектрометр, так называемая «сухая плазма», по сравнению с растворами, снижает полиатомные спектральные наложения.

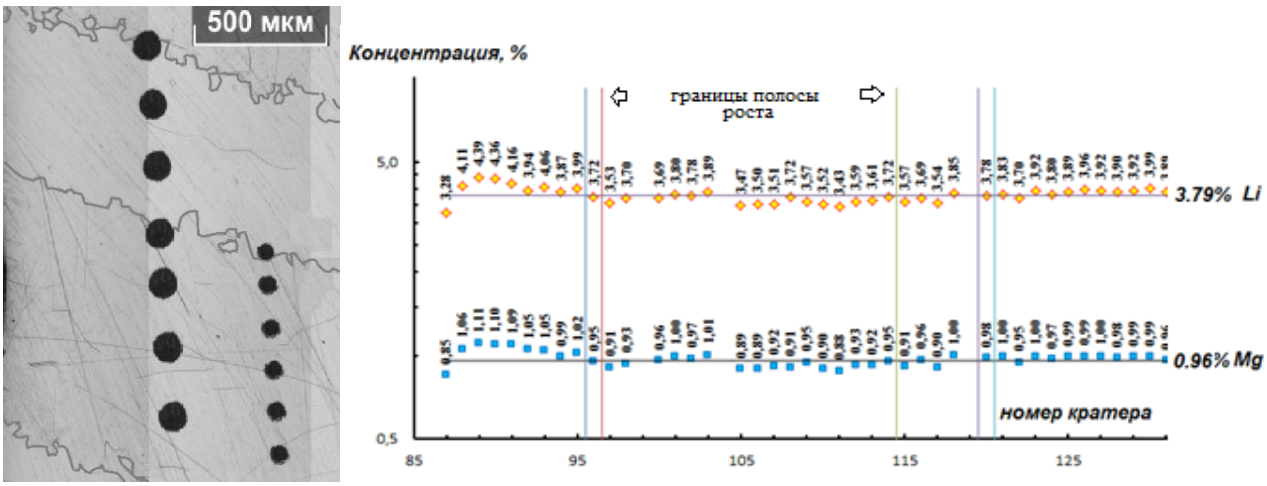
Метод ЛА ИСП МС применен нами для анализа легированных ниобатов лития как пример валового анализа; легированных стекол, как пример локального анализа; покрытий TaC и SiC на сталях как пример послойного анализа покрытий и нерастворимых титановых анодов как пример глубинного профилирования их покрытий.

Для количественного анализа методом ЛА ИСП МС необходимы сертифицированные стандартные образцы (СО), гомогенные на микроуровне и, что особенно важно, схожие по матричному составу с анализируемым объектом, наличие которых весьма ограничено. В случае отсутствия необходимых СО возможно применение внутренней стандартизации с использованием различных приемов градуировки.

Лазерное испарение образцов проводили с помощью приставки "UP 266 MACRO" (New Wave Research) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG : Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см^2, частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20–780 мкм, длительность импульса 4 нс, совмещенной с ИСП-масс-спектрометром квадрупольного типа "ELAN 9000 DRC–e" (Perkin Elmer, США).

Создание функциональных материалов на основе легированных кристаллов $LiNbO_3$ диктует необходимость их локального анализа для оценки равномерности распределения элементов в кристалле, для чего с успехом может быть использован ЛА ИСП МС. Ввиду отсутствия соответствующих СО, в качестве образца сравнения использовали $LiNbO_3$ конгруэнтного состава (48,60 % Li_2O, 51,4 % Nb_2O_5). Были изучены кристаллы $LiNbO_3$: Er (массовая доля эрбия 2,77 %), $LiNbO_3$: Mg (с содержанием магния от 0,65 до 1,0 %) и $LiNbO_3$: B. Распределение «собственных» и легирующих элементов оценивали вдоль и перпендикулярно оси выращивания монокристаллов (рис. 1).

Изучение распределений элементов в долевом и поперечном направлении позволило получить сведения об изменении концентрации легирующего и собственных элементов на границах, вдоль и поперек полос роста в кристаллах ниобата лития, легированных эрбием и магнием, а также распределение легирующего и примесных элементов в кристалле ниобата лития, легированного бором.



а *б*

Рис. 1. Фрагмент кристалла $LiNbO_3$: Mg с кратерами и зонами роста (*а*)
и изменение концентрации лития и магния вдоль оси роста кристалла (фрагмент) — *б*

ЛА ИСП МС применен для исследования германиевых стекол переменного состава, имеющих уникальные физические свойства, поэтому изучение распределения в них легирующих компонентов является актуальной задачей. Измерения проводили на массовых числах ^{7}Li, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{72}Ge, ^{77}Ge. В качестве внутреннего стандарта использовали элемент основы. Пробоотбор осуществляли по диагонали образца, с разных сторон перпендикулярно к краю пластины и под углом к краю пластины (рис. 2).

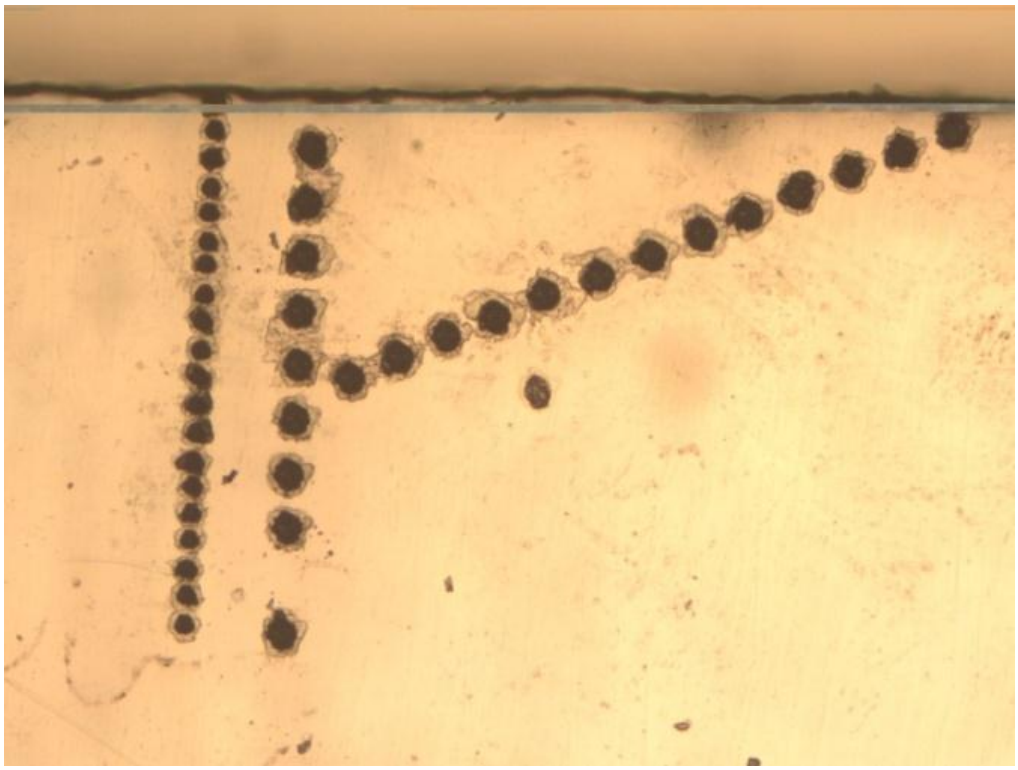


Рис. 2. Образец германиевого стекла с кратерами после лазерного пробоотбора

Результаты, полученные в ходе точечного пробоотбора, представлены в виде зависимости концентрации от расстояния (от края или от угла пластины). Предложена аппроксимация, позволяющая рассчитать концентрацию в начальных точках (рис. 3). Для подтверждения полученных аппроксимаций было проведено непрерывное сканирование пластины в «линию», получены сопоставимые результаты. Полученные результаты согласуются с результатами дополнительно проведенного анализа на сканирующем электронном микроскопе “LEO 420” (Karl Zeis) с приставкой “INCA Energy 400” (Oxford Instrument) — данные Семушина В. В.

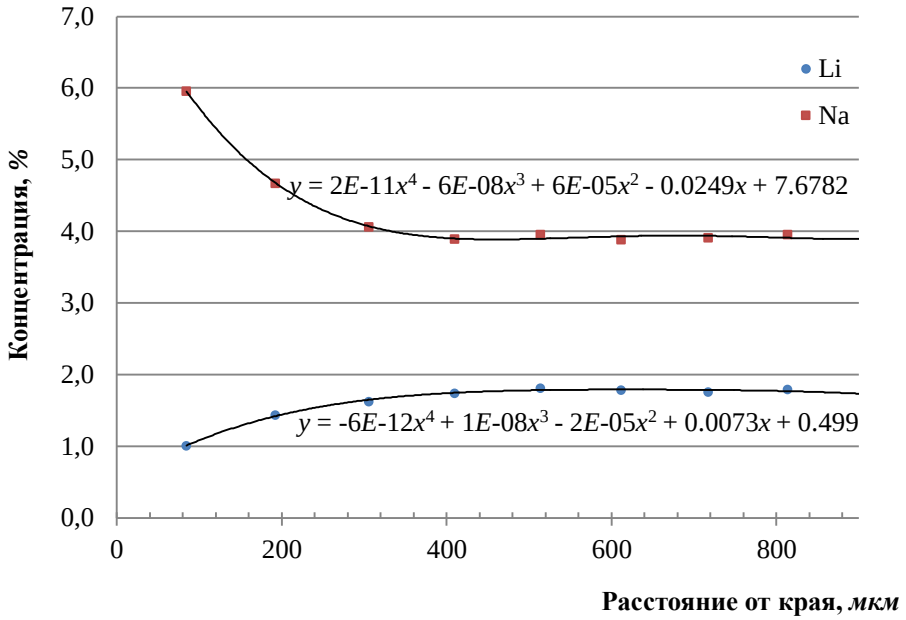


Рис. 3. Изменение концентрации натрия и лития в образце, фрагмент с линиями аппроксимации

ЛА ИСП МС может быть применен при изучении состава покрытий и пленок. Нанесение покрытий на конструкционные материалы позволяет получить необходимые свойства их поверхности. Так, покрытия TaC и SiC, полученные на сталях методом бестокового переноса в расплавленных солях, придают материалу высокую коррозионную стойкость. Как следствие, возникает необходимость их химического анализа.

На рисунке 4 изображен профиль покрытия (*а*) и профиль со следами торцевого прожига (*в*), а также кратеры, полученные в ходе послойного анализа (рис. 4, *c*, *d*). Толщина покрытий карбидов тантала варьировалась в зависимости от времени синтеза. В итоге проведен послойный анализ (от поверхности покрытия к подложке) и получен профиль покрытия в поперечном сечении (рис. 5, *а, б*). Анализ данных, представленных на рис. 5, показывает, что кроме тантала и углерода в нижние слои внедряется железо.

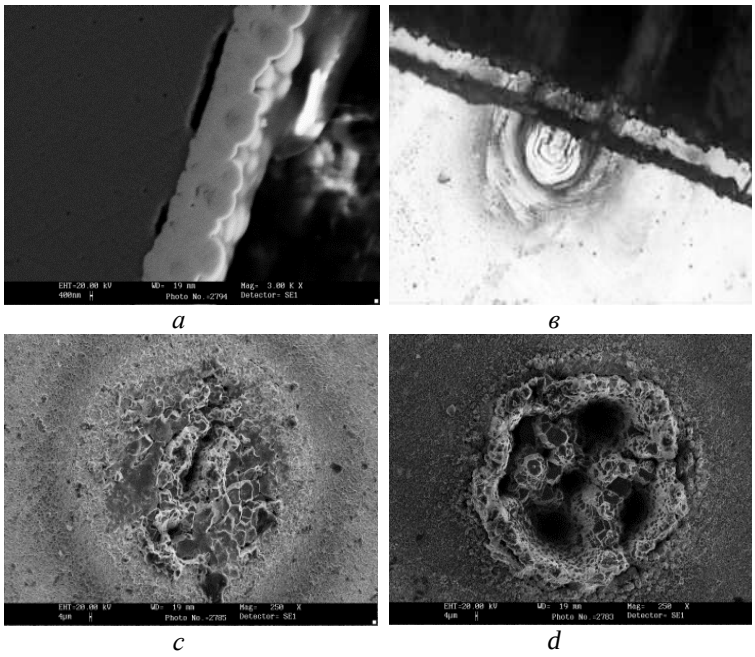


Рис. 4. Профиль покрытия TaC (*а* — сканирующий электронный микроскоп “LEO–420”, *в* — микроскоп “LEICA OM 2500 P” с камерой “LEICA DFC 290”).
Внешний вид кратера (350 мкм) при послойном анализе покрытия TaC на стали «У9», при мощности 75 % (*c*) и 100 % (*d*) — сканирующий электронный микроскоп “LEO–420”

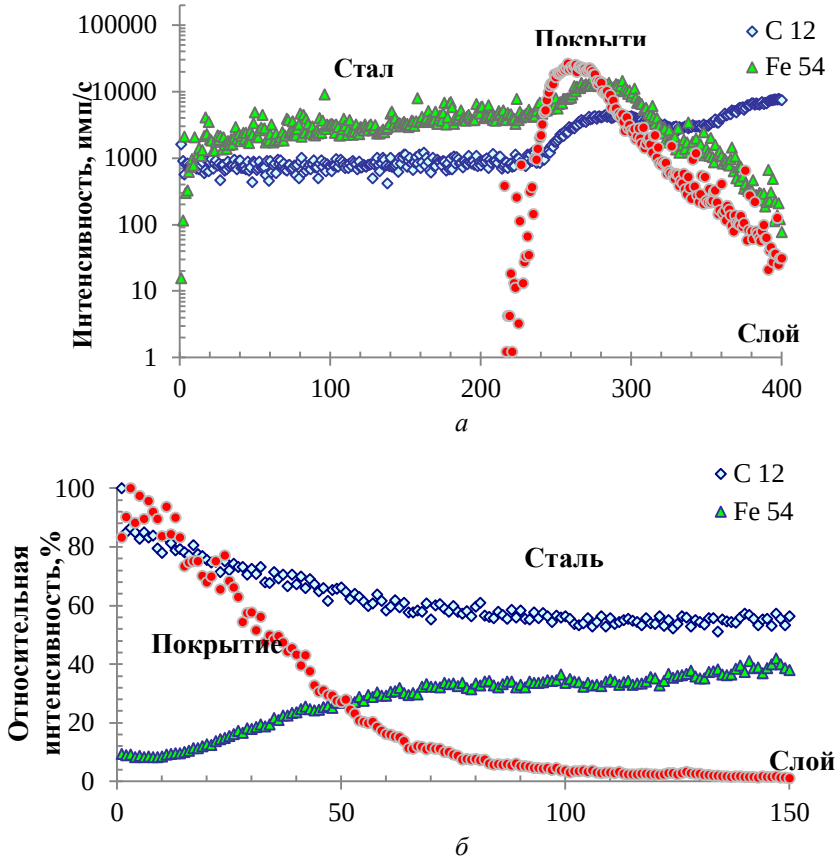


Рис. 5. Профиль покрытия карбида тантала в поперечном сечении (*а*) и послойный анализ (*б*), проведенный методом ЛА ИСП МС

Контроль качества покрытий — другая актуальная задача. Аноды с окисно-иридиевым и окисно-рутениевым покрытием применяются металлургическими предприятиями на стадии проведения электролиза в процессе производства никеля. Методом ЛА ИСП МС были исследованы покрытия нерастворимых титановых анодов трех фирм производителей с различным временем эксплуатации.

Покрытия анодов испаряли и анализировали послойно, а также сканировали «в линию» (перемещение лазерного луча по поверхности), проводя при этом непрерывный элементный анализ. Для проведения сканирования среза покрытия часть материала, отобранного от образца нерастворимого титанового анода, фиксировали в шайбе из полимерного материала. В результате проведенного анализа было показано наличие слоев с разным элементным составом (рис. 6). Покрытия на анодах разных фирм-производителей существенно отличаются как по толщине, так и по элементному составу. Профиль, полученный при сканировании среза покрытия (рис. 7), отражает массовую долю элементов и порядок следования слоёв. Учитывая скорость перемещения лазерного пучка, можно оценить толщину каждого слоя покрытия.

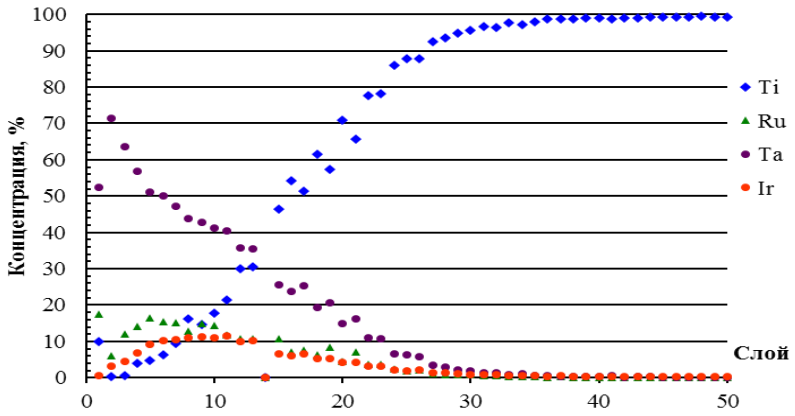


Рис. 6. Послойный анализ при сканировании покрытия в поперечном направлении, диаметр лазерного пучка 155 мкм

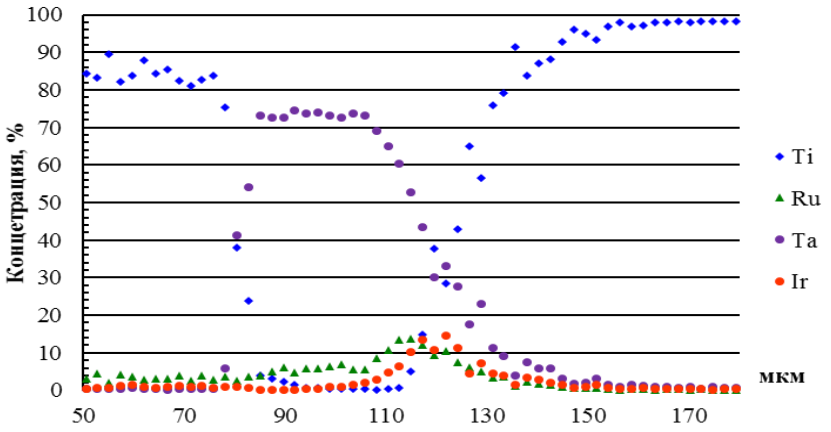


Рис. 7. Профиль поперечного сканирования покрытия, диаметр лазерного пучка 35 мкм, скорость 1 мкм/с

Из представленных результатов проведенных работ следует, что метод ЛА ИСП МС представляет вполне достойную альтернативу другим дорогостоящим методам локального анализа. Следует отметить, что все полученные результаты хорошо согласуются с другими методами локального анализа.

Авторы выражают благодарность д. т. н. М. Н. Палатникову, к. х. н. В. С. Долматову, д. т. н. В. И., Иваненко и к. х. н. А. Г. Касикову за предоставленные образцы для анализа, а также к. х. н. В. В. Семушину за данные, полученные на сканирующем микроскопе, М. П. Рыськиной за фотосъемку образцов.

Сведения об авторах

Дрогобужская Светлана Витальевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru
Новиков Андрей Игоревич
и. о. младшего научного сотрудника, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
9537519571@mail.ru.

Svetlana V. Drogobuzhskaya
PhD (Chemistry), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru
Andrey I. Novikov
Acting Junior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
9537519571@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.699-704
УДК 621.785.532’ 762 : 546.171.1’ 882

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ АММОНОЛИЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

Р. Н. Осауленко[1], О. А. Яковлев[1], В. М. Орлов[2]

[1] Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
[2] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассматривается состав и структура продуктов, полученных аммонолизом порошков тантала с удельной поверхностью на уровне 60 м^2/г при температуре 400–870 °С. Продукты, полученные при температуре аммонолиза 400–500 °С, характеризуются рентгеноаморфной структурой, которая с увеличением температуры переходит в кристаллический оксинитрид тантала TaON.

Анализ аморфных образцов показал, что при температуре азотирования 400 °С ближний порядок расположения атомов соответствует структуре TaO_2, а с ростом температуры до 500 °С — TaON.
Ключевые слова:
магниетермические порошки тантала, аммонолиз, нитриды, рентгенографические методы, структура, ближний порядок.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE PRODUCTS OF AMMONOLYSIS OF MESOPORIC MAGNESIOTHERMIC TANTALUM POWDERS

R N. Osaulenko[1], O. A. Yakovlev[1], V. M. Orlov[2]

[1] Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
[2] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The composition and structure of products obtained by ammonolysis of tantalum powders with a specific surface at a level of 60 m^2/g at temperature of 400–870 °C, have been considered. The products obtained at ammonolysis temperature of 400–500 °C are characterized by an X-ray amorphous structure. With an increase in temperature that structure transforms into TaON crystalline oxynitride. Analysis of amorphous samples showed that at a nitriding temperature of 400 °C, the short-range order of the arrangement of the atoms corresponds to the TaO_2 structure, and with an increase in temperature up to 500°C to TaON.
***Keywords*:**
magnesiothermic tantalum powders, ammonolysis, nitrides, X-ray methods, structure, short-range order.

Нитриды (Ta_2N, TaN, Ta_3N_5) и оксинитрид тантала (TaON) обладают важными для практического применения свойствами. В частности, нитрид Ta_3N_5 и оксинитрид имеют узкие запрещенные зоны [1], поэтому они могут быть перспективны для фотокаталитического разложения воды под действием видимого света. До недавнего времени синтез этих соединений проводился азотированием порошка Ta_2O_5 в токе NH_3 при высокой температуре [2–4]. В работе [5] показано, что более перспективным для получения нитридов является использование порошков тантала с большой удельной поверхностью, получаемых магниетермическим восстановлением соединения $Mg_4Ta_2O_9$. Такие порошки имеют пористую структуру, а их площадь поверхности может достигать 80 $м^2/г$. Средний размер пор в частицах такого порошка составляет около 7 нм, а расчетный размер частиц 4–6 нм [6].

Целью данной работы являлось рентгенографическое исследование продуктов, полученных аммонолизом магниетермических порошков, и установление зависимости химического состава и параметров структуры продуктов реакции от условий процесса.

Исследовали семь образцов (табл. 1). Исходный порошок 1 получен восстановлением парами магния $Mg_4Ta_2O_9$ с последующим выщелачиванием реакционной массы соляной кислотой. Удельная поверхность порошка 56 $м^2/г$. Он отличался повышенным содержанием водорода и азота. Образцы 2–7 получены аммонолизом при различных температурах и времени реакции по методике, изложенной в работе [5]. Скорость нагрева при азотировании порошков 2–5 составляла 20 К/мин, а порошков 6 и 7 — 8 К/мин. Удельная поверхность порошка тантала, служившего прекурсором для синтеза образцов 6 и 7, составляла 63 $м^2/г$. Порошок отличался низким содержанием водорода и азота. При одинаковой температуре и времени синтеза порошки 6 и 7 получали при скорости пропускания аммиака 110 и 55 мл/мин соответственно.

Таблица 1

Обозначение образцов, температура и продолжительность аммонолиза

Образец	Исходный	
1	температура реакции, °С	продолжительность азотирования, ч
2	400	2
3	500	2
4	800	3
5	870	3
6	400	1
7	400	1

В работе использовался метод рентгеновской дифрактометрии. Кривые рассеяния получали на автоматизированных рентгеновских дифрактометрах «ДРОН–6» и «ДРОН–4» в медном (λ = 1,54178 Å) и молибденовом (λ = 0,7107 Å) монохроматическом излучении. Монохроматизация осуществлялась с помощью

кристалла пиролитического графита, установленного в отраженном пучке. Рентгенографирование для уточнения характеристик кристаллической структуры проводилось в интервале углов 2θ 15–135 °.

В областях фона сканирование проводилось с шагом 0,1 °, а в областях дифракционных максимумов — 0,02 °. Рентгенографирование аморфных образцов выполняли в MoK$_\alpha$-излучении в угловом интервале 2–145 °. Дифракционная картина для каждого образца регистрировалась четыре раза с шагом по 2θ = 0,1 ° в интервале углов рассеяния 2–70 ° и с шагом 2θ = 0,5 ° в угловом интервале 70–145 °. Время экспозиции в каждой точке составляло 20 с.

Фазовый состав определяли с использованием баз данных JCPDS и ICSD. Для уточнения параметров кристаллической решетки и определения количественного содержания фаз в образцах был использован метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда). Степень совпадения экспериментальной и теоретической рентгенограмм контролировалась по четырем *R*-факторам: R_{wp} (%) — взвешенный, R_p (%) — профильный, R_e (%) — ожидаемый, *GofF* (%) — критерий χ^2. Расчет нормированной интенсивности рассеяния, интерференционной функции и кривой распределения парных функций осуществлялся методом Уоррена — Финбака [7].

Результаты и обсуждение

Рентгенограмма исходного порошка 1 (рис. 1) имеет дифракционные максимумы значительной ширины, что говорит о малых размерах образованных при восстановлении кристаллитов. По результатам качественного фазового анализа этого образца (табл. 2) установлено, что он содержит две основные фазы: гидрид (TaH) и нитрид тантала (Ta_2N). Образование гидрида связано с тем, что при выщелачивании оксида магния раствором HCl некоторое количество водорода, выделяющегося при реакции, поглощается металлом, образуя с ним соединение. Несколько слабых максимумов близких к интенсивным линиям гидрида тантала, относятся к танталу со значительно увеличенным периодом решетки. Данные о структуре фаз, входящих в порошок 1, получены методом Ритвельда и представлены в табл. 2. *R*-факторы составили: R_{wp} = 5 %, R_p = 4 %, R_e = 9 %, *GofF* = 1 %. Присутствие нитрида обусловлено повышенным содержанием азота в порошке тантала, загрязнение которым произошло в процессе восстановления.

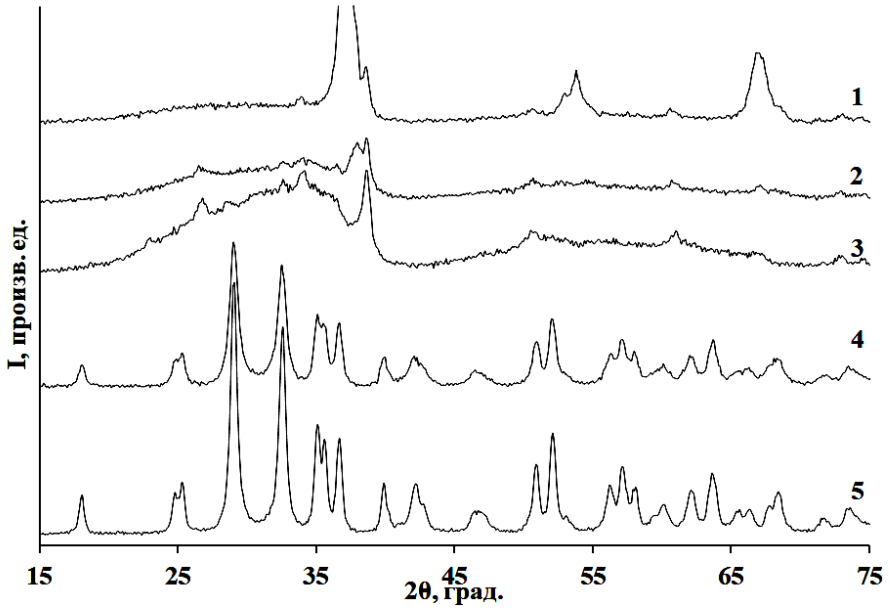


Рис. 1. Рентгенограммы образцов *1–5*

Таблица 2

Фазовый состав, пространственная группа (Пр. гр.),
параметры решетки и содержание фаз для порошков 1, 4 и 5

Порошок	Фаза	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Содержание фазы, %
			a, Å	*b*, Å	*c*, Å	β, град.	
1	Ta_2N	*P*–3*m*	3,053 (2)	–	4,929 (3)	90	33
	TaH	*P*222	4,834 (2)	4,795 (1)	3,459 (1)	90	62
	Ta	*Im*–3*m*	3,353 (5)	–	–	90	5
4	TaON	*P*12/*c*	4,971 (6)	5,034 (8)	5,180 (2)	99,607 (2)	100
5	TaON	*P*12/*c*	4,968 (1)	5,034 (2)	5,181 (5)	99,605 (1)	100

Рентгенограммы образцов 2 и 3 существенно отличаются от кривой *1* наличием на них диффузного рассеяния, которое значительно превышает суммарную интенсивность брэгговских максимумов. Положение некоторых пиков имеет сходство с порошком 1, однако, имеются заметные отличия. Например, парный максимум образца 2 в области угла дифракции 37 º на кривой образца 3 становится одиночным. Качественный фазовый анализ показал, что гидрид TaH ромбической сингонии, присутствующий в исходном порошке, в образце 2 частично переходит в гексагональный Ta_2H с меньшим количеством водорода. Все это свидетельствует о том, что при 400 ºС водород частично удаляется из металла, а внедрение в решетку азота приводит к ее разупорядочению. Образец 3, полученный при более высокой температуре, кроме аморфной составляющей имеет в составе только гексагональный нитрид Ta_2N.

Дифрактограммы образцов 4 и 5, полученных при температурах 800 и 870 ºС, схожи друг с другом и значительно отличаются от кривых для образцов 1, 2 и 3. Образцы 4 и 5 представляют собой моноклинный оксинитрид тантала (TaON). На поверхности тантала присутствует естественная аморфная пленка оксида Ta_2O_5 толщиной около 2 нм. По расчетным данным, у порошка с удельной площадью поверхности 60 $м^2/г$ содержание кислорода может достигать 14–15 мас. %. При температуре аммонолиза часть кислорода поверхностного оксида растворяется в металле, а основная масса замещается азотом, образуя TaON. В таблице 2 представлены результаты уточнения структурных характеристик образцов 1, 4 и 5.

Видно, что существенных различий в параметрах элементарных ячеек порошков 4 и 5 не наблюдается. Коэффициенты несоответствия составили R_{wp} = 12 %, R_p = 9 %, R_e = 10 %, *GofF* = 1 % для порошка 4 и R_{wp} = 10 %, R_p = 8 %, R_e = 9 %, *GofF* = 1 % для порошка 5.

Таким образом, при азотировании тантала в условиях высоких температур (800–870 ºС) создаются условия для образования достаточно стабильной кристаллической фазы TaON, тогда как при более низких температурах аммонолиз приводит к разупорядочению решетки и образованию рентгеноаморфного продукта реакции. Размеры кристаллитов TaON, рассчитанные из полуширины дифракционных максимумов порошка 5, составляют около 11 нм.

Причиной разупорядочения исходной кристаллической структуры при низких температурах аммонолиза является внедрение в решетку атомов азота. Такое состояние, по-видимому, является промежуточным на пути получения нитридов. Поэтому анализ ближнего упорядочения атомов рентгеноаморфных фаз представляет интерес, поскольку позволяет установить, каким путем происходит переход из одного кристаллического состояния в другое.

Диффузная составляющая на рентгенограмме исходного порошка является следствием присутствия аморфного Ta_2O_5 на его поверхности и имеет сравнительно небольшую интенсивность, тогда как после низкотемпературного аммонолиза практически весь порошок становится рентгеноаморфным. В случае высокотемпературного синтеза образуется кристаллический оксинитрид. В связи с этим можно предположить, что аморфизация порошков, подвергнутых аммонолизу при температурах 400 и 500ºС, является следствием начала формирования структуры TaON.

Из сравнения рентгенограмм 6 и 7 (рис. 2) видно, что эти порошки имеют аморфно-кристаллическую структуру, причем характер распределения интенсивности рассеяния в области диффузных максимумов примерно одинаков. Из того, что порошки 6 и 7 получены при разной скорости пропускания аммиака, следует, что скорость пропускания газа практически не влияет на структуру.

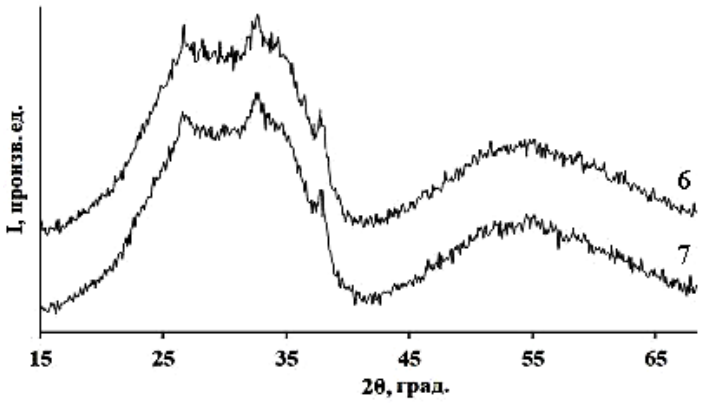


Рис. 2. Рентгенограммы порошков 6, 7

Для порошков 3, 6 и 7 были рассчитаны кривые распределения парных функций $D(r)$, характеризующие взаимное расположение, его дисперсию и количество атомов различного сорта, образующих аморфное соединение (рис. 3). Видно, что на кривых *6* и *7* осцилляции при $r \sim 7$ Å практически затухают, тогда как на кривой *3* в этой области они еще достаточно сильны. Это говорит о том, степень разупорядочения структуры порошка 3 ниже, чем в образцах 6 и 7. Это хорошо согласуется с условиями их получения. Порошок 3, азотированный при более высокой температуре, чем 6 и 7, проявляет бóльшую тенденцию к образованию кристаллической структуры.

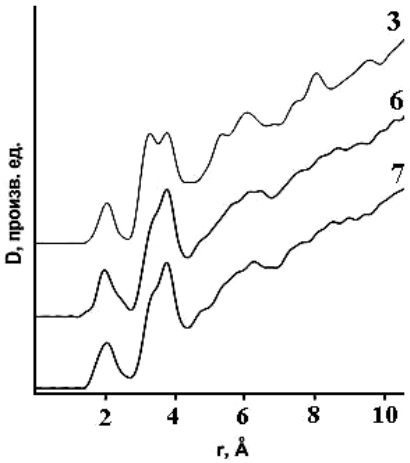


Рис. 3. Кривые распределения парных функций $D(r)$ порошков 3, 6 и 7

Положение и высота первого максимума на рис. 3 мало отличаются на всех $D(r)$, однако для порошка 6 имеет место его небольшая асимметрия вправо. В области $r \sim 3 \div 4{,}2$ Å кривая для порошка 3 имеет два хорошо различимых максимума, тогда как в порошках 6 и 7 высота первого из них существенно меньше, и на кривой он выглядит как перегиб.

Для определения параметров ближнего порядка были рассчитаны средневесовые межатомные расстояния и координационные числа для ряда соединений тантала с азотом и кислородом. Из этих данных были получены теоретические $D(r)$, которые сравнивались с экспериментальными. Установлено, что наибольшего согласия между экспериментальными и теоретическими кривыми удается достигнуть для соединений TaON и TaO_2. На рис. 4 представлены кривые $D(r)$ порошков 3 и 6 со штрихдиаграммами парциального распределения атомов в структурах TaON и TaO_2. Первый максимум, находящийся около 2 Å, для порошка 3 соответствует координационной сфере Ta–O оксинитрида и оксида тантала. Для порошка 6 соответствующий максимум сдвинут в область меньших значений r и несколько размыт вправо. Это связано с тем, что при азотировании при температуре 400 °C радиус первой координационной сферы Ta–O в большей степени соответствует таковому в TaO_2, т. е. на этом этапе аммонолиза ближний порядок формируется по типу расположения атомов оксида тантала. С увеличением температуры и времени синтеза происходит изменение ближайшего окружения атомов по типу структуры TaON. К этому выводу приводит анализ высоты и положения максимумов, расположенных около 3,2 и 3,7Å. Существенный рост интенсивности пика при $r = 3{,}2$ Å на кривой порошка 3 по сравнению с $D(r)$ образца 6 связан с увеличением вклада в функцию распределения пар атомов, находящихся на этом расстоянии и соответствующих таковым в соединении TaON. Заметен сдвиг максимума при 3,7 Å вправо, что вызвано преимущественным вкладом в него трех близко стоящих координационных сфер TaON, имеющих радиусы 3,7, 3,8 и 3,95 Å.

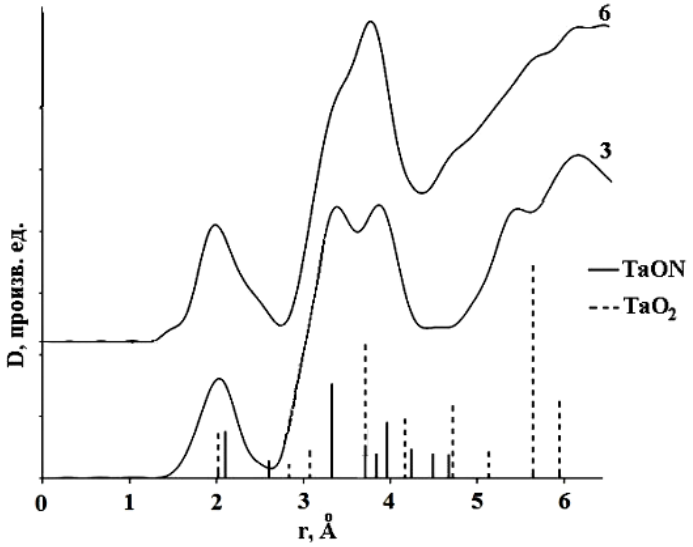


Рис. 4. Кривые распределения парных функций $D(r)$ порошков 3, 6
и штрихдиаграммы парциального распределения атомов оксинитрида и оксида тантала

Таким образом, было установлено, что аммонолиз при температурах 400 и 500 ºС приводит к существенному разупорядочению кристаллической структуры материала, сопровождающемуся образованием аморфной фазы. Кристаллическая составляющая образца 2 представляет собой гидрид Ta_2H и нитрид тантала, присутствовавшие в исходном порошке, а в образце 3, кроме аморфной составляющей, присутствует только Ta_2N. Аммонолиз при температурах 800 и 870 ºС сопровождается образованием оксинитрида тантала с малыми размерами кристаллитов. Ближний порядок аморфных фаз порошков 2, 3, 6 и 7 организован по типу расположения атомов в кристаллических структурах TaON и TaO_2. В зависимости от температуры синтеза меняется тип формирования ближнего порядка. При температуре азотирования 400 ºС он близок по расположению и числу атомов в координационных сферах оксида тантала, а при ее росте до 500 ºС происходит перестройка ближнего порядка по типу оксинитрида TaON.

Литература

1. Conduction and valence band positions of Ta_2O_5, TaON, and Ta_3N_5 by UPS and electrochemical methods / W.- J. Chun et al.// J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, Iss. 8. P. 1798–1803.
2. Zhang Q., Gao L. // Langmuir. 2004. Vol. 20, Iss. 22. P. 9821.
3. Henderson S. J., Hector A. L. Structural and compositional variations in Ta_3N_5 produced by high-temperature ammonolysis of tantalum oxide // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179, Iss. 18. P. 3518–3524.
4. Matizamhuka W. R., Sigalas I., Herrmann M. // Ceram. Intern. 2008. Vol. 34, Iss. 6. P. 1481.
5. Orlov V. M., Kuznetsov V. Ya., Osaulenko R. N. Ammonolysis of magnesiothermic tantalum powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, no. 1. P. 33–38.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинников В. Т. // ДАН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555.
7. Warren B. E. X-ray diffraction. N.-Y.: Mass, 1969. 563 p.

Сведения об авторах

Осауленко Роман Николаевич
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
oroman@psu.karelia.ru
Яковлев Олег Андреевич
магистр, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
kommendatore@mail.ru
Орлов Вениамин Моисеевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
orlov@chemy.kolasc.net.ru

Osaulenko Roman Nikolaevich
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
oroman@psu.karelia.ru
Yakovlev Oleg Andreevich
Student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
kommendatore@mail.ru
Orlov Veniamin Moiseevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
orlov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.704-707
УДК 544.47 : 544.344

ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

С. И. Печенюк, Д. П. Домонов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена каталитическая активность продуктов термолиза двойных комплексных соединений в реакции разложения перхлората аммония. Использованные продукты представляют собой смеси шпиней и оксидов центральных атомов. Величины понижения температуры полного разложения NH_4ClO_4 составляют от 80 до 110 °С.

Ключевые слова:

термолиз, перхлорат аммония, катализ, двойные комплексные соединения.

THERMOLYS PRODUCTS OF COMPLEX COMPOUNDS AS CATALYSTS OF AMMONIUM PERCHLORATE DECOMPOSITION

S. I. Pechenyuk, D. P. Domonov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The catalytic activity of thermolysis products of double complex compounds in the decomposition reaction of ammonium perchlorate, has been studied. The products used are mixtures of spinel and central atoms oxides. The temperature decrease of the complete decomposition of NH_4ClO_4 is from 80 to 110 °C.

***Keywords*:**

thermolysis, ammonium perchlorate, catalysis, double complex compounds.

Одним из относительно новых и перспективных способов получения биметаллических катализаторов является термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС), состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона различных металлов, особенно VIII группы (Fe, Co, Ni, Pt, Pd и др.) [1]. Ранее нами был подробно изучен синтез и термолиз ДКС 3d-металлов [2, 3], а также получен ряд биметаллических композиций на основе ДКС, катализирующих ряд окислительно-восстановительных реакций (разложение H_2O_2 [4], газофазное окисление паров летучих органических соединений и окисление CO [5, 6]). К этому же классу можно отнести реакцию разложения перхлората аммония (ПА), который является важной составляющей композитных твердых топлив.

Композитным твердым топливам в настоящее время уделяется очень много внимания из-за их широчайшей применимости в области создания космических двигателей, тактических ракет, газогенераторов для подушек безопасности и генераторов давления и т. д. [7–9]. Поэтому ясно, что термическое разложение ПА является такой модельной реакцией, которая позволяет сравнивать между собой активность многочисленных катализаторов. Например, в работах [7–9] катализаторами разложения ПА являлись наночастицы $Cu(OH)_2{\cdot}2Cr(OH)_3$, CuO и $CuCr_2O_4$, Fe_3O_4 и Co_3O_4. Каталитическая активность добавки в этих работах оценивалась величиной снижения температуры начала и температуры полного разложения ПА.

В данной работе оценивали каталитическое влияние на разложение ПА продуктов термолиза ДКС оксидной природы.

Экспериментальная часть

Перхлорат аммония синтезировали согласно методике [10] и подтвердили его индивидуальность методом РФА на дифрактометре "Shimadzu XRD 6000" с использованием базы данных [11].

Образцы катализаторов получали термическим разложением ДКС состава $[M_1A_6][M_2L_6]{\cdot}nH_2O$, где M_1 = Co, Cr; M_2 = Cr, Fe, Co; A = NH_3, ½ en — этилендиамин, ½ ur — мочевина; L — ½ ox ($C_2O_4^{2-}$); CN^-, в атмосфере воздуха (скорость нагрева 10 °C/мин, время выдержки при заданной температуре 1 ч). Удельную поверхность ($S_{уд.}$) продуктов термолиза определяли на анализаторе "TriStar II 3020". Анализ образцов на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе "ELTRA CS–2000". Для определения содержания металлов навески образцов растворяли в смеси кислот. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре "AAnalyst 400". Состав образцов вычисляли, исходя из величины остатка от прокаливания и содержания элементов в образце. Условия получения и характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

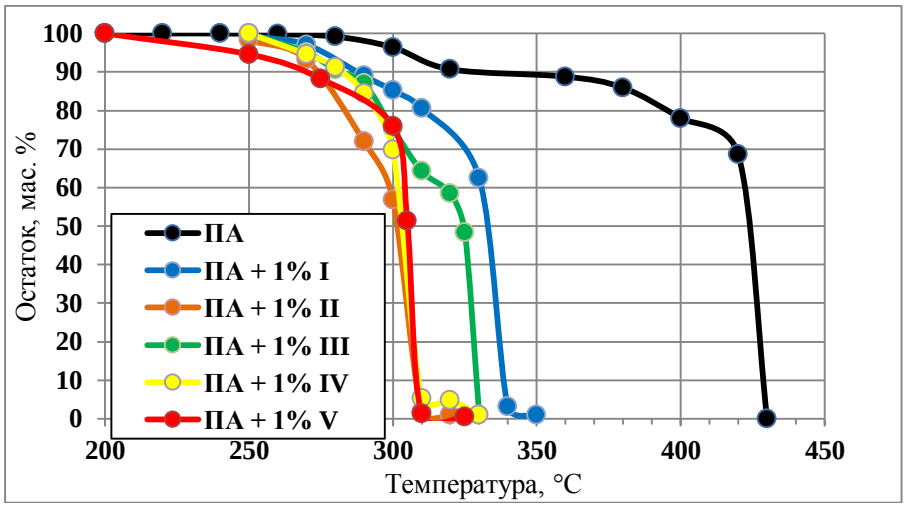
Таблица 1

Условия получения и характеристики катализаторов

Катализатор	ДКС-прекурсор	Температура выдержки, ºС	Фазовый состав по РФА	Содержание *C*, мас. %	$S_{уд.}$, $м^2/г$
I	$[Co(NH_3)_6][Cr(ox)_3]{\cdot}3H_2O$	320	Co_3O_4, $3CoCr_2O_4$	Н/о	56,58
II	$[Co(NH_3)_6][Fe(ox)_3]{\cdot}2H_2O$	300	$3Co_3O_4$, $2Fe_3O_4$, $3CoFe_2O_4$	0,2	52,13
III	$[Co(en)_3][Cr(ox)_3]{\cdot}4H_2O$	350	Co_3O_4, $3CoCr_2O_4$	Н/о	70,53
IV	$[Co(en)_3][Fe(ox)_3]{\cdot}2H_2O$	450	Co_3O_4, $3CoFe_2O_4$	0,7	44,81
V	$[Cr(ur)_6][Co(CN)_6]{\cdot}3H_2O$	300	$CoCr_2O_4$ Co_2CrO_4	1,0	63,87

Испытания каталитической активности образцов производили, используя композиции ПА + 1 % катализатора, которые получали путем тщательного растирания и перемешивания соответствующих количеств компонентов. Проводили серии экспериментов по разложению одинаковых навесок композиций при различных

температурах (рис.) по 8–10 точек через 5–10 ºС в интервале температур 200–430 °С. Для этого навески композиций (500 ± 50 мг) помещали в керамические тигли с крышками и нагревали в муфельной печи “SNOL 7,2/1100” со скоростью 10 °С/мин до заданной температуры с последующей выдержкой 15 мин. После этого тигли вынимали, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали.



Остатки от прокаливания в точечных экспериментах с выдержкой 15 мин

Результаты и обсуждение

Образцы катализаторов, полученные термолизом ДКС в атмосфере воздуха, представляют собой смеси индивидуальных оксидов центральных атомов ДКС, присутствуют шпинельные фазы. Содержание углерода минимально, что объясняет относительно низкую величину $S_{уд.}$.

Результаты экспериментов с 15-минутной выдержкой при фиксированных температурах показаны на рис. 1. Нами найдено, что добавление 1 % каждого из полученных здесь образцов вызывает снижение температуры начала (V > II > IV > III > I) и конца полного разложения (V, II > IV > III > I). В случае наиболее активного образца V температура начала разложения ПА понижается ~ на 70 °С, а конца разложения ~ 110 °С. Для наименее активного образца I эти значения 20 и 80 °С соответственно. Во всех экспериментах с выдержкой потеря массы быстро доходит до 95 %, а оставшиеся 4–5 % удаляются при повышении температуры еще на 20–30 °С. Поэтому мы оценили эффективность воздействия катализаторов еще и по величине температуры полуразложения $t_{1/2}$ (когда потеря массы составляет 50 %) — табл. 2. В таком случае активность образцов II, IV и V примерно одинаковая. Как литературные, так и полученные нами данные показывают, что $S_{уд.}$ образцов катализаторов является хотя и значимой, но не определяющей их характеристикой, и более важны природа оксидов и способ их получения.

Таблица 2

Значения температуры полуразложения для чистого ПА и каталитических композиций

Образец	ПА	I	II	III	IV	V
Величины $t_{1/2}$	424	333	303	325	304	305

Таким образом, нам удалось установить, что биметаллические продукты термолиза ДКС каталитически активны в реакции термического разложения NH_4ClO_4. Активность таких катализаторов сопоставима с известными в литературе.

Литература

1. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов — предшественников металлических материалов / С. В. Коренев и др. // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44. С. 58–74.
2. Домонов Д. П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: автореф. дис. … канд. хим. наук.. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. 19 с.
3. Гостева А. Н. Термическое разложение двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: автореф. дис. … канд. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2017. 21 с.
4. Домонов Д. П., Печенюк С. И., Гостева А. Н. Продукты термолиза двойных комплексных соединений — катализаторы разложения пероксида водорода // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 926–931.
5. Кислотно-основные и каталитические свойства продуктов окислительного термолиза двойных комплексных соединений / С. И. Печенюк и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 1. С. 22–27.

6. Взаимосвязь каталитических свойств продуктов окислительного термолиза некоторых комплексов с пористой структурой образцов в реакциях окисления летучих органических соединений / Ю. П. Семушина и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 30–33.
7. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of $Cu(OH)_2 \cdot 2Cr(OH)_3$ nanoparticles / X. Zheng et al. // Powder Technology. 2014. Vol. 268. P. 446–451.
8. Sanoop A. P., Rajeev R., George B. K. Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // Thermochim. Acta. 2015. Vol. 606. P. 34–40.
9. Zhang Y., Meng C. Facile fabrication of Fe_3O_4 and Co_3O_4 microspheres and their influence on the thermal decomposition of ammonium perchlorate // J. Alloys and Compounds. 2016. Vol. 674. P. 259–265.
10. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
11. JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.

Сведения об авторах

Печенюк София Ивановна
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru
Домонов Денис Петрович
кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
domonov@chemy.kolas.net.ru

Pechenyuk Sofiya Ivanovna
Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru
Domonov Denis Petrovich
PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
domonov@chemy.kolas.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.707-712
УДК 538.975

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ФОТО- И ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

П. Ф. Прокопович[1], Е. С. Кириллова[2]

[1] Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия
[2] Физико-технический институт Петрозаводского государственного университета, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

В представленной работе затрагивается вопрос формирования тонких электро- и фотохромных покрытий на основе частиц оксида переходного металла (вольфрама), инкапсулированных в твердотельную полимерную матрицу (целлюлозу). Авторами был предложен способ получения раствора целлюлозы в коллоиде гидратированной вольфрамовой кислоты, а также успешно проведена апробация метода центрифугирования с целью получения тонкопленочных покрытий, фото- и электрохромные свойства которых были исследованы.

Ключевые слова:

целлюлоза, вольфрамовая кислота, твердотельный электролит, электрохромизм, фотохромизм, вольфрам-водородные бронзы.

PERSPECTIVES OF USING CELLULOSE MATRIX AS A SOLID-STATE POLYMER ELECTROLYTE FOR PHOTO- AND ELECTROCHROMIC DEVICES

P. F. Prokopovich[1], E. S. Kirillova[2]

[1] Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia
[2] Department of Physics and Technology of Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The present study aims to investigate the issue concerning the formation of thin electro- and photochromic films based on transition metal (tungsten) oxide nano-scaled particles encapsulated into solid-state polymer matrix (cellulose). The authors proposed a method of obtaining cellulose solutions in hydrated tungstic acid colloid. Also successful approbation of the spin-coating technique for the preparation of thin coatings was conducted and their photo- and electrochromic properties were investigated.

Keywords:

cellulose, tungstic acid, solid-state electrolyte, electrochromism, photochromism, hydrogen tungsten bronze.

В современном информационном обществе огромное значение имеют процессы производства, обработки, передачи и хранения данных, в связи с чем возникает все возрастающий интерес со стороны рынка и научного сообщества к созданию энергонезависимых устройств отображения информации, реализующих эффект памяти. Одним из перспективных направлений исследования в данной области является разработка устройств на базе электрохромных материалов, среди которых можно выделить триоксид вольфрама как наиболее изученный. Тормозящим фактором внедрения электрохромных материалов в производство выступает необходимость использования электролита в качестве донора одновалентных катионов или протонов. В первых работах, посвященных изучению электрохромного эффекта, для этих целей применяли растворы кислот или щелочей, которые с течением времени способствовали деструкции электрохромного слоя. Для решения проблемы разрушения рабочего материала в дальнейшем начали использовать твердотельные электролиты, но опять же в системе «стекло — прозрачный проводящий слой — электрохромный материал — электролит — электрод». В настоящей работе предлагается способ объединения электрохромного материала (триоксида вольфрама) и твердотельного электролита в наногетерогенную систему, характеризующуюся более низкими временами отклика на внешние воздействия вследствие уменьшения времени диффузии катионов вглубь решетки оксида металла, а также высокой технологичностью процесса изготовления и низкой себестоимостью материальной базы. Отдельно стоит отметить и тот факт, что в качестве электролита выступал наиболее распространенный природный полимер — целлюлоза.

Возможность использования целлюлозы в качестве полимерного электролита обусловлена ярко выраженным ионным механизмом проводимости, о чем сообщается в работе [1]. В настоящее время часто озвучивается мысль, что электропроводность химически чистой целлюлозной матрицы в большей мере обусловлена прыжковым переносом ионов гидроксония по сетке связанной в пространстве между макромолекулами абсорбционной и кристаллизационной воды, нежели переносом электронов по кристаллическим областям материала или ионов, привнесенных в результате технологических операций по очистке и выделению конечного сырья из природных материалов, по аморфным участкам микрофибрилл [2]. Иными словами, фактором, определяющим электропроводность композитов на базе целлюлозного связующего, является его влажность [3]. Именно превалирующая протонная проводимость целлюлозы обуславливает принципиальную возможность ее использования в качестве твердотельного электролита для электрохромных устройств на базе структур оксидов переходных металлов. Тем не менее целлюлоза характеризуется достаточно низкой удельной электропроводностью, что в некоторой мере ограничивает возможность формирования толстых электрохромных покрытий на ее основе.

В качестве исходного сырья в работе использовался технический порошковый вольфрам, рентгено-флуоресцентный анализ которого показал более 99 % содержания основного вещества, и микрокристаллическая целлюлоза («ИМП»); прочие реактивы характеризовались химической квалификацией не ниже «ХЧ».

Синтезу изучаемых систем предшествовало компьютерное моделирование взаимодействия молекул WO_3 и цепочек микрокристаллической целлюлозы полуэмпирическим методом ZNDO/S. Результаты расчетов взаимодействия показали высокую работу адгезии для выбранных материалов.

Процесс синтеза исследуемого материала включал в себя получение вольфрамовых кислот, перевод их в раствор и приготовление золя гидратной формы вольфрамовой кислоты; приготовление реактива Швейцера и растворение целлюлозы; получение тонкопленочных покрытий из раствора; регенерацию целлюлозы с дальнейшей пластификацией. На первой стадии подготовки химических веществ производилось растворение порошкового вольфрама в водном растворе пероксида водорода, сопровождающееся реакциями:

$$W + 2\times H_2O_2 \rightarrow WO_2 + 2\times H_2O, \quad (1)$$

$$WO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2WO_4, \quad (2)$$

$$3\times H_2WO_4 + 2\times H_2O_2 \rightarrow H_2W_3O_{12} + 4\times H_2O. \quad (3)$$

Процесс протекал при температуре ~ 60 °С при постоянном перемешивании; продуктом реакции был золь частиц орто- и пероксивольфрамовых кислот. При удалении избытка пероксида водорода (каталитическим разложением при помещении в раствор платиновой пластинки) золь переходил в гель; полученная структурированная система нагревалась до 85 °С и при постоянном перемешивании вводилась в концентрированный водный раствор аммиака и отстаивалась 16 ч, в течение которых вольфрамовая кислота

переходила в раствор в виде вольфрамата аммония (4) и раствор обесцвечивался. Стоит отметить, что такая процедура позволяет избавляться от ряда трудно удалимых примесей из вольфрамсодержащих веществ простой декантацией, поскольку они не растворяются в аммиачной воде:

$$H_2WO_4 + 2\times NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2\,WO_4 + 2\times H_2O. \quad (4)$$

Далее из раствора вольфрамата аммония путем подкисления исходного раствора (5) была получена коллоидная взвесь частиц гидратной формы вольфрамовой кислоты, концентрация которой определялась колориметрически. Полученная таким образом дисперсная система подвергалась седиментационному разделению с последующим декантированием:

$$(NH_4)_2\,WO_4 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2\,SO_4 + H_2WO_4\times H_2O\downarrow. \quad (5)$$

Для приготовления реактива Швейцера — водного раствора гидроксида тетрааммиаката меди, обладающего способностью растворять целлюлозу, предварительно был проведен химический синтез основной соли меди, основанный на взаимодействии гидрокарбоната натрия и сульфата меди (6). Продукт реакции был идентифицирован как дигидроксокарбонат меди после серии качественных реакций:

$$2\times CuSO_4 + 4\times NaHCO_3 \xrightarrow{t} (CuOH)_2\,CO_3\downarrow + 2\times Na_2SO_4 + 3\times CO_2\uparrow + H_2O. \quad (6)$$

Реактив Швейцера получали в ходе взаимодействия дигидроксокарбоната меди $(CuOH)_2CO_3$ с водным раствором аммиака (7), сопровождающегося образованием комплексных соединений и окрашиванием раствора в интенсивный синий цвет:

$$(CuOH)_2\,CO_3 + 8\cdot NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]CO_3 + [Cu(NH_3)_4](OH)_2. \quad (7)$$

На заключительном этапе подготовки рабочего раствора в смесь вносилась микрокристаллическая целлюлоза, растворение которой в медно-аммиачном растворе сопровождается образованием хелатных комплексов по схеме (рис. 1), а также был добавлен золь частиц декантата гидратированной вольфрамовой кислоты в аммиачном растворе.

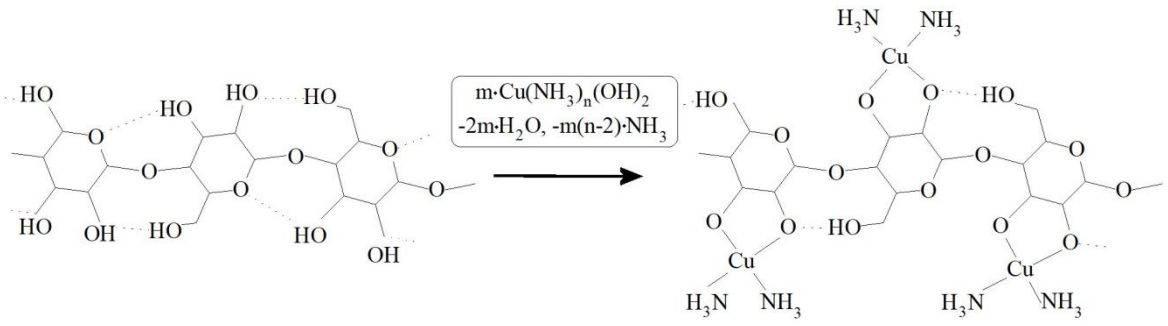


Рис. 1. Образование хелатных комплексов при растворении целлюлозы в реактиве Швейцера

С целью получения из раствора целлюлозы тонких пленок применялся метод центрифугирования. Для изучения фотохромных свойств композитного материала в качестве подложки использовалось стекло, в случае электрохромизма—прозрачные электроды. По окончании центрифугирования на скоростях 3000÷5000 об/мин полученные покрытия помещались в 0,1 М раствор серной кислоты для регенерации [4]:

$$[(C_6H_{10}O_5)_2\times Cu(NH_3)_4]_n + 3n\cdot H_2SO_4 \rightarrow 2\cdot(C_6H_{10}O_5)_n + n\cdot CuSO_4 + 2n\cdot(NH_4)_2\,SO_4. \quad (8)$$

Тем не менее, для полного удаления ионов меди из структуры целлюлозы одной промывки в растворе серной кислоты оказалось недостаточно, в связи с чем композитное покрытие поочередно вносилось сначала в 0,1 М раствор H_2SO_4, а затем в 0,5 %-й раствор NH_4OH, при этом в аммиаке наблюдалось заметное посинение покрытия вследствие захвата молекул NH_3 ионами Cu^{2+} и образования интенсивно окрашенного комплексного соединения. Было установлено, что достаточная степень чистоты (< 0,05 wt. % меди) достигается при пяти и более повторах циклов промывания.

Задача повышения механической прочности пленочных покрытий была решена путем помещения в 10 %-й раствор глицерина на 3 ч с целью пластификации целлюлозного волокна [5]; после извлечения лишняя влага удалялась с помощью фильтровальной бумаги, а сами покрытия помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре ~ 60 °С в течение еще 1 ч. На заключительной стадии оценивалась толщина полученной пленки оптическим методом [6]: для всех образцов она не превышала 5 мкм.

Экспериментальные образцы демонстрировали выраженные фотохромные свойства, для наблюдения которых использовался твердотельный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения, равной 405 нм. На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения в видимом световом диапазоне, из которых очевиден переход в окрашенное состояние, характеризующееся значительным падением величины

коэффициента диффузного отражения и смещением пика на кривой на ~ 40 нм в коротковолновую область. Совокупность приведенных факторов отвечает за приобретение синей окраски при тенебресценции в сравнении с практически белой в основном состоянии.

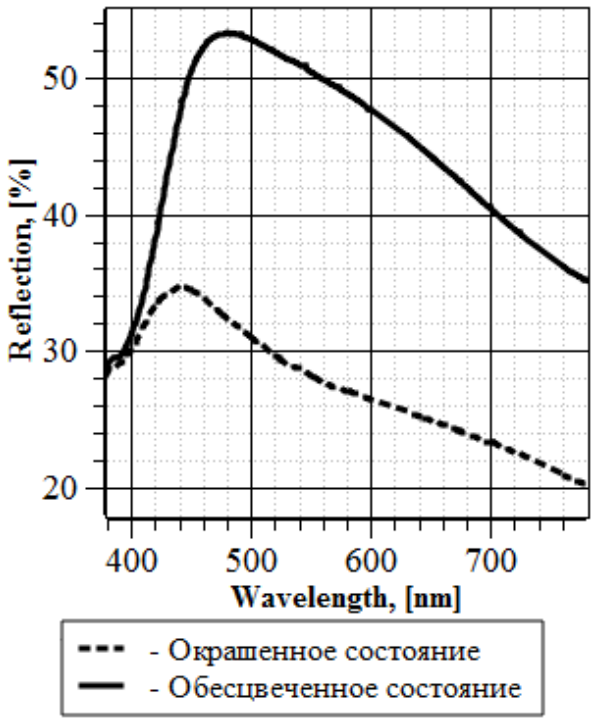


Рис. 2. Спектр отражения покрытия в окрашенном и обесцвеченном состоянии

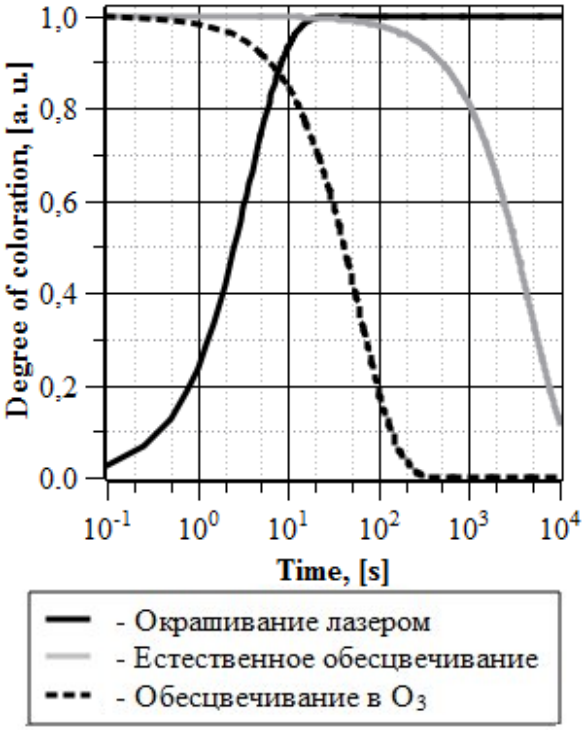


Рис. 3. Кинетические зависимости фотоокрашивания / обесцвечивания

Исследование кинетик фотоокрашивания (рис. 3) показало, что для всех синтезируемых образцов время окрашивания не превышало нескольких секунд, а окрашенное состояние при нормальных условиях сохранялось более часа. Следует отметить, что в присутствии активных окислителей, например озона или монооксида углерода, окрашенное состояние быстро разрушалось, при этом влажность и, соответственно, электропроводность композита заметно увеличивались.

Выраженная тенебресценция при УФ-воздействии, по мнению авторов, может быть обусловлена значительным увеличением вероятности перескока протона между смежными водяными мостиками, что приводит к симбатному росту вероятности локализации катиона водорода на гидратной оболочке триоксида вольфрама с последующим образованием химической связи и формированием вольфрам-водородных бронз.

Кроме того, синтезированный материал характеризовался свойством обратимого окрашивания-обесцвечивания при приложении внешнего электрического поля. Для изучения электрохромизма полученного материала формировалась многослойная сэндвич-система, в которой в качестве прозрачных электродов выступал пленочный полиэтилентерефталат с напыленным оксидом индия-олова.

Исследование процесса электроокрашивания производилось в вольтстатическом режиме. При этом действие электрического поля приводило к окрашиванию прикатодной области. Изменение полярности приложенного напряжения возвращало образцы к исходному состоянию. Следует отметить, что скорость окрашивания образцов прямо пропорциональна величине напряженности внешнего электрического поля. Обесцвечивание материала достигалось путем кратковременного (менее 10 с) приложения к системе напряжения с полярностью обратной той, при которой производилось окрашивание. Лучшие электрохромные свойства проявили системы с равными молярными концентрациями микрокристаллической целлюлозы и дигидрата триоксида вольфрама.

Согласно модельным представлениям авторов, электроокрашивание триоксида вольфрама в полученных образцах можно рассматривать как следствие одновременного процесса переноса протонов по сетке водяных мостиков, сформированных связанной в полимерной матрице водой, и электронов от катода к поверхности наночастиц оксида по кристаллическим участкам целлюлозных микрофибрилл.

Кинетические зависимости проводимости системы при электроокрашивании демонстрировали ряд характерных участков. На рис. 4 приведена типичная кинетическая кривая проводимости тонких слоев (~ 1 мкм) композита. На начальном этапе наблюдались пики, связанные, вероятно, с последовательным образованием устойчивых вольфрам-водородных соединений различного состава (*I*). Формирование и разрастание соединяющего электроды канала проводимости сопровождалась квазилинейным ростом электропроводности (*II*). Устойчивый кластер проводимости характеризовался постоянным значением сопротивления (*III*).

Длительное протекание тока в ряде случаев приводило к тепловому разрушению участков каналов проводимости и спаду протекающего тока (*IV*). Вследствие дефицита и миграционной поляризации протонов на последующее восстановление канала в ряде случаев требовалось значительное время (*V*).

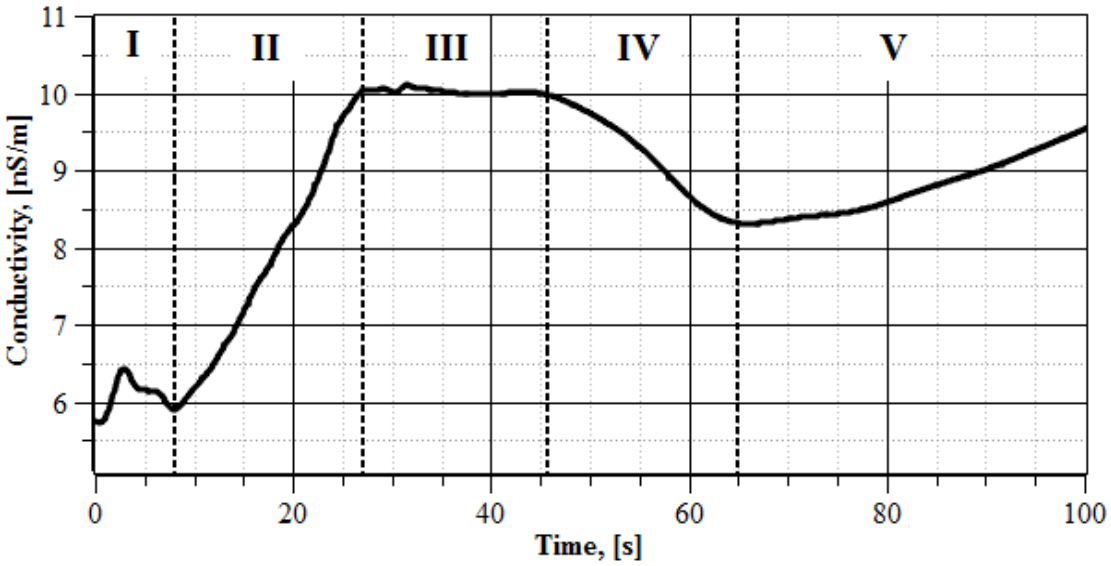


Рис. 4. Кинетика электроокрашивания

Удельное сопротивление окрашенных областей исследовалось с помощью четырехзондового метода при малых сигналах. При этом было установлено, что значение сопротивления окрашенных областей значительно (на несколько порядков) меньше, чем у неокрашенных, и коррелирует со значениями коэффициентов диффузного отражения в желто-зеленой области спектра, т. е. степенью окраски.

Необходимо отметить, что независимо от механизма инжекции (оптическое излучение, тепловая энергия, электрическое поле и др.) при процессах обратимого окрашивания происходит интеркаляция положительных ионов совместно с введением электронов в матрицу оксида переходного металла с образованием вольфрамовых бронз (рис. 5).

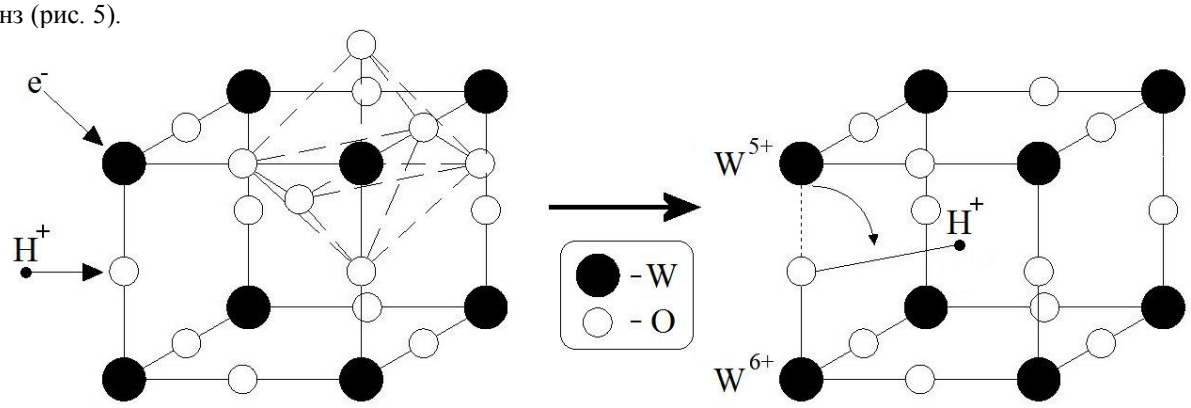


Рис. 5. Образование вольфрам-водородных бронз

Положительный ион водорода в центре между вольфрам-кислородными октаэдрами расположен близко к атомам кислорода. Электрон захватывается любым из четырех атомов вольфрама, что, во-первых, уменьшает силу связи между октаэдрами и его элементами, а во-вторых, определяет протекание окислительно-восстановительной реакции (9) с образованием вольфрам-водородной бронзы [7]. Новая гетеровалентная полоса поглощения W^{+5}–W^{+6} обуславливает окрашивание материала в синий цвет. Цветность электроокрашенного материала, согласно сформулированным предположениям, определяется протонной насыщенностью вольфрам-водородных бронз:

$$WO_3 + x \cdot M^+ + x \cdot e^- \leftrightarrow M_x WO_3. \quad (9)$$

Таким образом, результаты проведенного исследования подтверждают возможность использования целлюлозы в качестве твердотельного полимерного электролита при создании твердотельных наногетерогеннных систем, проявляющих фото- и электрохромные свойства, с наполнителем, представляющим собой субмикронные частицы оксидов переходных металлов.

Авторы выражают благодарность ведущим физикам аналитического центра Института геологии Карельского научного центра РАН Колодею Владимиру Александровичу и Парамонову Арсению Сергеевичу за помощь в проведении ряда экспериментов, позволивших по-новому взглянуть на особенности химического синтеза исследуемых твердотельный наногетерогенных систем.

Литература

1. Conductivity percolation in loosely compacted microcrystalline cellulose: An in situ study by dielectric spectroscopy during densification / M. Nilsson et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
2. Nilsson M., Strømme M. Electrodynamic investigations of conduction processes in humid microcrystalline cellulose tablets // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 5450–5455.
3. Nilsson M. Water-induced charge transport in microcrystalline cellulose = Vatteninducerad laddningstransport i mikrokristalin cellulosa // Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 170. 53 pp. Uppsala.
4. Maher R., Wardman R. The chemistry of textile fibres. 2nd edition // Royal Society of Chemistry. 2015. 439 p.
5. Properties of regenerated cellulose films plasticized with monoglycerides / C. Xiao et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 89. P. 3500–3505.
6. Барыбин А. А., ‚Мезенов А. В., Шаповалов В. И. Определение дисперсии показателей преломления и поглощения диэлектрических пленок по оптическому спектру пропускания // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 83–88.
7. Материаловедческие основы создания абсорционных химических сенсоров / Е. А. Тутов и др. // Ползуновский вестник. 2006. № 2. С. 115–120.

Сведения об авторах

Прокопович Павел Федорович
Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия
proxy88@petrsu.ru
Кириллова Екатерина Сергеевна
Физико-технический институт Петрозаводского государственного университета, г. Петрозаводск, Россия
little.lf.foot@gmail.com

Author Affiliation
Prokopovich Pavel Fedorovich
Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia
proxy88@petrsu.ru.
Kirillova Ekaterina Sergeevna
Department of Physics and Technology of Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
little.lf.foot@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.712-716
УДК (546.72 + 547-32) : 546.05

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОКСИЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) КАК ПРЕКУРСОРОВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

А. С. Пронин[1], С. А. Семенов[1], И. Г. Терешко[1], Е. В. Волчкова[1], Г. И. Джардималиева[2]

[1] Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
[2] Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

Аннотация

Синтезированные ненасыщенные монокарбоксилаты железа (НМЖ) охарактеризованы с использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии, термогравиметрии. Методом термического разложения НМЖ получены магнитоактивные железосодержащие нанокомпозиты, которые изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и элементного анализов, ИК-спектроскопии. Определены магнитные характеристики полученных нанокомпозитов.

Ключевые слова:

ненасыщенные монокарбоксилаты железа, синтез, термолиз, нанокомпозиты, магнитные характеристики.

SYNTHESIS AND THERMAL TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED **IRON (III) MONOCARBOXYLATES AS THE PRECURSORS OF METAL-POLYMERIC NANOCOMPOSITES**

A. S. Pronin[1], S. A. Semenov[1], I. G. Tereshko[1], E. V. Volchkova[1], G. I. Dzhardimalieva[2]

[1] Moscow Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
[2] Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Chernogolovka, Russia

Abstract

Synthesized unsaturated ferric monocarboxylates (UFM) are characterized using elemental analysis, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry. The magnetoactive iron-containing nanocomposites are produced with the method of thermal decomposition of UFM. This nanocomposites were studied using scanning electron microscopy, energy-dispersive and elemental analyzes, and IR spectroscopy. The magnetic characteristics of the nanocomposites are determined.

***Keywords**:*

unsaturated monocarboxylates of iron, synthesis, thermolysis, nanocomposites, magnetic characteristics.

Соли ненасыщенных монокарбоновых кислот (НМК) проявляют наряду с карбоксилатной и непредельную функцию, и, по сути, являются типичными представителями металлосодержащих мономеров [1]. Интерес к химии данных соединений определяется практической применимостью в больших объемах в различных отраслях промышленности [2–5].

В последние годы металлополимеры все чаще используют как предшественники для получения нанокомпозитных материалов [6]. Термические превращения металлосодержащих мономеров — это современный и эффективный метод получения нанокомпозитов, позволяющий совместить в себе формирование как высокодисперсных наночастиц металлов, так и стабилизирующей их полимерной матрицы [6, 7].

Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов железа (III) акриловой CH_2 = CH–COOH (AcrA), кротоновой CH_3–CH = CH–COOH (CrotA), линолевой $CH_3(CH_2)_3$–$(CH_2CH$ = $CH)_2(CH_2)_7COOH$ (LinA), метакриловой CH_2 = $C(CH_3)$–COOH (MethAcrA), олеиновой $CH_3(CH_2)_7CH$ = $CH(CH_2)_7COOH$ (OleicA), сорбиновой CH_3CH = CH–CH = CH–COOH (SorbA) кислот, исследование их термических свойств, получение в результате термолиза железосодержащих нанокомпозитов и исследование их характеристик.

В работе использовали сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar), гексан-*н* (ТУ6-09-3375-78), метанол технический (ГОСТ 2222-95), акриловую 99,5 % (Sigma–Aldrich), кротоновую 99 % (Sigma–Aldrich), линолевую 99 % (Sigma–Aldrich), метакриловую 99,5 % (Sigma–Aldrich), олеиновую 97 % (Sigma–Aldrich) и сорбиновую 99 % (Sigma–Aldrich) кислоты.

Синтез карбоксилатов железа проводили по нескольким различным методикам в зависимости от свойств кислот и наличия известных методик для конкретных соединений. Акрилат, метакрилат, сорбат и кротонат железа получали по следующей методике: в водный раствор гидроксида натрия добавляли эквимолярное количество монокарбоновой кислоты, смесь нагревали до 60–70 °С на протяжении 3 ч при постоянном перемешивании до полного растворения полученного осадка. Далее добавляли эквимолярное количество сульфата железа. Выпавший осадок фильтровали, сушили, измельчали, промывали несколько раз ацетоном для полного удаления избытка монокарбоновой кислоты и оставляли сушить на воздухе. Далее отмытый от кислоты осадок несколько раз промывали водой для удаления сульфата натрия и оставляли сушиться на воздухе. Далее полученный осадок выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при T = 45 °С на протяжении 3 ч.

Олеат и линолеат железа получали по модифицированной методике с использованием тройной системы «вода — метиловый спирт — гексан» [8]. Монокарбоновую кислоту смешивали с эквимолярным количеством гидрооксида натрия, добавляли раствор сульфата железа в мольном отношении железо : монокарбоксилат натрия = 1 : 3 и растворяли в тройной системе с расслаиванием, состоящей из метилового спирта, гексана и дистиллированной воды. Затем реакционную смесь при постоянном перемешивании на магнитной мешалке нагревали до 70 °С и выдерживали в течении 3 ч при данной температуре с обратным холодильником. Далее отделяли органическую фазу, промывали водой и сушили до постоянного значения массы сначала на воздухе, затем в вакуумном сушильном шкафу при T = 45 °С на протяжении 3 ч.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали в области 4000–500 $см^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре, модель “EQUINOX 55”, фирма “Bruker” (Германия). Элементный анализ проводили на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, фирма “Thermo Finnigan” (Италия). Содержание железа определяли прямым титрованием Трилоном Б с сульфосалициловой кислотой при нагревании [9].

Термоаналитические исследования карбоксилатов железа проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей (Q–1500 D, фирма “МОМ”, Венгрия) при нагревании образцов на воздухе (порошки, m = 0,03–0,04 г) со скоростью 10°С/мин в интервале 20–500 °С. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре «ДРОН–4.0» с использованием монохроматизированного CoK_α-излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали пакет программ [10].

Синтез нанокомпозитов железа проводили в изотермических условиях при температуре 335 ± 1 °С с использованием электротигля «ЭТ–МГК 0,7 х 1,5/12» с цифровым регулятором температуры «Дельта» серии ДТА в течение 9 ч в атмосфере аргона. Композиты, полученные при термолизе, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе “JSM–6700F” (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектрометрии “INCA” (Oxford, UK). Магнитные свойства нанокомпозитов измеряли при комнатной температуре посредством вибрационного магнитометра (VSM) “M4500 EG&G PARC”, калиброванного с использованием стандартного никелевого образца массой 90 мг. В ходе измерений магнитное поле варьировали от 0 до 10 кОе. Масса исследуемого образца составляла около 50 мг.

Мёссбауэровский спектр карбоксилатов железа снимали при комнатной температуре на мёссбауэровском спектрометре, модель “ES–1103EMS” с источником кобальта[57] в матрице хрома. Измеряли изомерный сдвиг относительно металлического Fe (α–Fe). Навеска составляла 100 мг. Мессбауэровский спектрометр разработан Ростовским южно-государственным университетом. Использовали программу обработки мессбауэровской спектрометрии Univem.

Результаты мёссбауэровской спектроскопии (МС) показывают, что в полученных карбоксилатах железо находится в степени окисления III. Также в соответствии с данными МС установлено, что в полученных акрилате, метакрилате, кротонате и сорбате присутствуют две химические формы, содержащие железо. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа синтезированных карбоксилатов железа.

Таблица 1

Результаты элементного анализа монокарбоксилатов железа

Исходная кислота	Полученная соль	Найдено / вычислено			Брутто-формула
		Fe, %*	*C*, %	*H*, %	
Кротоновая	$Fe(OH)(C_4H_5O_2)_2 + Fe(OH)_2(C_4H_5O_2)$	28,7/28,5	29,8/30,4	3,83/3,80	$C_8H_{11}FeO_5$ $C_4H_7FeO_4$
Сорбиновая	$Fe(OH)(C_6H_7O_2)_2 + Fe(OH)_2(C_6H_7O_2)$	15,7/22,2	45,3/48,6	4,58/5,40	$C_{12}H_{15}FeO_5$ $C_6H_9FeO_4$
Акриловая	$Fe(OH)(C_3H_3O_2)_2 + Fe(OH)(C_3H_3O_2)_2*H_2O$	26,0/25,2	31,5/33,3	3,19/3,70	$C_6H_7FeO_5$ $C_6H_9FeO_6$
Метакриловая	$Fe(OH)(C_4H_5O_2)_2 + Fe(OH)_2(C_4H_5O_2)$	24,9/24,9	36,8/36,6	4,23/5,34	$C_8H_{11}FeO_5$ $C_4H_7FeO_4$
Олеиновая	$Fe(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$	6,30/8,70	68,8/69,8	9,10/10,7	$C_{36}H_{67}FeO_5$
Линолевая	$Fe(OH)(C_{18}H_{31}O_2)_2*H_2O$	5,55/8,50	65,8/66,4	10,1/10,3	$C_{36}H_{63}FeO_5$

*Содержание железа определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В таблице 2 приведены характеристические частоты (ν/см$^{-1}$) в ИК-спектрах непредельных карбоксилатов железа (экспериментальные данные) и их кислот (литературные данные) [11].

Таблица 2

Характеристические частоты (ν/см$^{-1}$) ИК-спектров непредельных карбоксилатов железа

Соединение	ν_{OH}	ν(COOH)	ν(C =C) (кр. св.)	$\nu_s(COO^-)$	ν_{as} (COO^-)
Кротоновая кислота	–	1705 (с)	1643 (ср)	–	–
Кротонат железа	3396(ср)	–	1659(ср)	1423 (с)	1570 (с)
Сорбиновая кислота	–	1690 (ш)	1640 (ср)	–	–
Сорбат железа	3396(ш)	–	1616 (ср)	1407 (с)	1570 (ср)
Акриловая кислота	–	1705 (с)	1635 (сл)	–	–
Акрилат железа	3455 (сл)	–	1641 (ср)	1438 (с)	1584 (ср)
Метакриловая кислота	–	1708 (с)	1638 (ср)	–	–
Метакрилат железа	2926 (ш)	–	1641 (сл)	1419 (с)	1560 (с)
Олеиновая кислота	–	1712 (с)	–	–	–
Олеат железа	3463 (ш)	–	–	–	1597 (сл)
Линолевая кислота	–	1712 (с)	–	–	–
Линолеат железа	3400 (ш)	–	–	1456 (ш)	1601 (ш)

Известно, что в ИК-спектрах карбоксилатов Co (II), Ni (II), Fe (II), Zn (II) имеется широкая полоса поглощения в областях 1580–1590 см$^{-1}$ и 1366—1400 см$^{-1}$, обусловленная $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$ валентными колебаниями монодентатного карбоксилат-иона [12]. В ИК-спектрах карбоксилатов железа имеется широкая

полоса поглощения в областях 1560–1597 см$^{-1}$ и 1407–1456 см$^{-1}$, обусловленная асимметричными ($\nu_{as}(COO^-)$) и симметричными ($\nu_s(COO^-)$) валентными колебаниями монодентатного карбоксилат-иона [12]. Частоты валентных колебаний связи > C = C < существенно не изменяются при образовании карбоксилатов железа. Из совместного рассмотрения данных ИК-спектроскопии и элементного анализа следует, что синтезированные соли являются карбоксилатами железа и содержат гидроксогруппу. Как видно из табл. 2, олеат, линолеат железа и их кислоты не имеют ярко-выраженной характеристической частоты колебания кратной связи, что не свидетельствует об отсутствии последней в полученных соединениях, а говорит о симметричном или «близко» симметричном строении изучаемых соединений относительно данной связи [13].

Термолиз исследованных соединений на начальной стадии сопровождается газовыделением и потерей массы образцов, что обусловлено протеканием эндотермических реакций при температуре 98 °C с потерей молекулы воды (для акрилата железа).

Затем происходят экзотермические реакции декарбоксилирования с потерей органического лиганда (табл. 3). Продуктом термолиза на воздухе в режиме термогравиметрии, согласно данным рентгенофазового анализа, являются Fe_2O_3 (93,7 %) и Fe_3O_4 (6,3 %).

Таблица 3

Процесс разложения карбоксилатов железа (термическая природа трансформации — экзо)

Соединение	Термическая область, °C	Потеря массы, %	
		вычислено	найдено
$Fe(OH)(C_4H_5O_2) + Fe(OH)_2(C_4H_5O_2) \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ Кротонат железа	190–290	18,8	22,0
$Fe(OH)(C_6H_7O_2) + Fe(OH)_2(C_6H_7O_2) \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ Сорбат железа	230–270	36,94	40,8
$Fe(OH)(C_3H_3O_2)_2 + Fe(OH)(C_3H_3O_2)_2 \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ Акрилат железа	170–290	26,34	28,8
$Fe(OH)(C_4H_5O_2)_2 + Fe(OH)_2(C_4H_5O_2) \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ Метакрилат железа	290–330	28,0	30,0

Композиты, полученные в результате термического разложения в токе аргона ненасыщенных монокарбоксилатов железа, имеют вид черного порошка и представляют собой композицию, состоящую из двух структурных элементов: карбонизированной полимерной матрицы, в которую в соответствии с данными РФА внедрены наночастицы. При термолизе акрилата, метакрилата, кротоната и сорбата железа образуется Fe_3O_4 (Fd–3*m*), параметр решетки $A = 8{,}375 \pm 0.013$ Å (доверительный интервал рассчитан с доверительной вероятностью 0,95).

Черный цвет композитов объясняется присутствием аморфного углерода [14]. На основании данных элементного и рентгеноспектрального анализов продуктов термолиза сделано предположение о наличии в полученных продуктах полимерной матрицы, состоящей из следующих компонентов: -CH = CH-, -C ≡ C-, -CH = C = CH-, -CH = CH–CH = CH-. Наличие перечисленных фрагментов подтверждается существованием следующих полос поглощения в ИК-спектрах нанокомпозитов: для фрагмента –CH = C = CH- ν_{as} в области 1017÷1091 см$^{-1}$ и деформационные колебания δ в области 863÷888 см$^{-1}$, для фрагмента –C ≡ C- ν_{as} в области 1542÷1565 см$^{-1}$.

По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что изученные композиты представляют собой агрегаты размером от 6 до 200 мкм. Магнитные характеристики полученных нанокомпозитов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты магнитных исследований продуктов термолиза непредельных монокарбоксилатов железа

Исходный карбоксилат	σ_s, Гс·см^3/g	σ_r, Гс·см^3/g	H_c, Э
Акрилат железа	28,3	3,76	100
Метакрилат железа	46,1	9,40	179
Кротонат железа	46,6	5,77	95
Сорбат железа	25,6	2,54	163

Для создания магнитных носителей информации высокой плотности магнитные наночастицы должны обладать большой коэрцитивной силой, что позволяет предотвратить саморазмагничивание вследствие тепловых флуктуаций [15, 16]. Из приведенных в табл. 5 результатов следует, что наибольшая коэрцитивная сила (179 Oe) и наибольшая остаточная намагниченность (9,40 Гс·см^3/g) наблюдаются у нанокомпозита, полученного в результате термолиза метакрилата железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00148).

Литература
1. Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Химическая энциклопедия. Т. 1 / под. ред. И. Л. Кнунянца М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 623.
3. Химическая энциклопедия. Т. 3 / под. ред. И. Л. Кнунянца М.: Советская энциклопедия, 1992. С. 639.
4. СанПиН 2.32.1293-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Приложение 1». М.: 15.06.2003 с изменениями от 26.05.2008.
5. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983. 678 с.
6. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I. Nanostructured materials preparation via condensation ways. L.: Springer, 2014. 460 p.
7. Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д., Пономарев В. И. и др. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1988. Т. 49, № 10. С. 1525.
8. Kwangjin A., Nohyun L., Jongnam P. Synthesis, characterization, and self-assembly of pencil-shaped CoO nanorods // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 9753–9760.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.:Химия, 1970. 360 с.
10. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16.
11. National institute of standards and Technology [Электронный ресурс] // Интернет база ИК-спектров. URL: http://webbook.nist.gov.
12. Mishra A., Wernsdorfer W., Abbound K. A., Christou G. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 1197.
13. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. 55 с.
14. Юданова Л. И., Логвиненко В. А., Юданов Н. Ф. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 10. С. 1138.
15. Моргунов Р. Б., Дмитриев А. И., Джардималиева Г. И. и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 8. С. 1436–1441.
16. Orgady K., Laidler H. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 200. P. 616.

Сведения об авторах

Пронин Алексей Сергеевич
аспирант, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
pral140392@yandex.ru
Семенов Сергей Александрович
доктор химических наук, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
srg.semenov@gmail.com
Терешко Ирина Геннадьевна
студент, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
irishka_tereshko@mail.ru
Волчкова Елена Владимировна
кандидат химических наук, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
volchkovaev@bk.ru
Джардималиева Гульжиан Искаковна
доктор химических наук, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
dzhardim@icp.ac.ru

Pronin Alexey Sergeevich
Graduate Student, Moscow Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
pral140392@yandex.ru
Semenov Sergey Alexandrovich
Dr. Sc. (Chemistry), Moscow Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
srg.semenov@gmail.com
Tereshko Irina Gennadievna
Student, Moscow Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
irishka_tereshko@mail.ru
Volchkova Elena Vladimirovna
PhD (Chemistry), Moscow Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
volchkovaev@bk.ru
Dzhardimalieva Gulzhian Iskakovna
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Problems of Chemical Physicsof the RAS, Chernogolovka, Russia
dzhardim@icp.ac.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.717-720
УДК 621.319.42 : 621.762.8 : 669.294

ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТОКА УТЕЧКИ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

Т. Ю. Прохорова, В. М. Орлов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассматривается возможность снижения тока утечки танталовых конденсаторов обработкой заформованных анодов в растворах фтористоводородной кислоты или парах, содержащих ортофосфорную кислоту, с последующим повторным анодированием. Показано, что такая обработка позволяет снизить ток утечки на 30–40 %.

Ключевые слова:

конденсаторный порошок, конденсатор, ток утечки, анодирование, тантал.

POSSIBILITIES OF REDUCING THE LEAKAGE CURRENT OF TANTALUM CAPACITORS

T. Yu. Prokhorova, V. M. Orlov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The way of leakage current reducing in tantalum capacitors by anodes processing in hydrofluoric acid solutions and vapors containing orthophosphoric acid with following reanodization, has been studied. It was shown this makes it possible to reduce the leakage current by 30–40 %.

***Keywords*:**

capacitor powder, capacitor, leakage current, anodization, tantalum.

Ток утечки является одной из важнейших характеристик конденсаторов наряду с ёмкостью и тангенсом угла диэлектрических потерь [1]. Его величина определяется качеством анодной оксидной пленки. В свою очередь, на её характеристики оказывают влияние многие факторы, например, формовочный электролит, используемый для анодного окисления [2], содержание примесей в металле [3].

Процесс получения объёмно-пористых анодов конденсаторов состоит из нескольких этапов: порошок прессуют в таблетки, спекают их в вакуумной печи, получая пористые заготовки, которые затем анодируют (оксидируют). Представляет интерес возможность повышения качества анодного оксида путем его дополнительной обработки. Такая возможность была исследована в работе [4], авторы которой предлагают обрабатывать аноды, изготовленные из оксида ниобия NbO, окислителями, комплексообразователями, кислотами или основаниями Бренстеда. Нами исследована возможность снижения тока утечки обработкой оксидированных до напряжения 16 В танталовых анодов 40 %-й фтористоводородной кислотой методом погружения, а также термообработкой в парах, содержащих H_3PO_4, при температуре 300 °С.

Аноды изготавливали из танталового порошка, полученного магниетермическим восстановлением пентаоксида тантала, дополнительно раскисленного в парах магния при температре 830–850 °С в течение 5 ч. Прессование и спекание анодов проводили, как описано в работе [5]. Оксидирование (формовку) спеченных анодов проводили в 0,1 %-м растворе H_3PO_4 в комбинированном режиме: сначала при постоянной плотности тока 150 мА·г$^{-1}$ до 16 В, а затем в потенциостатическом режиме в течение 5 ч. Затем аноды промывали в горячей воде (85 °С) в течение 1 ч от остатков электролита и сушили при 125 °С. Одну часть анодов обрабатывали, погружая в раствор на заданное время. Затем сразу погружали в горячую воду на 1 ч, чтобы убрать остатки обрабатывающего раствора, сушили. После этого повторяли процесс анодирования. Другая часть анодов для сравнения характеристик шла на измерения без дополнительного обрабатывания.

При погружении в 40 %-й раствор HF наблюдалось интенсивное газовыделение, вероятно, из-за разогрева, вызванного растворением анодной пленки. Однако при повторном анодировании восстановление заданной напряжением толщины оксида проходит быстро и процесс выходит на потенциостатический режим за 2–5 мин.

Чтобы исключить факт влияния собственно повторного анодирования на изменение электрических характеристик, часть проб подвергли повторной формовке без дополнительной обработки в HF. В табл. 1 представлены характеристики исходных анодов (1 формовка) и анодов прошедших дополнительную формовку (2 формовки). Видно, что повторная формовка практически не сказывается на удельном заряде Q (разброс значений 2–3 %, что находится в пределах погрешности измерения), тангенсе угла диэлектрических потерь tgδ и токе утечки I в анодах из порошка с меньшей удельной поверхностью S. Для анодов из порошка с удельной поверхностью 4 м^2·г$^{-1}$ наблюдается незначительное снижение тока утечки, в большей степени проявляющееся при увеличении времени измерения. Таким образом, вклад повторного анодирования в изменение тока утечки при дальнейших исследованиях не учитывался.

Таблица 1

Характеристики анодов

Порошок		Обработка	tgδ, %	*Q*, мкКл·г$^{-1}$	Ток утечки, А·Кл$^{-1}$		
					время измерения тока утечки, мин		
№	*S*, м^2·г$^{-1}$				1	2	3
1	2	1 формовка	21	51290	0,0018	0,0012	0,0011
		2 формовки	21	49570	0,0017	0,0012	0,0010
2	4	1 формовка	49	112070	0,0016	0,0013	0,0011
		2 формовки	48	112040	0,0015	0,0010	0,0009

На рисунке 1 представлены результаты измерения тока утечки в анодах после их обработки во фтористоводородной кислоте. Во всех случаях после обработки в 40 %-й HF ток утечки стал заметно меньше. Вероятно, это связано с тем, что в процессе формирования на поверхности анода оксидной плёнки часть примесей из поверхностного слоя металла попадает в неё, загрязняя и тем самым ухудшая её качество. При выдержке в HF эта загрязнённая плёнка частично растворяется. Вновь образованный оксидный слой в итоге имеет меньшую концентрацию примесей, поскольку образован за счет более глубоких слоев металла.

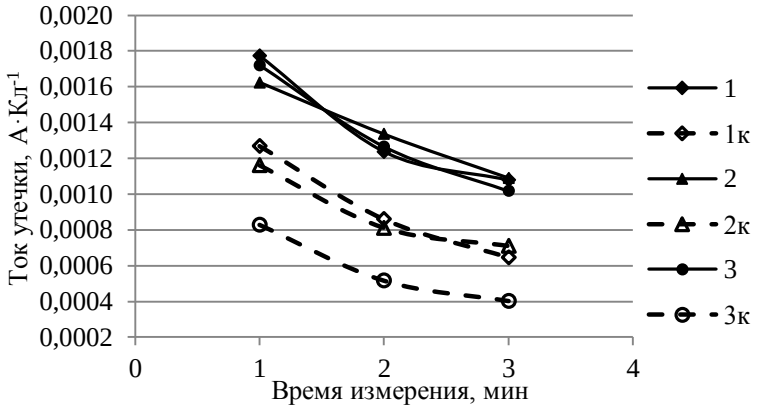


Рис. 1. Ток утечки в анодах до и после обработки в 40 %-й HF.
Удельная поверхность исходных порошков, м^2·г$^{-1}$:
1 — 2; *2* — 4; *3* — 4,6. Аноды: *1, 2, 3* — до обработки; *1к, 2к, 3к* — после обработки HF

Обработка 40 %-й HF не привела к существенному сокращению удельного заряда. Максимальные потери заряда составили 5 % (рис. 2).

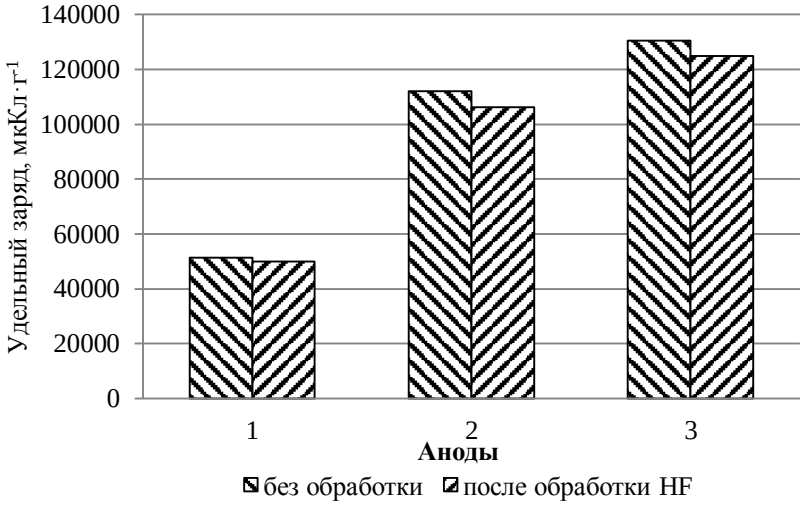


Рис. 2. Удельный заряд анодов, необработанных и обработанных в 40 %-й HF.
Аноды из порошка с удельной поверхностью, м^2·г$^{-1}$:
1 — 2; *2* — 4; *3* —4,6

Поскольку работа с концентрированной плавиковой кислотой с экономической и практической точки зрения нецелесообразна, была проведена серия экспериментов с целью определения минимальной концентрации HF, при обработке которой происходит снижение тока утечки.

Исследования показали, что при снижении концентрации HF вплоть до 10 % положительный эффект от 30-секундной обработки анодов сохраняется (табл. 2). Для образцов из порошка 1 ток снизился на 40 %. Использование более разбавленной кислоты требует как минимум увеличения времени выдержки. Так, после обработки анодов из порошка 1 в течение 2 мин в 5 %-й или 30 мин в 1 %-й HF ток утечки снизился на 35 % (измерения через 1 мин) — табл. 2. Измерения, проведенные через 2 мин, показывают, что аноды, обработанные в 1 %-й HF, имеют больший ток утечки по сравнению с анодами, обработанными в более концентрированных кислотах.

Таблица 2

Характеристики анодов, обработанных HF различной концентрации

Условия обработки		Характеристики анодов		
концентрация, мас. %	время, мин	Q, мкКл·г$^{-1}$	I, А·Кл$^{-1}$, через 1 мин	I, А·Кл$^{-1}$, через 2 мин
Без обработки	–	59850	0,0022	0,0015
40	0,5	58520	0,0013	0,0009
20	0,5	58460	0,0013	0,0009
10	0,5	58370	0,0013	0,0009
5	1	58250	0,0016	0,0010
5	2	57590	0,0014	0,0009
5	5	57130	0,0015	0,0010
1	15	57530	0,0015	0,0012
1	30	57250	0,0014	0,0010
1	45	56880	0,0016	0,0012

Примечание. S порошка — 1 м^2·г$^{-1}$.

При промышленном производстве конденсаторов одним из этапов является термостабилизация анодной плёнки [6]. Ранее с этой целью для анодов из осколочных порошков нами использовался метод обработки в парах H_3PO_4. Таким же способом мы обработали заформованные аноды из магниетермического порошка на установке, показанной на рис. 3.

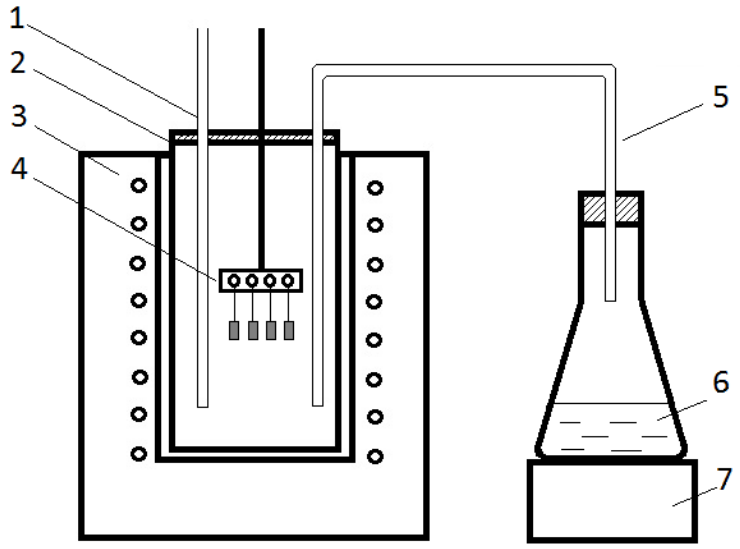


Рис. 3. – Установка для обработки анодов парами H_3PO_4:
1 — термометр; *2* — кварцевая реторта с крышкой; *3* — печь; *4* — гребёнка с анодами;
5 — патрубок подачи паров; *6* — колба с H_3PO_4; *7* — плитка для подогрева кислоты

Для обработки парами H_3PO_4 аноды закрепляли на гребенке *4*, опускали в кварцевую реторту *2*, помещенную в печь *3*. Реторту закрывали крышкой, имеющей отверстия для термометра *1* и подачи паров. 10 %-й раствор H_3PO_4 (температура кипения 100,2 °С) подогревали на плите *7* в стеклянной колбе *6*. Пары по патрубку *5* поступали внутрь реторты с анодами. Температуру в реторте поддерживали в пределах 270–300 °С. Обработку вели в течение 1 ч. Затем аноды доформовывали в обычном режиме. Результаты измерения тока утечки исходных и обработанных парами H_3PO_4 анодов представлены на рис. 4.

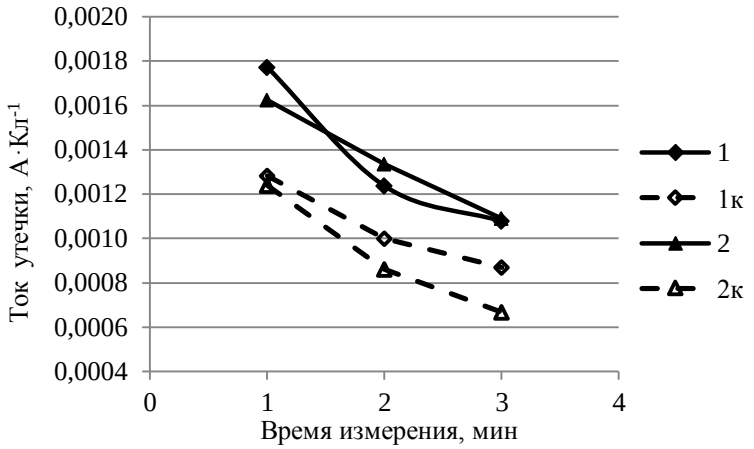


Рис. 4. Ток утечки в анодах до и после обработки в парах H_3PO_4. Удельная поверхность исходных порошков, $м^2 \cdot г^{-1}$: *1* — 2; *2* — 4. Аноды: *1*, *2* — до обработки; *1к*, *2к* — после обработки H_3PO_4

Из приведенных данных видно, что после обработки в парах H_3PO_4 ток утечки значительно снизился. Как и при других видах обработки, изменения удельного заряда находятся в пределах погрешности измерения.

Таким образом, для снижения тока утечки могут быть рекомендованы 2 способа обработки заформованных анодов — термостабилизация в парах H_3PO_4 при 300 °С и обработка методом погружения в 5–10 %-й раствор HF с последующим реанодированием. Оба способа были эффективны как в случае анодов с удельным зарядом на уровне 50000 $мкКл \cdot г^{-1}$, так и в случае анодов с удельным зарядом на уровне 100 000 $мкКл \cdot г^{-1}$. После обработки в парах H_3PO_4 ток утечки снижался на 20–38 %, а после выдержки в 10 %-м растворе HF — на 28–40 %.

Литература

1. Влияние условий получения танталовых конденсаторных порошков на тангенс угла диэлектрических потерь анодов / Т. Ю. Прохорова и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 2. С. 161–165.
2. Gavigliasso G. E., Esplandiu M. J., Macagno V. A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study // Journal of Applied Electrochemistry. 1998. No. 28. P. 1213–1219.
3. Физика тонких плёнок. Т. 6. Современное состояние исследований и технические применения / под ред. М. Х. Франкомба, Р. У. Гофмана. М.: Мир, 1973. 392 с.
4. Пат. 2543486 Рос. Федерация, МПК H 01 G 9/04, H 01 G 9/052, 9/00 (2006.01). Способ получения электролитических конденсаторов, имеющих низкий ток утечки / Карабулут Х., Меркер У., Ройтер К., Пассинг Г.; Х. К. Штарк ГмбХ (DE). № 2010154382/07; заявл. 13.05.2009; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 7.
5. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Исследование термической обработки магниетермических порошков тантала и ниобия // Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.
6. Microstructure and dielectric properties of nanoscale oxide layers on sintered capacitor-grade niobium and V-doped niobium powder compacts / H. Störmer et al. // Int. J. Mat. Res. 2006. Vol. 97, no. 6. P. 794–801.

Сведения об авторах

Прохорова Татьяна Юрьевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tantal@chemy.kolasc.net.ru
Орлов Вениамин Моисеевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
orlov@chemy.kolasc.net.ru

Prokhorova Tatiana Yurievna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tantal@chemy.kolasc.net.ru
Orlov Veniamin Moiseevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
orlov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.721-724
УДК 666.3-13

БЕЗВИСМУТОВАЯ ВАРИСТОРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

О. И. Родимов, М. М. Киселев, Е. С. Сетракова, М. А. Вартанян

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

Проведен анализ мировой литературы по получению и свойствам керамики на основе оксида цинка с добавкой оксида ванадия. Показано, что керамика в системе ZnO — V_2O_5 — MnO_2 — Nb_2O_5 — Gd_2O_3 обладает приемлемыми варисторными свойствами (коэффициент нелинейности 66,1 и классификационное напряжение 5365 В/см). Температура спекания такой керамики составляет 900–950° С, что позволяет перейти к использованию чистого серебра в качестве внутреннего электрода для многослойных варисторов.

Ключевые слова:

оксид цинка, оксид ванадия, варисторы, жидкофазное спекание.

NON-BISMUTH VARISTOR CERAMICS BASED ON ZINC OXIDE

O. I. Rodimov, M. M. Kiselev, E. S. Setrakova, M. A. Vartanyan

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

The analysis of the world literature on obtaining and properties of ceramics based on zinc oxide with the addition of vanadium oxide, has been carried out. It has been shown that ceramics in the ZnO — V_2O_5 — MnO_2 — Nb_2O_5 — Gd_2O_3 system have acceptable varistor properties (nonlinearity coefficient 66,1 and classification voltage 5365 V/cm). The sintering temperature of such ceramics is 900–950 °C, which allows to switch to the use of pure silver as an internal electrode for multilayer varistors.

Keywords:

zinc oxide, vanadium oxide, varistors, liquid-phase sintering.

Керамические материалы на основе оксида цинка с добавками небольшого количества ряда других оксидов, содержащих тяжелые ионы, обладают нелинейной вольт-амперной характеристикой [1, 2]. Данное свойство предопределило использование таких материалов в качестве варисторов. При низком напряжении варисторы не пропускают ток, обладая значительным сопротивлением, через который проходит только ток утечки. Однако при увеличении напряжения до некоторого критического уровня варистор становится проводником, тем самым пропуская ток через себя. Это дает возможность защищать объекты от коммутационных и грозовых перенапряжений.

Нелинейные свойства варисторов можно объяснить с помощью модели барьера Шоттки [3]. Согласно данной модели, на границе раздела фаз между зерном оксида цинка и межзеренной прослойкой, которая образуется в процессе обжига, возникает потенциальный барьер. Таким образом, при прохождении тока через границу раздела фаз, происходит уменьшение напряжения. Так как керамические варисторы являются поликристаллическими, а следовательно, обладают протяженной границей раздела фаз, при протекании импульсного тока через варистор происходит падение напряжения. При этом энергия рассеивается в виде тепла.

Важнейшими характеристиками варисторов являются классификационное напряжение ($U_{кл}$), напряжение пробоя (U_b), коэффициент нелинейности (α) и плотность тока утечки (I_L). Классификационное напряжение — это напряжение, при котором резко уменьшается сопротивление и возрастает проходящий ток. Классификационное напряжение, отнесенное к толщине варистора, называется напряжением пробоя. Типичные значения для промышленных варисторов составляют α = 40–50, U_b = 200–400 В/мм. Также важной характеристикой является фазовый состав.

Для изготовления варисторной керамики на основе оксида цинка необходимо добавлять ряд других оксидов металлов для управления электрическими характеристиками материала. Как правило, это добавки оксидов таких металлов, как Bi, Sb, Mn, Co, Cr, Si. Добавки играют различную роль в управлении электрическими характеристиками. Установлено, что варисторная керамика с такими добавками спекается по жидкофазному механизму [1]. Образование жидкой фазы в процессе обжига изделия происходит за счет плавления эвтектических составов в системах ZnO — Bi_2O_3 и ZnO — Sb_2O_3. Температуры плавления эвтектических составов 735 и 655 °С соответственно. Равномерное распределение добавок достигается за счет их растворения в эвтектическом расплаве.

Оксид висмута и оксид сурьмы, применяемые в технологии оксидноцинковой варисторной керамики пагубно влияют на природу и организм человека. В связи с этим появляется необходимость замены вредных

соединений на менее токсичные. В мировой литературе имеются сведения о существовании составов, не содержащих оксиды висмута и сурьмы, но обладающих аналогичными варисторными свойствами. Эти материалы, полученные в системе ZnO — V_2O_5, содержат и ряд других оксидов, позволяющих управлять электрофизическими свойствами варисторов. Свойства данных материалов будут рассмотрены ниже.

Авторы работы [4] исследовали свойства керамики на основе оксида цинка с различным содержанием оксида ванадия. Результаты исследования приведены в табл. 1. Установлено, что данные материалы спекаются по жидкофазному механизму за счет процесса растворения — кристаллизации. С помощью рентгенно-фазового анализа (РФА) было выявлено, что в материале присутствует вторая фаза $Zn_3V_2O_8$. Образование жидкой фазы происходит за счет плавления эвтектического состава между $Zn_3V_2O_8$ и ZnO, температура плавления которого составляет 890 °С. Электрофизические свойства с увеличением количества оксида ванадия и температуры спекания ухудшаются. Это связано с ростом зерна оксида цинка, а соответственно, с уменьшением протяженности границы раздела фаз.

Таблица 1

Свойства керамики в системе ZnO-V_2O_5 [4]

Состав	$T_{обж}$, °С*	$\rho_{ср}$, г/см^3	$d_{зерна}$, мкм	U_b, В/мм	α
ZnO	900	5,45	3,1	-	1
ZnO — 0,25 мол. % V_2O_5	900	5,49	6,6	234	4,6
ZnO — 0,5 мол. % V_2O_5	900	5,44	7,7	107	4,2
ZnO — 1 мол. % V_2O_5	900	5,35	8,9	21,3	1,9
ZnO — 2 мол. % V_2O_5	900	5,17	7,5	19,3	1,8
ZnO — 0,25 мол. % V_2O_5	950	5,46	12,1	45,5	2,5
ZnO — 0,25 мол. % V_2O_5	1000	5,44	22,2	9,3	2,0
ZnO — 0,25 мол. % V_2O_5	1050	5,44	29,3	9,6	2,1
ZnO — 0,25 мол. % V_2O_5	1100	5,44	38,5	11,6	2,3

* Продолжительность выдержки при температуре обжига 2 ч.

Ванадий является переходным элементом и, соответственно, может обладать переменной валентностью. Авторы работы [5] исследовали влияние степени окисления в оксиде ванадия (V_2O_3 или V_2O_5) и температуры обжига на микроструктуру оксидноцинковой керамики. Количество оксида ванадия составляло 0,5, 1,0, 3,0 и 5,0 мол. %. При введении 0,5 мол. % керамика, полученная при температуре 900° С, преимущественно содержит зерна 2–5 мкм, среди которых встречаются крупные зерна размером 15–20 мкм. Последующее увеличение содержания оксида ванадия интенсифицирует рост зерна оксида цинка. Керамика преимущественно состоит из зерен размером 15–20 мкм. Степень окисления ванадия (V^{3+} или V^{5+}) на микроструктуру не оказывает заметного влияния, так как в процессе обжига в воздушной среде происходит окисление V_2O_3 до V_2O_5. По данным РФА помимо оксида цинка в керамике выявлены кристаллические фазы ванадийсодержащих соединений. До температуры 900 °С в керамике присутствует α-$Zn_3V_2O_8$. Увеличение температуры приводит к образованию фазы $Zn_4V_2O_9$ за счет реакции:

$$\alpha\text{-}Zn_3V_2O_8 + ZnO \rightarrow Zn_4V_2O_9. \quad (1)$$

Несмотря на то что керамика из оксида цинка с добавкой оксида ванадия обладает варисторными свойствами, их уровень недостаточен для того, чтобы использовать ее как современное средство защиты от перенапряжений.

В целях улучшения электрофизических свойств варисторов применяют различные добавки. В табл. 2 представлены свойства керамики из оксида цинка с добавлением оксида ванадия, содержащей в качестве добавки различные оксиды.

Таблица 2

Свойства керамики ZnO — V_2O_5 — M_xO_y

Состав*	τ, ч**	$d_{зерна}$, мкм	$U_{кл}$, В/см	$I_L \cdot 10^6$, А/см^2	α	Источник
ZnO — 0,5 V_2O_5 — 2,0 MnO_2	4	9,8	300	600	31,8	[6]
ZnO — 0,5 V_2O_5 — 1,0 MnO_2	4	4,6	1350	200	18,6	[7]
ZnO — 0,25 V_2O_5 — 1,0 Co_3O_4	4	8,4	550	250	6,4	[7]
ZnO - 0,5 V_2O_5 — 2,0 MnO_2	3	5,2	992	32,9	27,2	[8]
ZnO - 0,5 V_2O_5 — 4,0 Cr_2O_3	4	5,0	2000	400	17,2	[9]
ZnO — 0,5 V_2O_5 — 0,9 Mn_3O_4	1	2,6	-	-	21,9	[10]

* Содержание оксидов-модификаторов выражено в мольных процентах.

** Температура обжига 900 °С.

При введении вышеуказанных добавок улучшаются электрофизические свойства. Однако в случае с оксидом кобальта этот эффект выражен слабо. Результаты энергодисперсионного анализа свидетельствуют о том, что вводимые оксиды распределяются в межзеренной прослойке. Таким образом, межзеренная прослойка модифицируется, улучшая тем самым электрофизические свойства варисторов. Расплав, образующийся в процессе спекания, позволяет равномерно распределить добавки за счет растворения. Отсутствие характерных пиков оксидов на рентгенограммах свидетельствует о том, что они образуют твердые растворы с $Zn_3V_2O_8$.

В работе [11] изучали влияние оксида ниобия на микроструктуру и варисторные свойства керамики ZnO — V_2O_5. Образцы получали путем спекания в воздушной среде при температуре 900 °С. Введение Nb_2O_5 оказало значительное влияние на электрофизические свойства варисторов. При добавлении Nb_2O_5 в количестве 0,05 мол. % удалось увеличить классификационное напряжение до $U_{кл}$ = 3967 В/см, а также коэффициент нелинейности до α = 47. Однако значение плотности тока утечки оказалось высоким и составило $I_L = 140 \cdot 10^{-6}$ А/см^2. Последующее увеличение содержания оксида ниобия приводит к ухудшению электрофизических свойств. Увеличение и последующее уменьшение коэффициента нелинейности и классификационного напряжения авторы связывают с тем, что оксид ниобия изменяет высоту потенциального барьера на границе раздела фаз. До содержания 0,05 мол. % высота потенциального барьера увеличивается, а последующее увеличение концентрации оксида ниобия приводит к уменьшению потенциального барьера.

В работах [12–14] исследовано влияние добавки оксидов эрбия и гадолиния к варисторной керамике состава ZnO — 0,5 мол. % V_2O_5 — 2,0 мол. % MnO_2 — 0,1 мол. % Nb_2O_5 (ZnO — VMN). Полученные свойства представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства варисторной керамики из ZnO с добавками системы V_2O_5 — MnO_2 — Nb_2O_5 — R_2O_3 (где R = Er, Gd)

Состав*	$T_{обж}$, °С**	$\rho_{ср}$, г/см^3	$d_{зерна}$, мкм	$U_{кл}$, В/см	α	$I_L \cdot 10^6$, А/см^2	Источник
ZnO—VMN	900	5,51	5,5	4800	50	95	[12]
ZnO—VMN — 0,05 Er_2O_3	900	5,53	5,2	5444	63	73	[12]
ZnO—VMN — 0,1 Er_2O_3	900	5,54	5,3	5266	51	100	[12]
ZnO—VMN — 0,25 Er_2O_3	900	5,61	5,7	4061	15	199	[12]
ZnO—VMN — 0,05 Gd_2O_3	900	5,51	5,5	4800	49,9	94,9	[13]
ZnO—VMN — 0,1 Gd_2O_3	900	5,49	5,3	5365	66,1	66,1	[13]
ZnO—VMN — 0,2 Gd_2O_3	900	5,47	5,2	5092	36,7	36,7	[13]
ZnO—VMN — 0,05 Er_2O_3	875	5,56	4,3	7095	50	94,1	[14]
ZnO—VMN — 0,05 Er_2O_3	925	5,50	7,1	2649	22	218,2	[14]
ZnO—VMN — 0,05 Er_2O_3	950	5,46	9,2	1256	15	105,5	[14]

* Содержание оксидов-модификаторов выражено в мольных процентах.

** Продолжительность выдержки при температуре обжига 2 ч.

Увеличение коэффициента нелинейности и классификационного напряжения для обоих оксидов РЗМ [12, 13] достигает своего максимума при концентрации оксида 0,05 мол. %. Данное увеличение связано с увеличением высоты потенциального барьера. Последующее уменьшение коэффициента нелинейности связано с тем, что увеличивается концентрация носителей заряда. Концентрация носителей заряда увеличивается за счет образования твердого раствора между оксидом цинка и оксидом эрбия. Данное взаимодействие между оксидами цинка и эрбия можно описать с помощью реакции дефектообразования согласно Крегеру — Вику:

$$Er_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Er_{zn}^{\bullet} + 3O_0^{\times} + \frac{1}{2}O_2 + 2e'. \quad (2)$$

В случае с использованием гадолиния происходит аналогичная ситуация. Увеличение концентрации носителей заряда происходит за счет реакции дефектообразования:

$$Gd_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Gd_{zn}^{\bullet} + 3O_0^{\times} + \frac{1}{2}O_2 + 2e'. \quad (3)$$

При увеличении температуры [14] до 900 °С происходит увеличение классификационного напряжения и коэффициента нелинейности. Это связано с тем, что только при температуре 890° С образуется жидкая фаза, с помощью которой добавка распределяется равномерно. При последующем увеличении температуры происходит рост кристаллов, тем самым уменьшается протяженность границы раздела фаз.

Несмотря на кажущуюся перспективность, использование одновалентных ионов не приводит к значительному улучшению электрофизических свойств. В работе [1] сообщается, что при добавлении оксида натрия последний ведет себя амфотерно, т. е. ионы натрия образуют смешанный тип твердого раствора, в котором часть ионов натрия замещает ионы цинка в кристаллической решетке, а часть ионов внедряется в междоузлие по реакции:

$$Na_2O \xrightarrow{ZnO} Na'_{zn} + Na_i^{\bullet} + ZnO. \quad (4)$$

Так, в работе [15] в качестве вещества, образующего «электронные ловушки» в керамике ZnO — Bi_2O_3 — Sb_2O_3 — Co_2O_3 — MnO_2 — B_2O_3 использовали оксид серебра (Ag_2O). В результате повысился коэффициент сопротивления деградации, однако коэффициент нелинейности снизился с 38 до 22.

Отличительной особенностью материалов в системе ZnO — VMNR (где R = Er_2O_3, Gd_2O_3) является низкая температура спекания, которая не превышает 950 °C. Это делает данную керамику пригодной для получения многослойных варисторов с использованием в качестве внутреннего электрода чистого серебра, дает возможность произвести замену электродов из Pd или Pt на более дешевые, изготовленные из Ag.

В рассмотренной литературе приведены данные о керамических варисторах, полученных без использования оксидов висмута и сурьмы. Показано, что материалы в системе ZnO — V_2O_5 обладают нелинейными свойствами. При введении добавки в системе ZnO — VMNR (где R = Er_2O_3, Gd_2O_3) коэффициент нелинейности достигает 66,1, а классификационное напряжение — 5365 В/см.

Литература

1. Clarke D. R. Varistor ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82, no. 3. P. 485–502.
2. Разработка технологии получения ZnO-варисторной керамики с низким током утечки / О. Г. Громов и др. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 312–317.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. В 2 кн. Кн. 1 / пер. с англ. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Мир, 1984. 456 с.
4. Tsai J.-K., Wu T.-B. Microstructure and nonohmic properties of ZnO-V_2O_5 ceramics // Jpn. J. Apl. Phys. 1995. Vol. 34, no. 12 A. P. 6452–6457.
5. Rady K. E., Desouky O. A. Study of the effect of substitution by MnO_2 and V_2O_5 on the microstructure, electrical and dielectric characteristics of zinc oxide ceramics // Eur. Phys. J. Plus. Vol. 131, no. 12. Art. 444.
6. Hng H. H., Chan P. L. Effects of $_{MnO2}$ doping in V_2O_5-doped ZnO varistor system // Mater. Chem. Phys. 2002. Vol. 75, no. 1–3. P. 61–66.
7. hng h. h., knowles k. m. microstructure and current-voltage characteristics of multicomponent vanadium-doped zinc oxide varistors // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83, no. 10. P. 2455–2462.
8. Nahm C.-W. Microstructure and varistor properties of ZnO — V_2O_5 — MnO_2-based ceramics // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42, no. 19. P. 8370–8373.
9. Nng H. H., Chan P. L. Cr_2O_3 doping in ZnO — 0,5 mol % V_2O_5varistor ceramics // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, no. 1. P. 409–413.
10. Chen C. S. Effect of dopant valence state of Mn-ions on the microstructures and nonlinear properties of microwave sintered ZnO — V_2O_5 varistors // J. Mat. Sci. 2003. Vol. 38. P. 1033–1038.
11. Nahm C.-W. Nb_2O_5 doping effect on electrical properties of ZnO — V_2O_5 — Mn_3O_4 varistor ceramics // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, № 6. P. 5281–5285.
12. Nahm C.-W. Er_2O_3 doping effect on electrical properties of ZnO — V_2O_5 — MnO_2 — Nb_2O_5 Varistor Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, no. 10. P. 3227–3229.
13. Nahm C.-W. Effect of gadolinia addition on varistor characteristics // J. Mater Sci: Mater Electron. 2013. Vol. 24, no. 12. P. 4839–4846.
14. Nahm C.-W. Major effects on varistor properties of ZnO — V_2O_5 —— MnO_2 — Nb_2O_5 — Er_2O_3 ceramics with sintering changes // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, no. 3. P. 2593–2596.
15. Fan J., Freer R. The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, no. 9. P. 4795–800.

Сведения об авторах

Родимов Олег Игоревич
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
olegrodimov468@gmail.com
Киселев Максим Михайлович
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Сетракова Елена Сергеевна
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Вартанян Мария Александровна
кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
hellrun@mail.ru

Rodimov Oleg Igorevich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
olegrodimov468@gmail.com
Kiselev Maksim Mikhailovich
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Setrakova Elena Sergeevna
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Vartanyan Maria Aleksandrovna
PhD (Engineering), Associate Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
mariavartanyan@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.725-729
УДК 544.016.2, 546.654

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$

М. А. Рюмин, Г. Е. Никифорова, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С .Курнакова РАН, г. Москва, Россия

Аннотация

Рассматривается фазообразование в бинарной системе $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ в области температур 600–1200 °С, исследованное методами РФА и ДСК. Выявлено образование непрерывного твердого раствора и существование обратимого фазового превращения из арканитоподобной структуры в структуру типа «глазерит».

Ключевые слова:

фазообразование, двойные фосфаты, двойные ванадаты, лантан.

STUDY OF PHASE FORMATION IN THE $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ SYSTEM

M. A. Ryumin, G. E. Nikiforova, A. V. Khoroshilov, K. S. Gavrichev

Kurnakov Institute of General And Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

Abstract

The phase formation in $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ binary system in the temperature range of 600–1200 °C investigated by the XRD and DSC methods, has been considered. The formation of continuous solid solutions and the existence of reversible phase transformation from "arkanite"-like into "glazerite"-like structure have been revealed

Keywords:

phase formation, double phosphates, double vanadates, lanthanum.

Сложные ортофосфаты и ортованадаты одно- и трехзарядных катионов представляют собой обширную группу соединений, разнообразных по составу и строению. Они имеют богатую структурную химию и, как следствие, весьма перспективны для использования в различных областях науки и техники [1–5].

Изучение соединений данной группы началось в 1970-е гг., когда были получены первые представители и определены их структуры. Было установлено существование соединений двух типов: $M^I_3M^{III}(ЭO_4)_2$ (I) и $M^I_3M^{III}_2(ЭO_4)_3$ (II) [1–7], где M^I = Na, K; Э = P, V. Кроме того, имеются сведения о получении $Na_6M^{III}_3(PO_4)_5$ (III), где M^{III} = Dy, Ho, Tm, но они ограничиваются условиями образования в соответствующих бинарных системах [8]. Соединения первого типа характерны для всех редкоземельных элементов, в то время как соединения второго типа встречаются только для элементов с малым радиусом (Fe, Sc, In). Ортофосфаты и ортованадаты состава $M^I_3M^{III}(ЭO_4)_2$ имеют много общего в структуре и физико-химических характеристиках. Основным объединяющим структурным признаком всей группы этих соединений является их принадлежность к семействам глазерита — двойного сульфата калия-натрия, $K_3Na(SO_4)_2$, арканита — низкотемпературной модификации сульфата калия, β-K_2SO_4, ее комбинации со структурой хромата натрия, Na_2CrO_4, или к структурному типу NASICON (Na Super Ionic Conductors).

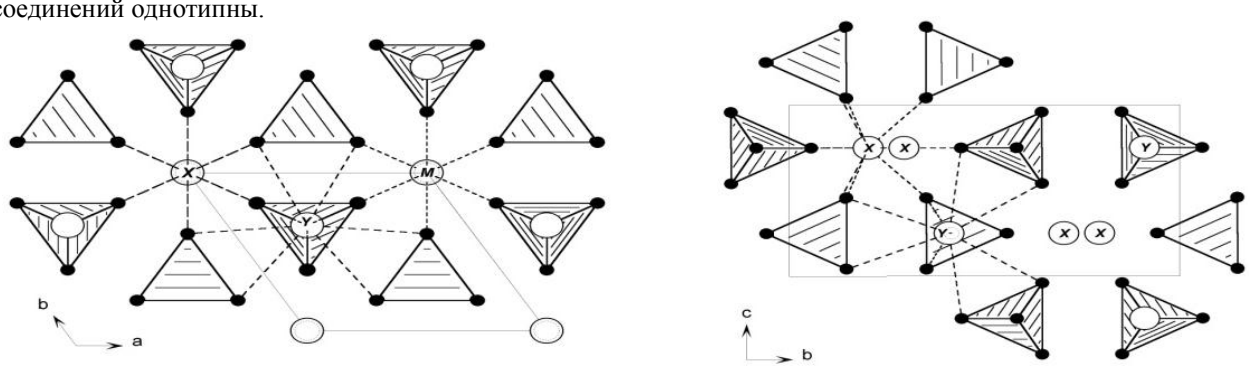
Образование тех или иных структурных типов зависит от входящих в состав соединения одно- и трехвалентных катионов и различной ориентации PO_4-тетраэдров относительно катионных позиций. Важно, что эти структуры, подвергаясь порой очень значительным искажениям, могут включать различные по размерам и свойствам межслоевые катионы. Основополагающим фактором при формировании глазеритоподобной или арканитоподобной структур является отношение размеров катионов. Арканитоподобные структуры образуются в случае, если разность в размерах радиусов катионов ($\Delta r_{(M^+ - M^{3+})}$) [8], занимающих позиции *M* и *X* (*Y*), меньше 0,59 Å. (рис. 1).

Низкотемпературные модификации двойных фосфатов и двойных ванадатов натрия-РЗЭ образуют несколько структурных подтипов, характеризующихся различными сингониями и параметрами элементарных ячеек (комбинация структур β-K_2SO4 и Na_2CrO_4), но отнесенных общими мотивами к арканитоподобным. В более ранней классификации структурных подтипов для двойных фосфатов натрия-РЗЭ выделено 4 арканитоподобные модификации (рис. 2, *а*) [2].

Для двойных ванадатов выделено три арканитоподобных структурных подтипа (рис. 2, *б*). Более поздние исследования позволили несколько изменить классификацию двойных ортофосфатов и выделить соединения лантана и церия в отдельную подгруппу [11], подобную IV, — группе двойных ортованадатов. Структуры арканита и глазерита можно отнести к слоистым, а структура типа НАСИКОН — структура каркасного типа.

Двойной ортофосфат и ортованадат натрия-лантана кристаллизуются в ромбической сингонии (Пр. гр. $Pc2_1b$, Z = 8) [4]. Кристаллографические параметры двойного ванадата больше, чем у соответствующего фосфата.

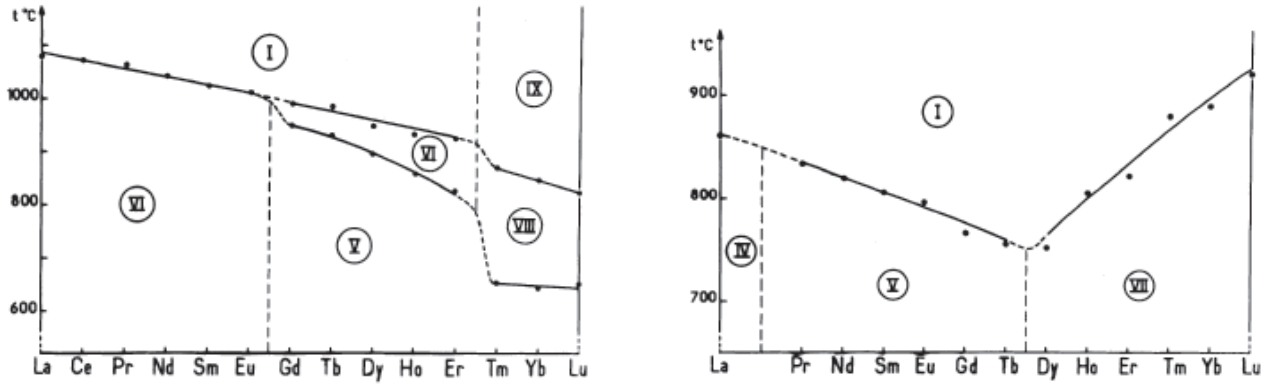
Исследование фазовых превращений ранее было изучено в системах $K_3R(PO_4)_2$ — $K_3R(VO_4)_2$ (R = La, Gd) [12], и показано, что в этих системах образуются непрерывные ряды твердых растворов, так как структуры этих соединений однотипны.



а *б*

Рис. 1. Проекции структур $K_3Na(SO_4)_2$(*а*), β–K_2SO_4(*б*)

При $0{,}59 \le \Delta r_{(M^+ - M^{3+})} \le 0{,}89$ Å образуются соединения со структурой типа глазерита $K_3Na(SO_4)_2$ [9–10].



а *б*

Рис. 2. Термическое поведение двойных ортофосфатов (*а*) и двойных ортованадатов (*б*) натрия-РЗЭ [2]: *IV–VIII* — арканитоподобные структуры; *I* – структуры типа глазерит; *IX* — структуры типа НАСИКОН

Целью настоящего исследования явилось изучение фазовых равновесий в системе $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ и исследование люминесценции при допировании твердых растворов ионами Tm^{3+}.

Для изучения системы $Na_3La(PO_4)_{2-x}$— $Na_3La(VO_4)_x$ (x = 0,2, 0,5,, 1, 1,5, 1,8) был проведен синтез образцов твердофазным методом. Для синтеза использовали Na_2CO_3, La_2O_3, $NH_4H_2PO_4$, NH_4VO_3. Образцы в системе были получены при различных температурах 873, 1023, 1073 и 1273 К, а также дополнительно при более высокой температуре 1473 К. Для всех образцов отожженных при 1023 К было проведено исследование методом DSC.

При изучении системы методом рентгенофазового анализа установлено, что все получаемые образцы изоструктурны начиная с температуры 1023 К (рис. 3). Ниже этой температуры на дифрактограммах можно наблюдать некоторое количество примесей, относящихся к фосфатам или ванадатам соответствующих элементов. Дальнейшее повышение температуры синтеза не влияло на конечный вид дифрактограмм. При увеличении состава одного из компонентов происходило смещение дифракционных максимумов в малоугловую область.

Известно, что исходные соединения претерпевают фазовое превращение из арканитоподобной в глазеритоподобную. Температура превращения у двойного ванадата около 1123 К, а у двойного фосфата около1350 К. При исследовании образцов системы методом ДСК эти фазовые переходы обнаруживаются. При увеличении содержания фосфат-аниона в составе твердого раствора температура фазового превращения увеличивается (рис. 4, *а*). Однако для образцов с большим содержанием ванадата тепловой эффект от фазового превращения располагается в достаточно узком температурно-временном интервале, что может свидетельствовать о переходе 1-го рода, но начиная с состава 50 мол. % (VO_4) и далее эффект размывается по температуре. В образце с минимальным содержанием ванадата, эффект комплексный, который можно разделить на два. Это может свидетельствовать о микрорасслаивании в твердом растворе или существовании двух твердых растворов.

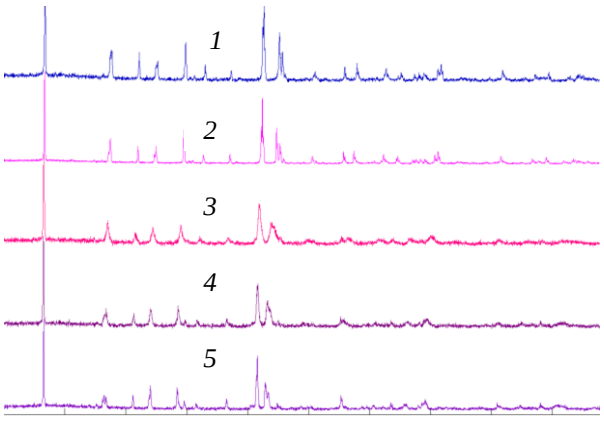
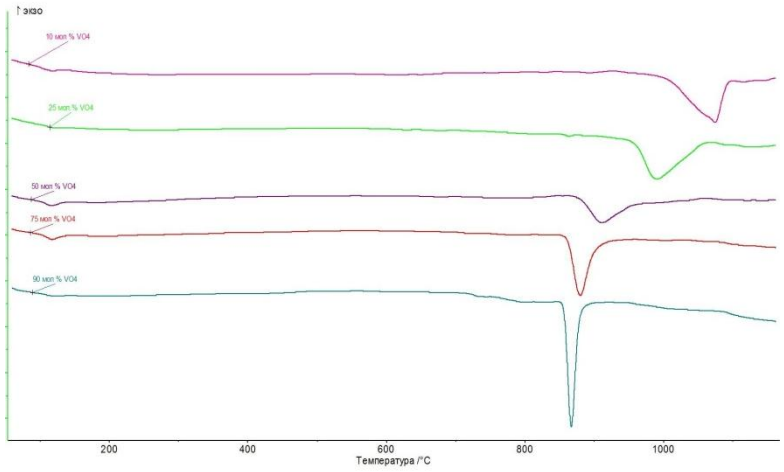
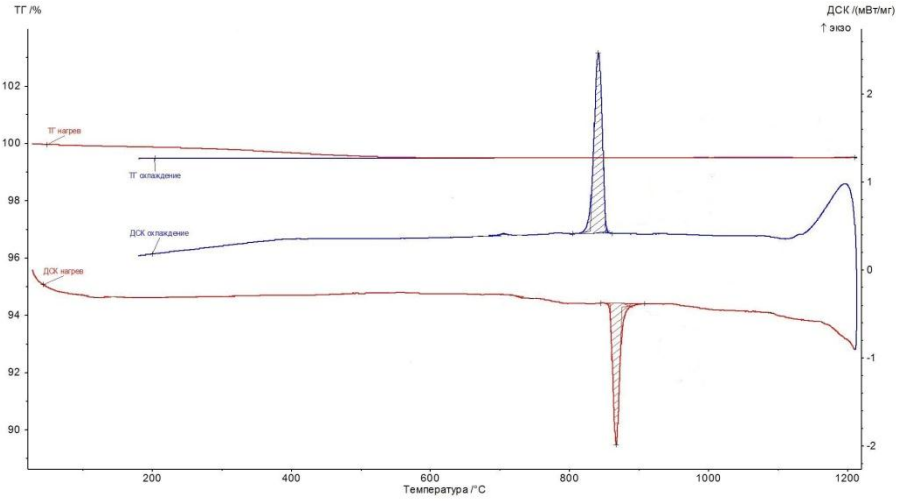


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$ с содержанием 10 (*1*), 25 (*2*), 50 (*3*), 75 (*4*), 90 (*5*) мол. % $Na_3La(VO_4)_2$



а



б

Рис. 4. Термическое исследование образцов в системе:
а — ДСК кривые нагрева образцов; *б* — ДСК-ТГ кривые нагрева охлаждения образца $Na_3La(PO_4)_{0,2}(VO_4)_{1,8}$

Эффект в каждом из образцов обратимый (рис. 4, *б*), поэтому повышение температуры синтеза выше фазового превращения не приводило к изменению дифракционной картины образца. На термограммах всех образцов присутствует эндоэффект при низких температурах (≈ 373–393 К (100–120 °С)). Это может свидетельствовать о потере сорбционной воды, которую образец получил во время хранения.

Для всех полученных образцов изучены сорбционные свойства по отношению к парам воды при 25 и 100 % влажности. При 100 % влажности сорбция паров воды происходила интенсивно в первый отрезок времени.

В дальнейшем образцы с содержанием 50 и более мол. % VO_4 продолжают интенсивно сорбировать воду, проходя через некоторый максимум при 160 ч выдержки. Максимум при 572 ч выдержки составил 250 мас. % для образца с самым большим содержанием ванадия. Образцы с большим содержанием фосфата сорбируют малое количество водяных паров во всем изученном временном интервале. Максимальная сорбция для этих образцов не превышает 12 мас. %.

Не менее интересны результаты десорбции паров воды образцами при различных температурах. Образцы с малым содержанием ванадат-иона (10–25 мол. %) теряют почти всю сорбционную воду при выдержке в течение 3 ч на воздухе. Остальные образцы полностью не десорбируются даже при температуре 356 К в течение 12 ч.

После эксперимента по десорбции образцы были помещены в эксикатор с 25 % влажностью воздуха. Эксперимент проводился в течение 360 ч с промежуточным взвешиванием образцов. Максимальной сорбционной способностью в этих условиях обладал образец с 50 %-м замещением, но ее показатели не превышали 2 % во всем временном интервале.

Для состава $Na_3La(PO_4)(VO_4)$ было проведено допирование Tm в количестве 1, 3, 5 мол. % для исследования люминесцентных характеристик. Установленное наличие концентрационного тушения люминесценции при максимуме свечения находится на уровне 3 мол. % допанта, что близко к молибдат-фосфату калия-иттрия — 4 мол. % Tm [13]. В спектрах возбуждения наблюдается один широкий максимум с пиком при 340 нм, отвечающий переходу $^3H_6$–$^1D_2$. В спектрах люминесценции (рис. 5) хорошо разрешенные интенсивные максимумы отвечают переходам $^1D_2$–$^3H_4$ (425 нм); $^1G_4$–$^3H_6$ (480 нм); $^3F_4$–$^3H_6$ (520–550 нм). Первый максимум люминесценции (425 нм) не является самым интенсивным и сильно сдвинут в область меньших длин волн относительно изученного ранее $K_2Y_{(1-x)}Tm_x(PO_4)(MoO_4)$, в спектре которого наблюдается лишь один явно выраженный максимум при 450 нм. Таким образом, можно констатировать, что различное анионное окружение ионов туллия сильно влияет на его спектральные характеристики.

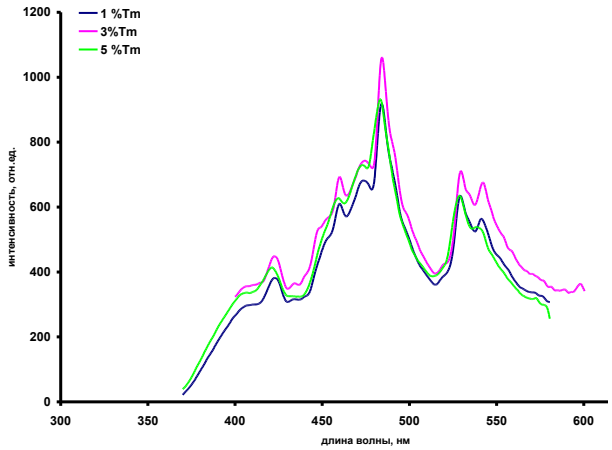


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов $Na_3La(PO_4)(VO_4)$ с различным содержанием туллия

В результате проведенного исследования было установлено образование непрерывного твердого раствора в системе $Na_3La(PO_4)_2$ — $Na_3La(VO_4)_2$. Температура обратимого фазового превращения (арканит-глазерит) возрастает с ростом доли фосфата в образце. Лимит концентрационного тушения люминесценции туллия в образце с 50 %-м содержанием фосфата и ванадата выявлен на 3 мол. % Tm^{3+}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 35 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Литература

1. Сложные фосфаты в системах Na_3PO_4 — $LnPO_4$ / Т. А. Сливко и др. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. С. 254.
2. Evolutions des phases $Na_3Ln(XO_4)_2$ (X = P, As, V) avec la pression / C. Parent et al. // Rev. chim. miner. 1979. Vol. 16. P. 548.
3. Optical investigation on $Na_3RE(PO_4)_2$ (RE = La, Gd, Eu) / M. Kloss et al. // J. Lumin. 1997. Vol. 72–74. P. 684–686.
4. Vlasse M., Salmon R., Parent C. Crystal structure of sodium lanthanum orthovanadate, $Na_3La(VO_4)_2$ // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1440–1444.
5. Двойные арсенаты скандия, иттрия и редкоземельных элементов с калием / В. Б. Калинин и др. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 943–945.
6. Мельников П. П., Комисарова Л. Н. Двойные фосфаты, арсенаты и ванадаты редкоземельных элементов, скандия и иттрия с щелочными металлами // ДАН СССР. 1981. Т. 256 С. 878–881.
7. О двойных ванадатах иттрия, скандия и некоторых РЗЭ / Л. Н. Комиссарова и др. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25, № 10. С. 2669–2672.

8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A, Fund. Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 751.
9. Лазоряк Б. И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 307.
10. Efremov V. A., Melnikov P. P., Komissarova L. N. Sur de nouveaux composes de type glaserite // Rev. Chim. Miner. 1985. Vol. 22. P. 666.
11. Комисарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 707–740.
12. Фазовые соотношения в системах $K_3Ln(PO_4)_2$ — $K_3Ln(VO_4)_2$ (Ln = La, Gd) / А. Н. Кириченко и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35, № 7. С. 877–881.
13. Комиссарова Л. Н., Рюмин М. А., Пухкая В. В. Синтез и исследование свойств твердых растворов $K_2Y_{1-x}Tb(Tm)_x(MoO_4)(PO_4)$ и $K_2Y_{1-x}Tm_x(MoO_4)(PO_4)_{0,95}(VO_4)_{0,05}$ // Известия Академии наук, серия химическая. 2012. № 3. С. 656–659.

Сведения об авторах

Рюмин Михаил Александрович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С .Курнакова РАН, г. Москва, Россия
Ryumin@igic.ras.ru
Никифорова Галина Евгеньевна
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
Gen@igic.ras.ru
Хорошилов Андрей Владимирович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
sta-k9@yandex.ru
Гавричев Константин Сергеевич
доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия,
Gavrich@igic.ras.ru

Ryumin Mikhail Alexandrovich
PhD (Chemistry), Kurnakov Institute of General And Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia
Ryumin@igic.ras.ru
Nikiforova Galina Evgen”evna
Kurnakov Institute of General And Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia
Gen@igic.ras.ru
Khoroshilov Andrey Vladimirovich
PhD (Chemistry), Kurnakov Institute of General And Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia
sta-k9@yandex.ru
Gavrichev Konstantin Sergeevich
Dr. Sc. (Engineering), Kurnakov Institute of General And Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia
Gavrich@igic.ras.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.729-733
УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА БОРА

М. О. Сенина, Д. О. Лемешев, М. С. Педченко, Н. А. Попова, Е. С. Лукин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

Рассматривается получение прекурсора керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) методом термического синтеза, а также изучение влияния добавки оксида бора на спекание керамики из АМШ и свойства получаемых изделий.

Ключевые слова:

прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиальная шпинель, синтез шпинели, вакуумное спекание.

CERAMICS BASED ON ALUMINUM MAGNESIUM SPINEL WITH BORON OXIDE ADDITIVE

M. O. Senina, D. O. Lemeshev, M. S. Pedchenko, N. A. Popova, E. S. Lukin

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

The article deals with the preparation of a ceramics precursor on the basis of aluminum magnesium spinel (AMSh) by the method of thermal synthesis, as well as the study of effect of boron oxide addition on sintering of AMSh ceramics and on the properties of the products obtained.

Keywords:

transparent ceramics, optical ceramics, aluminum magnesium spinel, spinel synthesis, vacuum sintering.

Керамика на основе алюмомагниевой шпинели находит широкое применение в металлургии, радиотехнике, химическом производстве, системе защиты и бронирования и рассматривается как перспективная в ядерной энергетике, поэтому изучение свойств и методов получения прозрачной оптической керамики из данного вида шпинели является очень актуальной темой для исследования [1].

Сейчас большое количество внимания уделяется развитию прозрачной керамики, так как она находит широкое применение во многих областях. В связи с этим, достигнутые успехи в керамической технологии тесно связаны с развитием технологии высокодисперсных порошков и теории спекания, знание которых помогает решить многие сложные задачи, связанные с созданием новых материалов.

Прозрачная керамика из алюмомагниевой шпинели используется как инертная матрица в ядерном топливе, матрица в мишенях для превращения актиноидов, а также для иммобилизации радиоактивных отходов. Находит распространение как элемент оптики космических телескопов, защитных обтекателей, колпаков и окон для ракет, выводных окон УФ- и ИК-лазерных устройств, прозрачная броня и т. д. [1, 2].

Наличие пор, даже 3 %, делает керамику непрозрачной из-за низкого коэффициента преломления газовой фазы, находящейся в закрытых порах, для выведения которой применяют добавки, образующие твердый раствор с основной фазой. Полученный материал должен иметь пористость, сведенную к минимальному значению и плотность [2].

Достичь высокоплотного состояния керамики, являющего необходимым при создании прозрачного материала, можно лишь путём ограничения процесса рекристаллизации, замедлением его настолько, чтобы обеспечить удаление пор до начала этого процесса. Этого удаётся добиться только при введении добавок, которые также называют уплотняющими [3].

Одним из наиболее эффективных методов, позволяющим снизить температуру и продолжительность спекания и получить плотную керамику, является введение спекающей добавки B_2O_3.

Данное исследование направлено на получение прекурсора керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели и изучение влияния добавки оксида бора на свойства получаемых изделий.

Исходным сырьем для получения порошка АМШ являлись гидроксид алюминия марки «Ч» и гидрокарбонат магния марки «Ч». Соотношение оксида алюминия к оксиду магния 50 : 50 мол. %. Смесь в заданном соотношении прокаливали в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С в течение 1 ч. Добавку оксида бора вводили сухим способом в планетарной мельнице. Заготовки изготавливали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг проводился в два этапа. На первом — удаление ВТС из заготовки, которое проводили при 600 °С. На втором — обжиг в вакууме при температуре 1650 °С для достижения высокоплотного состояния керамики.

Для определения температур обжига проводили дифференциально-термический анализ полученной смеси. Данные ДТА показаны на рис. 1.

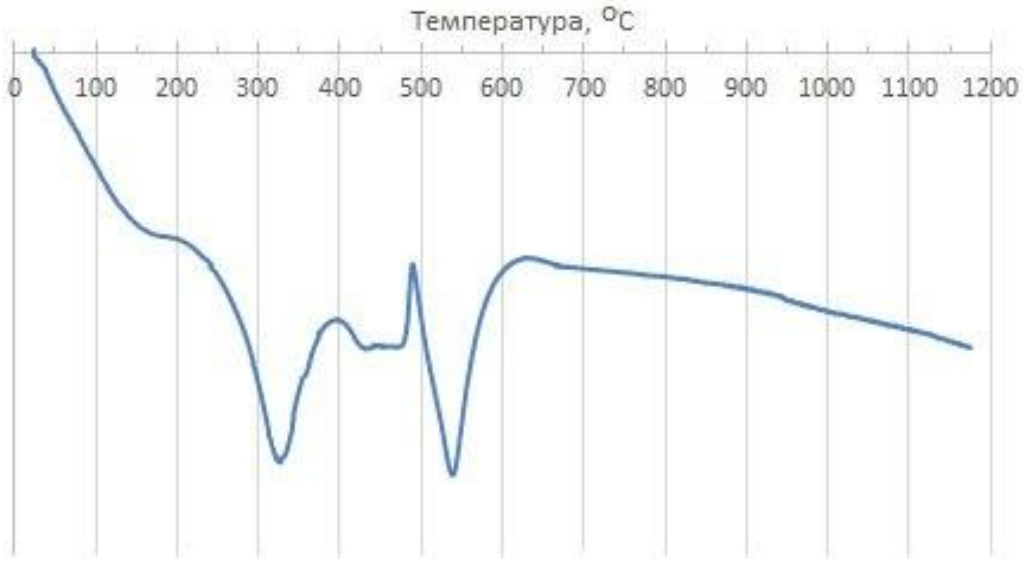


Рис. 1. Результат дифференцально-термического анализа смеси карбоната магния с глинозёмом

По данным дифференциально-термического анализа синтез алюмомагнезиальной шпинели начинается при 320 °С и заканчивается при 700 °С. Для более полного прохождения образования фазы шпинели, а также для совершенствования структуры полученную смесь прокаливали в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С.

Микроструктура порошка исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, *а–в*).

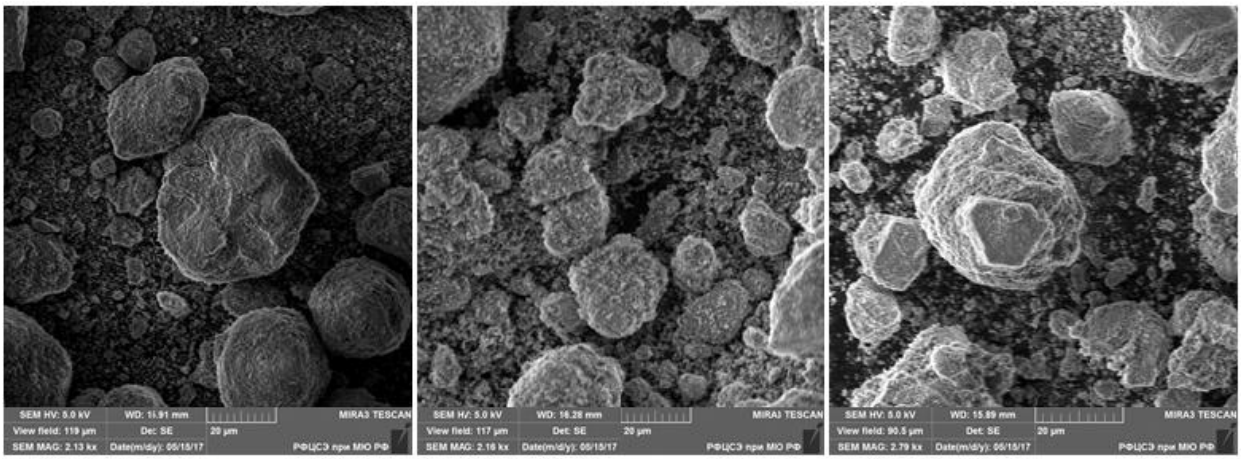


Рис. 2. Фотографии микроструктуры порошков АМШ, полученных:
а — при 1000 °С; *б* — 1100 °С; *в* — 1200 °С

Согласно данным анализа, алюмомагнезиальная шпинель представлена полифракционным порошком. Имеется большое количество агломератов сферической формы размером 30–60 мкм. Кроме того, в порошке присутствуют частицы пластинчатой формы больших размеров 10–20 мкм. Выявлено также, что температура синтеза не оказывает значительного влияния на структуру порошка.

После обжига у образцов определили открытую пористость и среднюю плотность методом гидростатического взвешивания. Результаты приведены на рис. 3 и 4.

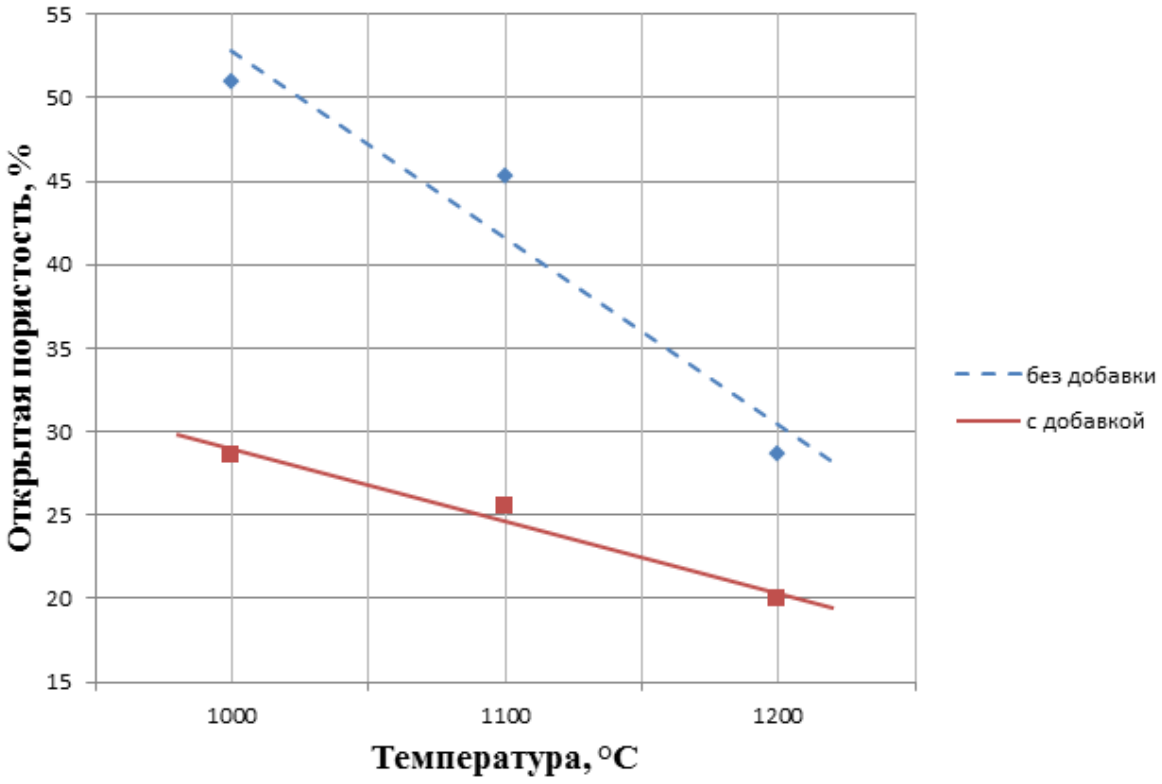


Рис. 3. Влияние температуры синтеза АМШ и добавки на открытую пористость образцов

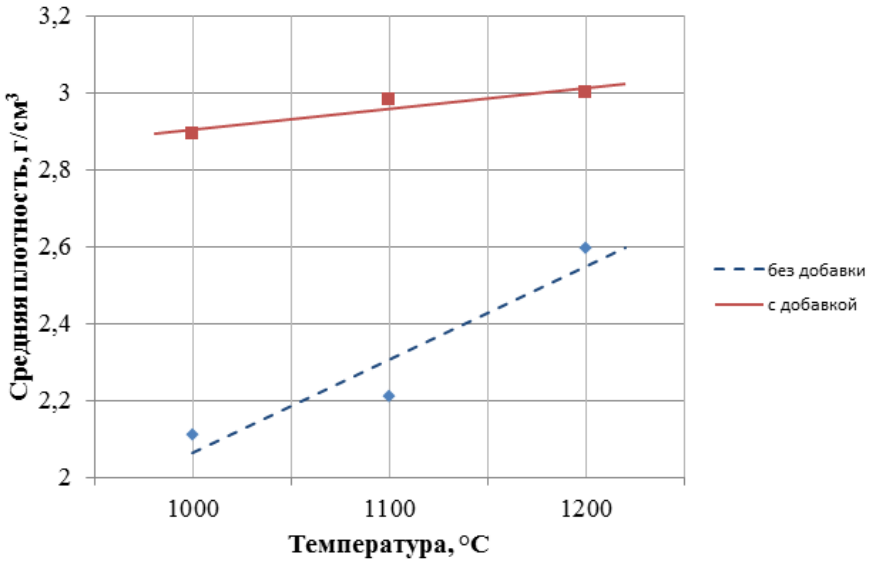


Рис. 4. Влияние температуры синтеза АМШ и добавки на открытую пористость образцов

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что при введении добавки в образцы с ростом температуры синтеза порошка алюмомагнезиальной шпинели открытая пористость приобретает достаточно низкие показатели, а средняя плотность — высокие по сравнению с образцами, в которых отсутствует спекающая добавка.

Это объясняется тем, что спекающая добавка действует сначала по механизму жидкофазного спекания, а потом испаряется при температуре 450 °С. При этом частицы располагаются вплотную друг к другу, и после испарения добавки спекание проходит по твёрдофазовому механизму.

Метод термического синтеза является перспективным для получения порошков АМШ с малыми экономическими затратами. Полученные таким образом порошки обладают полифракционным составом, состоят из агломератов сферической формы размером до 50 мкм. Согласно литературным данным, данная структура позволяет получать керамику с высокими оптическими свойствами. Введение добавки B_2O_3 в шпинель способствует образованию более плотных образцов с низким содержанием открытых пор в структуре. С увеличением температуры синтеза средняя плотность растёт, а открытая пористость уменьшается. Однако следует отметить, что целесообразным является увеличение концентрации данной добавки.

Литература

1. Ледовская Е. Г. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 1. С. 160–162.
2. Хасанов О. Л., Бикбаева З. Г. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов. Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2009. С. 41.
3. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов для многокомпонентной оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 2–10.

Сведения об авторах

Сенина Марина Олеговна
аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
snnmarina@rambler.ru
Лемешев Дмитрий Олегович
кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
diolem@muctr.ru
Педченко Мария Сергеевна
студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
pesenkatalor@gmail.com
Попова Нелля Александровна
старший преподаватель, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Nik-bakuga@mail.ru
Лукин Евгений Степанович
доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
lukin.1938@mail.ru

Senina Marina Olegovna
Post-Graduate Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
snnmarina@rambler.ru
Lemeshev Dmitry Olegovich,
PhD (Engineering), Associate Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
diolem@muctr.ru
Pedchenko Maria Sergeevna
Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
pesenkatalor@gmail.com
Popova Nelya Alexandrovna
Senior Tutor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Nik-bakuga@mail.ru
Lukin Evgeny Stepanovich,
Dr. Sc. (Engineering), Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Russia lukin.1938@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.733-737
УДК 539.264 : 661.683 : 004.94

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Н. С. Скорикова, А. Д. Фофанов, Д. С. Крупянский

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследования металлосиликатных композитов методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и компьютерного моделирования. Установлено, что на микронном и субнанометровом уровне в исследуемых образцах присутствуют неоднородности в распределении ионов Na и металлов-модификаторов. Рассмотрены два пути описания структурно-неоднородного состояния композитов: в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов различной природы и путем моделирования методом молекулярной динамики в ионном приближении.

Ключевые слова:

жидкое стекло, рентгеноструктурный анализ, ближний порядок, моделирование атомной структуры.

DESIGN AND ANALYSIS OF METAL-SILICATE COMPOSITES STRUCTURE MODELS

N. S. Skorikova, A. D. Fofanov, D. S. Krupyanskiy

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The paper presents the results of the investigation of metallosilicate composites by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and computer simulation. It was found that inhomogeneities in the distribution of Na ions and modifier metals in the samples under study are present at the micron and subnanometric levels. Two ways of describing the composites structure-inhomogeneous state are considered: within the framework of a model of randomly disoriented ultrasmall crystallites having various composition and structure, and by molecular dynamics simulation in the ionic approximation.

***Keywords*:**

liquid glass, XRD, short-range order, atomic structure modeling.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка, синтез и получение в максимально короткие сроки исходных данных для промышленного производства важнейших химических продуктов и материалов с улучшенными потребительскими свойствами. При этом все большее внимание исследователей привлекают к себе композиты на основе жидкого стекла (ЖС). Высокий интерес обусловлен тем, что указанные материалы обладают широким спектром ценных свойств, экологической чистотой производства и применения, негорючестью и нетоксичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья [1, 2]. Свойства зависят от структурной организации, которая должна быть известна для прогнозирования поведения композитов в различных условиях, и самым экономичным способом получения информации об атомном строении является компьютерное моделирование. В случае кристаллов, обладающих трансляционной симметрией, структура однозначно определяется элементарной ячейкой. Однако материалы на

основе ЖС нередко представляют собой нанокомпозиты со сложной иерархически организованной структурой, являются многокомпонентными и структурно неоднородными [2, 3]. Анализ структурного состояния таких систем — сложная задача, и единого подхода к её решению в настоящее время не существует. В частности, по причине того что имеющиеся на данный момент методы компьютерного моделирования изначально развивались для изучения макроскопических сред, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, их использование для изучения структурно-неоднородных ультрадисперсных материалов в некоторых ситуациях может оказаться некорректным.

Целью данной работы было обобщение результатов экспериментального и теоретического исследования металлосиликатных нанокомпозитов, полученных по золь-гель технологии из систем на основе водного щелочно-силикатного раствора (ВРС). В качестве ВРС использовали стандартное промышленно выпускаемое жидкое стекло (ГОСТ 13078, силикатный модуль n = 2,9, плотность ρ = 1,45 г/см^3). Композиции ЖС — металл формировали из смесей, полученных при введении в раствор ЖС водного раствора модификатора, в роли которого использовали соли поливалентных металлов $MeSO_4$ и $MeCl_2$ (Me = Ni, Co, Fe и Cu). Полученные смеси отфильтровывали до постоянного значения pH фильтрата, дегидратировали на воздухе и сушили при 325–330 К, после чего диспергировали и просеивали. Кроме того, было проведено исследование серии образцов, в которых соли $CuCl_2$ или $CuSO_4$ вводили в ЖС, предварительно модифицированное органическим компонентом — олигомером эпоксидно-диановой смолы марки «ЭД–20» (ЭС, ГОСТ 10587). Для гомогенизации и интенсифицирования процесса физико-химического взаимодействия реагентов некоторые смеси с медью в ходе приготовления были подвержены СВЧ-обработке (частота ν = 2463 МГц). Время воздействия варьировалось от 1 до 20 мин.

Компьютерное моделирование желательно сопровождать сопоставлением с экспериментальными результатами. Для изучения атомной структуры наиболее перспективными представляются методы анализа дифракционных картин. Обобщая результаты предыдущих исследований [4–6], можно выделить следующие этапы расшифровки атомной структуры материалов в ультрадисперсном состоянии с неоднородностями по составу и структуре:

1. Проведение рентгенографических исследований.
2. Обработка дифракционных данных: качественный фазовый и полнопрофильный анализы поликристаллических составляющих; для аморфной составляющей композита — расчет с использованием метода Уоренна — Финбака [7–8] интегральных (усредненных по облучаемому объему) характеристик ближнего порядка (радиусы координационных сфер, их дисперсии и координационные числа). Анализ характеристик, помимо информации о средней структуре областей ближнего упорядочения, может также дать информацию об отклонениях от однородного состояния. Стоит добавить, что интерпретацию результатов рентгеноструктурного анализа желательно проводить при сопоставлении с параллельно полученными данными методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, ИК-спектроскопии и др. С целью получения дополнительных сведений о неоднородностях электронной плотности можно рекомендовать использование методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов.
3. Анализ структуры в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы. В основе метода, подробное описание которого можно найти в работах [4, 9], лежит модифицированная формула Дебая. На данном этапе можно описать неоднородности как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения, а на основании сравнительного анализа подобранных моделей для различных образцов можно сделать выводы о степени влияния способа получения или типа модификатора на структурно-неоднородное состояние композита.
4. Применение метода молекулярной динамики (МД) для поиска структурной модели путем самоорганизации. Необходимы вариации стартовых конфигураций: от полного беспорядка (распределение атомов по объему кластера может быть как равномерным, так и неравномерным) до кластеров, представляющих собой упаковку кристаллитов разных фаз. Последний вариант стартовой конфигурации пока не реализован авторами данной работы и рассматривается только в перспективе. Полученные в ходе МД-экспериментов кластеры будут представлять собой атомные системы с ближним порядком. Сравнительный анализ данных кластеров можно проводить различными способами, например, путем сопоставления численных параметров, характеризующих их структуру, рассчитанных с помощью методики, в основе которой лежит топология и теория графов [5, 6].

В сообщении будут представлены результаты исследований указанных выше образцов методами рентгенографии и компьютерного моделирования. Рентгенографирование композитов осуществлялось в геометриях на отражение и просвет на дифрактометрах «ДРОН–4» в интервале углов 2θ от 2 до 145 ° с шагом 0,1–0,5 ° и экспозицией 20 с. Использовались излучения CuK_α и MoK_α, монохроматизированные кристаллом пиролитического графита. Эксперимент для каждого образца проводился не менее 7 раз. Дифрактограммы образцов представляют собой типичные картины рассеяния рентгеновских лучей для аморфных и аморфно-кристаллических систем. Был проведен качественный фазовый анализ. Кроме того, с помощью метода Уоренна — Финбака из экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для аморфной составляющей образцов рассчитаны характеристики ближнего порядка: радиусы координационных сфер, их дисперсии и координационные числа. Анализ результатов показал, что поливалентный металл встраивается в силикатный или эпоксисиликатный каркас с образованием –O–Me–O–Si–-связей, а на субнанометровом уровне в образцах присутствуют концентрационные и структурные неоднородности (даже в образцах, дающих полностью «рентгеноаморфную» картину рассеяния (рис. 1)).

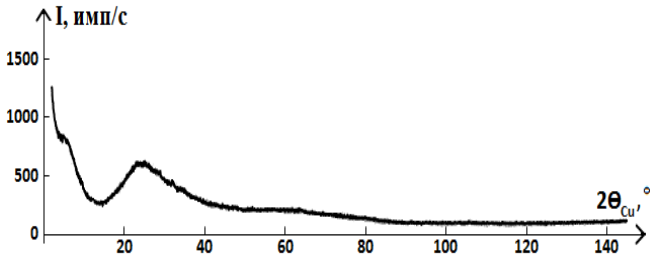


Рис. 1. Кривая распределения интенсивности рассеяния для системы ЖС — ЭС — $CuSO_4$ со временем СВЧ-обработки 2 мин

Кроме того, были проведены исследования образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (Hitachi SU 1510) с микрозондовой приставкой. Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что неоднородности в распределении ионов Na и металлов-модификаторов в изучаемых системах наблюдаются уже на микронном уровне. На рис. 2 можно наблюдать неоднородности в распределении Na и Cu в системе ЖС — ЭС — $CuSO_4$.

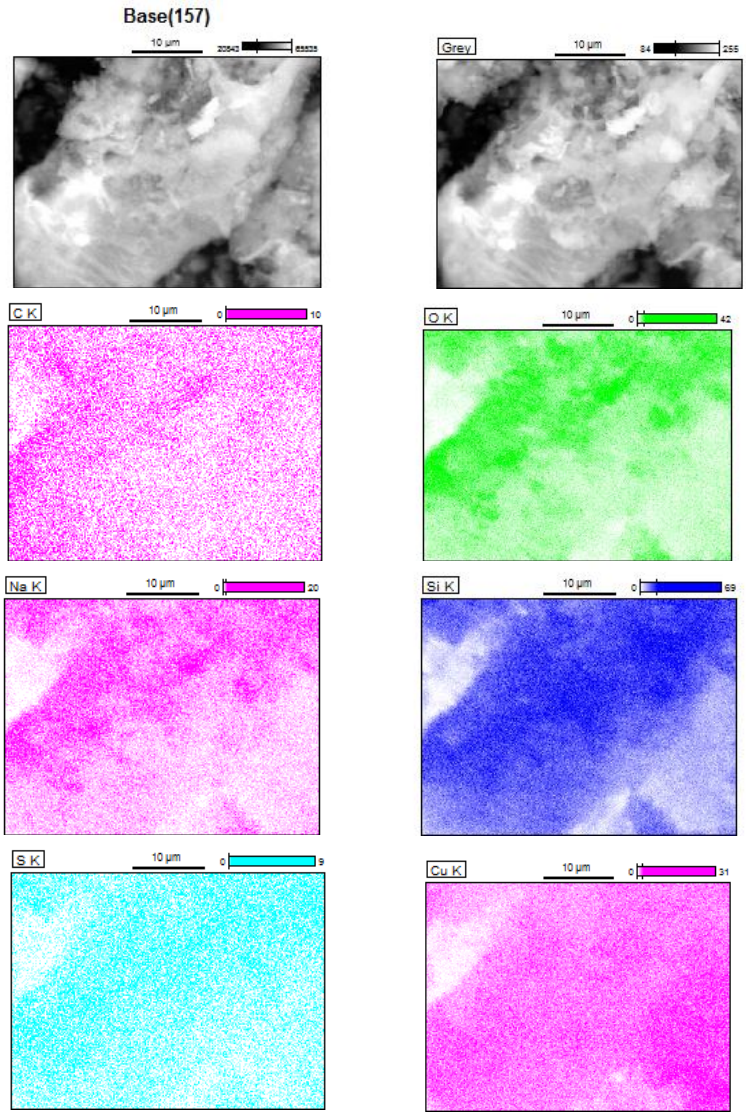


Рис. 2. Микроструктура образца ЖС — ЭС — $CuSO_4$ со временем СВЧ-обработки 2 мин и распределение по элементам

Удовлетворительно описать структурно неоднородное состояние исследуемых порошков в пределах первых координационных сфер можно в рамках модели «механической смеси» хаотически разориентированных кристаллитов различной природы. Отбор наиболее вероятных моделей осуществлялся на основании сравнения

полученных экспериментальных кривых рассеяния $I(S)$, S-взвешенных интерференционных функций $H(S)$ и функций радиального распределения плотности вероятности нахождения частиц на расстоянии r от атома, выбранного за начальный, $W(r)$. Так, например, для системы ЖС — ЭС — $CuSO_4$ на основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для различных модельных кластеров, с экспериментальной кривой было установлено, что модель «механической смеси» может состоять из кристаллитов состава: $Na_2Si_3O_7$, α-SiO_2, α-$Na_2Si_2O_5$, Na_2SO_4, $C_{21}O_4H_{22}$ и CuO.

Моделирование структуры ксерогелей методом молекулярной динамики осуществлялось в ионном приближении. Были рассмотрены только составы, модифицированные неорганическими реагентами. Для описания межатомных взаимодействий использовался потенциал в форме Борна — Хиггинза — Майера:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r} + A_{ij}\exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6},$$

где r, q_i и q_j — расстояние между ионами сортов i и j и их заряды; A_{ij}, ρ_{ij} и C_{ij} – коэффициенты, значения которых брались из литературных данных. Отрелаксированные в ходе МД-эксперимента кластеры атомов сравнивались между собой с использованием элементов теории графов по методике, описанной в работах [5, 6]. Также стоит отметить, что для детализации модели расположения атомов в области ближнего упорядочения анализировались картины рассеяния рентгеновских лучей сформированными кластерами на различных этапах МД-эксперимента. В докладе будут представлены результаты компьютерных экспериментов, при этом особое внимание будет уделено обсуждению инвариантов графов, чувствительных к наличию в кластерах неоднородностей химического состава. К примеру, для установления наличия корреляций между значениями топологических инвариантов графов и химическим составом кластеров проводились эксперименты следующего рода. Были построены три модели, каждая из которых представляла собой куб со стороной 45Å, в котором было размещено 2000 атомов Na, 1000 атомов Si и 3000 атомов O, что соответствовало составу $Na_2O{\cdot}SiO_2$. Стартовые конфигурации отличались друг от друга способом распределения катионов Na и Si по объёму кластера. В первом случае (модель *А*, рис. 3, *а*) объем куба был разделён на две части в соотношении 1 : 2. Во втором случае (модель *Б*, рис. 3, *б*) катионы различных сортов были распределены вдоль одного из направлений в соответствии с нормальным законом распределения с параметрами $\mu = 15$ и $\sigma^2 = 15$, при этом распределение катионов вдоль других направлений оставалось равномерным. В обеих моделях (*А* и *Б*) анионы кислорода располагались равномерно по всему объему куба. В третьем случае (модель *В*, рис. 3, *в*) атомы каждого сорта в кластере были распределены равномерно. Каждый модельный кластер был отрелаксирован методом МД в течение 500 тыс. временных шагов, т. е. до момента, когда среднее значение потенциальной энергии кластера практически не изменялось в течение длительного времени. Это означает, что конечные конфигурации, представленные на рис. 3, *г–е*, представляют собой системы в равновесном состоянии. Из анализа рисунка видно, что в ходе процесса релаксации распределение катионов различных сортов меняется. Однако, несмотря на существенные изменения в структуре рассматриваемых кластеров, произошедшие в ходе МД-эксперимента, концентрационные неоднородности, созданные в соответствующих стартовых конфигурациях, в общем сохраняются. Для детального анализа их структуры был произведён поиск координационных многогранников атомов Na и Si и построены графы G_A, $G_Б$ и G_B, описывающие системы этих многогранников в моделях *А*, *Б* и *В* соответственно. Кроме того, были проанализированы инварианты данных графов, такие как реберная плотность, модулярность разбиения Na–Si, средняя степень и доля вершин в максимальной компоненте подграфов $G_{Si–O}$ и $G_{Na–O}$.

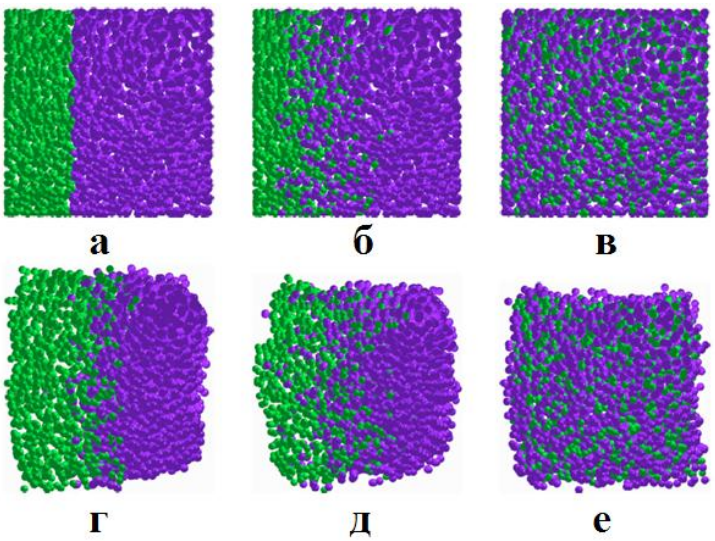


Рис. 3. Распределение катионов Si и Na в исходных кластерах и кластерах, релаксированных в течение 500 000 шагов МД-эксперимента, для модели *А* (*а* — исходная, *г* — конечная), модели *Б* (*б* — исходная, *д* — конечная) и модели *В* (*в* — исходная, *е* — конечная). Для наглядности атомы кислорода не показаны

Результаты анализа значений инвариантов, характеризующих связность графов G_A, $G_Б$ и G_B, показали, что в отличие от кремнекислородного каркаса, обладающего высокой степенью фрагментированности при однородном распределении катионов различных сортов по объёму модельного кластера, подсистема NaO во всех рассмотренных случаях остаётся почти полностью связной. Вместе с тем более низкая рёберная плотность графа G_B обуславливает наличие в кластере модели B протяжённых разветвлённых структур, образованных атомами Na и O. То есть в ходе процесса релаксации происходит группирование атомов Na, соединяющихся друг с другом через общие атомы O, образуя систему «каналов». Данный результат согласуется с моделью модифицированной непрерывной сетки, описанной в работе [10].

Аналогичные эксперименты были проведены и для систем с поливалентными металлами. Помимо стартовых конфигураций по типу описанных выше, были рассмотрены конфигурации в виде сферического кластера кремнеземного состава, окруженного шаровым слоем, содержащим ионы-модификаторы. Также рассматривались различные варианты упаковки такого рода сферических частиц. Была изучена возможность использования разбиений графов на сообщества вершин для исследования надатомной структуры указанных кластеров. Показано, что анализ структуры сообществ вершин построенных графов позволяет выявить в структуре соответствующих объектов однородные области (кристаллиты, флуктуации концентрации и химического состава), а также количественно описать их взаимное расположение.

Исследование образцов стало возможным в результате совместной работы с Е. Ф. Кудиной (д. т. н., доцент, в. н. с., Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси), которой авторы выражают глубокую признательность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00137 мол_а, а также в рамках реализации Программы развития опорного университета ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» на период 2017–2021 годов.

Литература

1. Фиговский О. Л., Кудрявцев П. Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокомпозиционных материалов // Инженерный вестник Дона. 2014. № 2 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448 (дата обращения: 15.01.2018).
2. Кудина Е. Ф. Получение и свойства дисперсных гибридных материалов на основе силикатной матрицы // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, №. 1. С. 175–185.
3. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов и др. СПб.: Элмор, 2008. 255 с.
4. Скорикова Н. С. Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла: автореф. Петрозаводск, 2015. 23 с.
5. Скорикова Н. С., Крупянский Д. С., Фофанов А. Д. Сообщества вершин в графовых моделях атомных нанокластеров // Естественные и технические науки. 2017. № 12 (114). С. 255–262.
6. Крупянский Д. С., Фофанов А. Д. Алгоритм поиска точечных подмножеств и его применение для анализа атомной структуры модельных кластеров // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. «Математическое моделирование и программирование». 2014. Т. 7, № 2. С. 46–54.
7. Warren B. E. X-ray diffraction. N. Y.: Mass, 1969. 563 p.
8. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск: ПГУ, 1987. 85 с.
9. Рентгенографическое исследование структурного состояния образцов диопсида после длительного помола / Д. В. Лобов и др. // Электронный журнал «Исследовано в России». 2005. № 8. С. 889–907.
10. Greaves G. N., Sen S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids // Advances in Physics. 2007. Vol. 56, I. 1. P. 1–166.

Сведения об авторах

Скорикова Ниёле Станиславовна
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
skorikova.niele@mail.ru
Фофанов Анатолий Дмитриевич
доктор физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет», г. Петрозаводск, Россия
afofanov@psu.karelia.ru
Крупянский Дмитрий Сергеевич
кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет», г. Петрозаводск, Россия
krupjanski@rambler.ru

Skorikova Niele Stanislavovna
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
korikova.niele@mail.ru
Fofanov Anatolii Dmitrievich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
afofanov@psu.karelia.ru
Krupyanskiy Dmitrii Sergeevich
PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
krupjanski@rambler.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.738-743
УДК 546.65 : 541.8 : 541.16

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, М. А. Медков

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация

Показана перспективность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом политанталатов европия и тербия MTa_xO_y, где M — Eu и Tb, x — 7, y — 19; x — 5, y — 14; x — 3, y — 9, а также полиниобатов европия $EuNb_3O_9$ и $EuNb_5O_{14}$. По спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К оценены люминесцентные свойства синтезированных соединений. Установлена зависимость люминесцентных характеристик исследуемых политанталатов и полиниобатов редкоземельных элементов от температуры и времени пиролиза прекурсоров.

Ключевые слова:

низкотемпературный пиролиз, полиниобаты и политанталаты РЗЭ, люминесцентные свойства.

NANOCOMPOSITES BASED ON NIOBIUM, TANTALUM AND RARE-EARTH ELEMENTS: LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS AND PROPERTIES

N. I. Steblevskaya, M. V. Belobeletskaya, M. A. Medkov

Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

Abstract

Perspective to synthesize europium and terbium polytantalates MTa_xO_y, where M — Eu and Td, x —7, y —19; x — 3, y — 9 as well as europium polyniobates $EuNb_3O_9$ and $EuNb_5O_{14}$ by the low-temperature extraction-pyrolytic method has been shown. The luminescent properties of the compounds were estimated according to the excitation and luminescence spectra at 300 K. The dependence of the luminescent features of the rare-earth polytantalates and polyniobates on the temperature and duration of pyrolysis of their precursors, was established.

Key words:

low-temperature pyrolysis, rare-earth polyniobates and tantalates, luminescent properties.

Перспективность использования функциональных материалов на основе оксидов РЗЭ и смешанных оксидов РЗЭ, железа, марганца, висмута, кремния, циркония, ниобия, тантала и других металлов в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике обусловлена разнообразием их свойств. В частности, танталаты и ниобаты РЗЭ и твердые растворы на их основе широко используются в качестве рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, покрытий рентгеновских экранов, оптоматериалов, материалов для электроники [1–3].

При этом прослеживается [2, 3] зависимость и широкое варьирование гранулометрии и физических свойств функциональных материалов от условий их получения. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, свойства, структуру, размеры частиц, а также yf технологичность процесса его получения.

Методы синтеза танталатов и ниобатов РЗЭ, нашедшие широкое применение в технологии получения конкретных материалов [2, 4], относятся к методам твердофазного синтеза и сводятся, по существу, к одной основной схеме, заключающейся в тщательном смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксидов тантала или ниобия и РЗЭ и прокаливании при температуре 1200–1400 °С в течение 7–100 ч. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров или перемешивание их с плавнем, предварительное соосаждение исходных соединений аммиаком, механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т. п. [4, 5]. Недостатками твердофазного синтеза являются высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров, что приводит к образованию продуктов, требующих дополнительного размельчения. Некоторые используемые для получения ниобатов и танталатов РЗЭ методики позволяют получать материалы с высокой фазовой однородностью, но при этом многоступенчаты и поэтому отличаются большой длительностью. Краткие сведения о получении метатанталата и гептатанталата европия состава $EuTa_3O_9$ и $EuTa_7O_{19}$ золь-гель методом приводятся в работе [5].

Настоящая статья посвящена изучению возможности получения полиниобатов и политанталатов европия и тербия при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов на базе экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами, а также исследованию их люминесцентных свойств.

Для получения насыщенных растворов РЗЭ с целью дальнейшего использования их для синтеза функциональных материалов низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом успешно может использоваться экстракция металлов нейтральными, анионообменными и хелатообразующими экстрагентами из водных растворов [6, 7]. В данной работе экстракцию тербия или европия для получения органических прекурсоров проводили смешанными растворами 1,95 моль/л ацетилацетона и 0,0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Концентрация Eu^{3+} или Tb^{3+} в водных фазах составляла $8{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л. Необходимое для получения насыщенных редкоземельными элементами органических фаз значение pH водной фазы, равное 7,5, создавали добавлением водного раствора аммиака. Значение pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра "Radelkis OP-211/1".

Исходный водный раствор 0,0027 моль/л тантала или ниобия готовили сплавлением 0,2 г Ta_2O_5 или 0,2 г Nb_2O_5 с 10 г $K_2S_2O_7$ в кварцевом тигле с постепенным подъемом температуры до 700 ºС. Сплав выщелачивали раствором 50 г/л оксалата аммония. Значение pH исходных водных растворов ниобия или тантала составляло при таком способе их получения 3–4. Концентрацию ниобия и тантала в водных растворах определяли на рентгенофлюоресцентном спектрометре с полным внешним отражением "TXRF–8030C" (FEI Company, Германия). Для получения насыщенных по ниобию или танталу экстрактов в качестве экстрагента использовали бензольный раствор сульфата триалкилбензиламмония. Водные растворы с танталом или ниобием и органическую фазу в отношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе "SK–30" (Корея). Насыщенные растворы тантала или ниобия 0,0098 моль/л были получены после двукратной экстракции металлов из свежих водных фаз одним и тем же объемом экстрагента. Состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенофлюоресцентным методами анализа. Насыщенные экстракты европия и тербия в бензоле смешивали в необходимых соотношениях с экстрактом тантала или ниобия с образованием гомогенного раствора. Полученную таким образом смешанную органическую фазу с определенным соотношением металлов упаривали при 60–80 ºС и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи. Время пиролиза варьировалось от одного до четырех часов.

Рентгенограммы образцов после пиролиза регистрировали на дифрактометре «ДРОН–2,0» в CuK_α-излучении. АСМ-изображения полученных порошков исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения "Hitachi S 5500" и атомно-силового микроскопа производства ЗАО "NT–MDT" (г. Зеленоград). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре "Shimadzu RF–5000".

Ранее нами [6, 8] показана перспективность получения ряда функциональных материалов на основе европия и тербия низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Этот метод также успешно использован для введения в композиционный материал модифицирующих добавок [9], которые легко вводятся в любых стехиометрических отношениях на стадии смешения органических фаз. В качестве прекурсора и в том и другом случаях использовали пасту, полученную из насыщенных экстрактов после удаления растворителя и содержащую соответствующие стехиометрические количества основных металлов. Готовые продукты, полученные низкотемпературным пиролизом таких прекурсоров отличаются большей степенью однородности, при этом на их получение требуется меньше энергозатрат за счет снижения длительности и температуры процесса по сравнению с известными методами, например твердофазного синтеза.

Политанталаты разного состава $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$, в соответствии с данными рентгенофазового анализа, синтезированы из прекурсоров, соотношение Eu и Ta в которых составляло соответственно 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 7. Полиниобаты $EuNb_3O_9$ и $EuNb_5O_{14}$ получены при пиролизе прекурсоров при соотношении Eu : Nb = 1 : 3 или 1 : 5. Для примера на рис. 1 приведена микрофотография образца политанталата $EuTa_7O_{19}$.

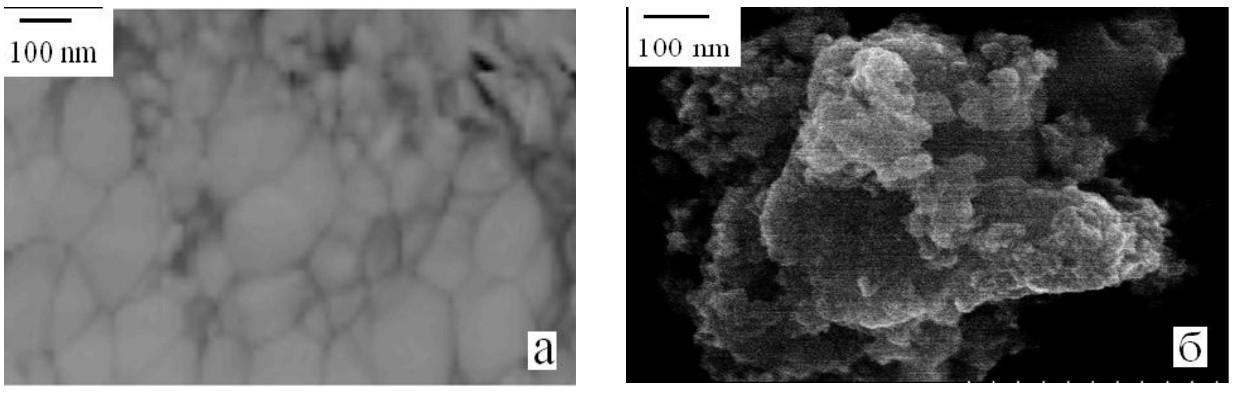


Рис. 1. Микрофотография образца $EuTa_7O_{19}$

Размеры частиц в образцах политанталатов и полиниобатов после диспергирования в этиловом спирте (рис 1, *а*) по данным АСМ составляют 80–100 нм.

Люминесцентные характеристики полиниобатов европия и политанталатов европия и тербия оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К. В спектрах возбуждения люминесценции полиниобатов (рис. 2) и политанталатов европия разного состава наблюдаются узкие полосы в области ≈ 395 нм, соответствующие внутриконфигурационным *f*–*f*-переходам иона Eu^{3+} [10]. (рис. 2) Интенсивная полоса в спектрах возбуждения люминесценции с максимумом при 250 нм обусловлена переносом заряда с иона O^{2-} на ион Eu^{3+} [9, 10].

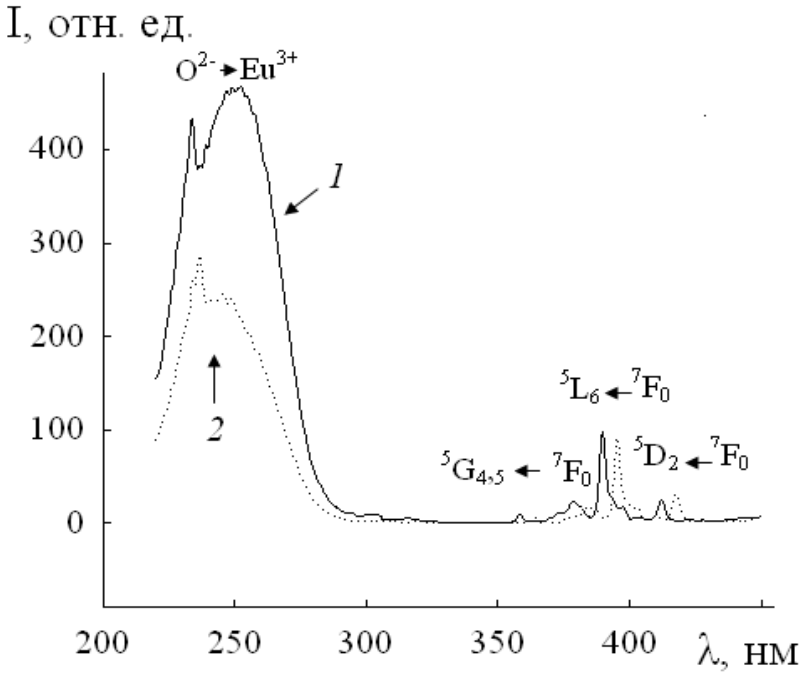


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции λ_{em} = 615 нм полиниобатов европия $EuNb_3O_9$ (*1*) и $EuNb_5O_{14}$ (*2*), полученных при температуре пиролиза 900 °С, 300 К

Синтезированные люминофоры на основе европия в области 550–700 нм показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{max} \approx 620$ нм (рис. 3, 4)

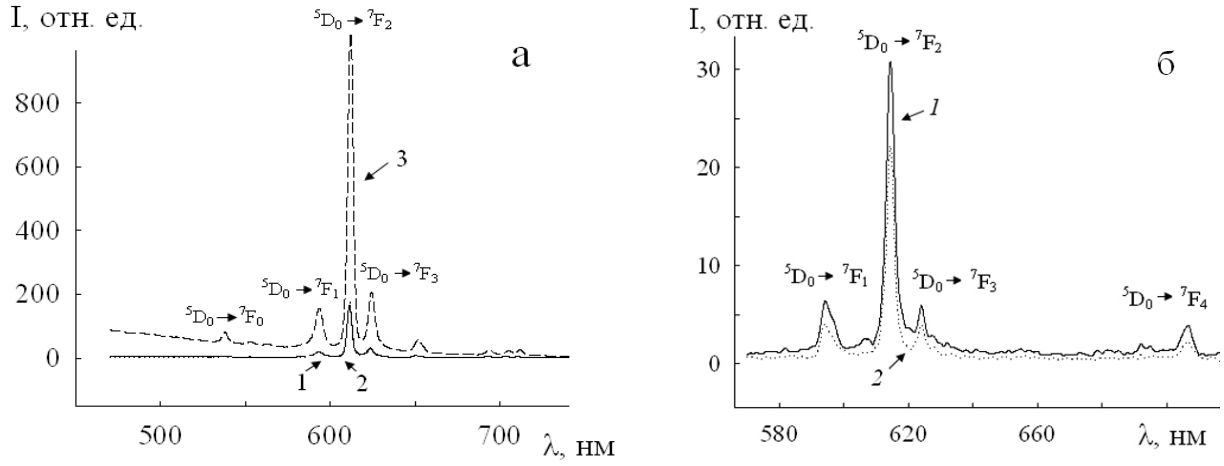


Рис. 3. Спектры люминесценции $EuTa_3O_9$ (*1*), $EuTa_5O_{14}$ (*2*) и $EuTa_7O_{19}$ (*3*), λ_{ex} = 402 нм (*а*) и $EuNb_3O_9$ (*1*) и $EuNb_5O_{14}$ (*2*), λ_{ex} = 395 нм (*б*), полученных при температуре пиролиза 900 °С, 300 К

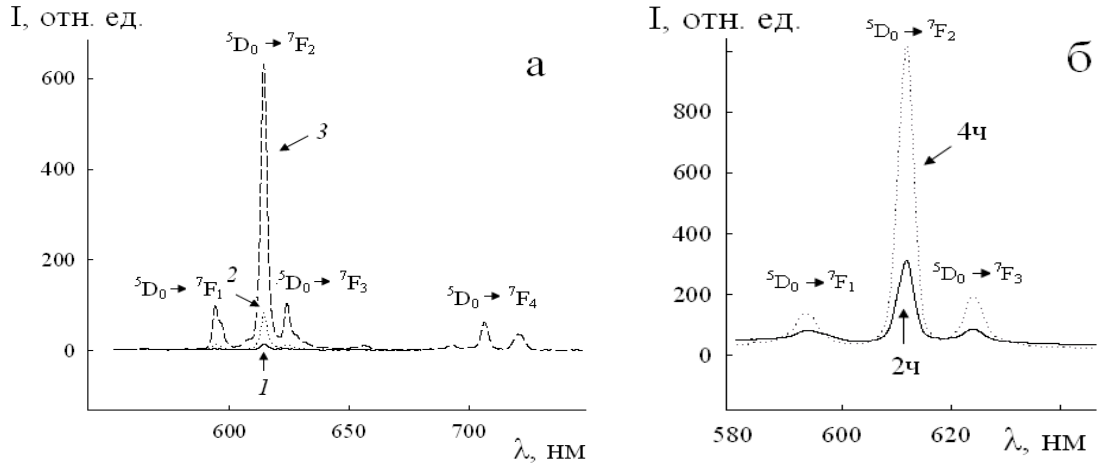


Рис. 4. Спектры люминесценции:
а — $EuNb_3O_9$ λ_{ex} = 238 нм, полученного при температуре пиролиза: *1* — 600 °С, *2* — 700 °С, *3* — 900 °С;
б — $EuTa_7O_{19}$ λ_{ex} = 402 нм, полученного при температуре 900 °С, в зависимости от времени пиролиза; 300 К

Для выбора наиболее оптимальных температуры и времени синтеза каждого из люминофоров с эффективными функциональными свойствами было изучено влияние указанных параметров синтеза образцов на одну из основных характеристик — интенсивность люминесценции. Спектры люминесценции образцов регистрировали в идентичных условиях. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции люминофоров. Для всех синтезированных политанталатов европия она составляла 402 нм, а спектры люминесценции полиниобатов европия $EuNb_3O_9$ и $EuNb_5O_{14}$ регистрировали как при λ_{ex} = 238 нм, так и λ_{ex} =395 нм. Сравнение интенсивности люминесценции люминофоров на основе европия проводили по полосе в спектрах люминесценции с максимумом ≈ 620 нм, соответствующей переходу $^5D_0$ — $^7F_2$ иона Eu^{3+}.

Экспериментально установлено, что увеличение температуры пиролиза прекурсоров с 2 до 4 ч приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции люминофоров, после чего интенсивность люминесценции остается постоянной. При меньшем, чем два часа, времени пиролиза прекурсоров не удается получить интенсивно люминесцирующих образцов люминофоров. На рисунке 4, *б* приведены спектры люминесценции образца $EuTa_7O_{19}$, полученного в результате пиролиза прекурсорв в течение разного времени. Как видно из рис. 3, увеличение времени пиролиза с 2 до 4 ч приводит к росту интенсивности люминесценции $EuTa_7O_{19}$ примерно в три раза, после чего интенсивность люминесценции остается постоянной. При меньшем, чем два часа, времени пиролиза не удается получить интенсивно люминесцирующих образцов политанталатов как европия, так и тербия. Такая же зависимость интенсивности люминесценции от времени пиролиза прекурсоров наблюдается и для полиниобатов европия.

Для всех полиниобатов и политанталатов европия $EuNb_3O_9$, $EuNb_5O_{14}$, $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$ регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция (рис. 3) в области $^5D_0$ — ^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4) переходов. Единичная линия, соответствующая переходу $^5D_0$ — $^7F_0$ уровня указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует об образовании индивидуальных соединений европия. Распределение энергии излучения по переходам $^5D_0$ — $^7F_{0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4}$ в спектрах люминесценции исследуемых соединений, в частности наличие интенсивной полосы $^5D_0$ — $^7F_2$-перехода в области ≈ 620 нм (рис. 3), также характерно для иона Eu^{3+} в индивидуальных неорганических и органических соединениях [10]. Из двух полученных при одинаковой температуре пиролиза соединений наибольшей интенсивностью обладает ниобат $EuNb_3O_9$ и танталат $EuTa_7O_{19}$. При этом в спектрах люминесценции соединений разного состава $EuNb_3O_9$, $EuNb_5O_{14}$, $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$ наблюдаются некоторые различия как в характере расщепления полос, так и в перераспределении интенсивностей полос по переходам $^5D_0$ — ^7F_j. Следует отметить, что при возбуждении в полосе переноса заряда — полоса $^5D_0$ — $^7F_2$ иона Eu^{3+} — происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции полиниобатов и политанталатов европия.

Следует отметить, что для каждого из соединений $EuNb_3O_9$, $EuNb_5O_{14}$, $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$ состав в изучаемом интервале температур пиролиза от 600 до 900 °С оставался неизменным в соответствии с данными рентгенофазового анализа. Как видно на примере полиниобата $EuNb_3O_9$ (рис.4, *а*), характер спектров люминесценции всех соединений, полученных в интервале температур от 600 до 900 °С при одной и той же длине волны возбуждения, существенно не меняется. Спектры люминесценции образцов любого из люминофоров одного и того же состава, полученных при температурах 600, 700, 800 и 900 °С идентичны по положению полос переходов $^5D_0$ — ^7F_j где j = 0, 1, 2, 3. Следовательно, уже при температуре 600 °С образуются индивидуальные полиниобаты или политанталаты европия. Постепенное увеличение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции образцов люминофоров европия. Интенсивность

люминесценции образцов, полученных при температуре 900 °С, значительно выше (рис.3, *а*), чем образцов, полученных при более низких температурах. Так, интенсивность полосы с максимумом ≈ 620 нм, соответствующей переходу $^5D_0$ — $^7F_2$ иона Eu^{3+} в политанталате $EuTa_7O_{19}$, возрастает более чем в 20 раз. Литературные данные и проведенные ранее исследования позволяют объяснить уменьшение интенсивности люминесценции образцов, полученных при более низких температурах, образованием наносоединений с частицами минимального размера [9].

В спектрах возбуждения люминесценции политанталатов тербия наблюдаются полосы, соответствующие внутриконфигурационным переходам иона Tb^{3+} [9]. На рис. 5 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции политанталата тербия $TbTa_7O_{19}$ Выбор длины волны возбуждения люминесценции политанталатов тербия осуществляли, как и для европия, по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции. Для всех синтезированных политанталатов тербия она составляла λ_{max} = 378 нм (рис. 5, *а*). Политанталаты тербия проявляют интенсивную люминесценцию зеленого цвета в области 500–600 нм, максимум которой приходится на переход $^5D_0$ — $^7F_5$ с λ_{max} ≈ 550 нм. Для политанталата $TbTa_7O_{19}$ (рис. 5, *б*), как и для политанталата $EuTa_7O_{19}$ (рис. 3, *а*), повышение температуры пиролиза с 600 до 900 °С приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции.

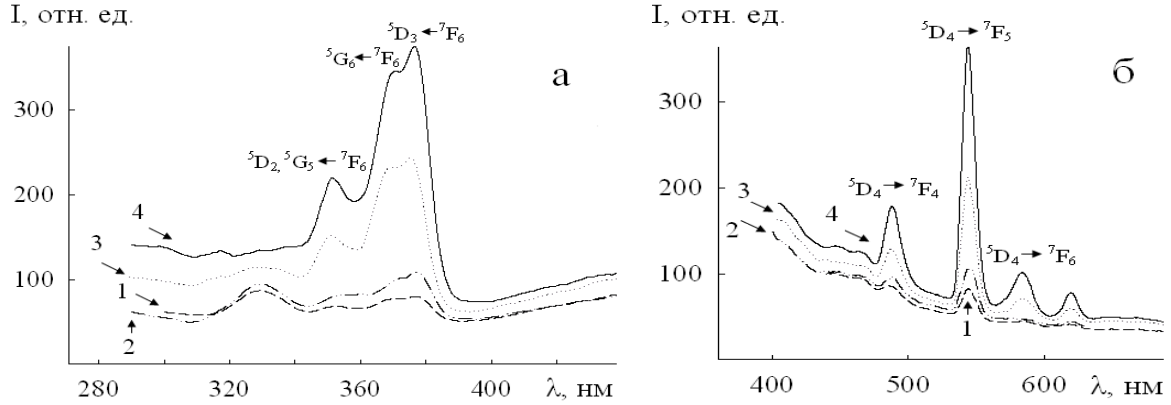


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции λ_{em} = 545 нм (*а*) и люминесценции λ_{ex} = 378 нм (*б*) $TbTa_7O_{19}$, полученного при температуре пиролиза:
1 — 600 °С; *2*— 700 °С; *3* — 800 °С; *4* — 900 °С; 300 К

Таким образом, на основании изучения зависимости параметров люминесценции полиниобатов европия и политанталатов европия и тербия разного состава от времени и температуры пиролиза прекурсоров установлены оптимальные условия их получения. Проведенные исследования позволили разработать эффективные методики низкотемпературного экстракционно-пиролитического синтеза люминофоров на основе европия и тербия красного и зеленого света. Предлагаемый метод может быть более предпочтительным за счет снижения длительности и температуры процесса по сравнению с известными методами, например твердофазного синтеза.

Литература

1. Молчанов В. В., Зуев М. Г., Богданов С. В. Механохимический синтез танталатов редкоземельных металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 185–189.
2. Перспективная технология металлических и оксидных наноматериалов на основе редких элементов / П. А. Щеглов и др. // Нано- и микросистем. техника. 2006. № 11. С. 15–18.
3. Nikishina E. E., Lebedeva E. N., Drobot D. V. Niobium- and tantalum-containing oxide materials: synthesis, properties, and application // Inorg. Mat. 2012. Vol. 48. P. 1243–1260.
4. Высокотемпературное разупорядочение структуры ниобатов R_3NbO_7 / С. А. Ковязина и др. // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, № 6. С. 1057–1062.
5. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения / К. А. Смирнова и др. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10, № 1. С. 76–82.
6. Стеблевская Н. И., Медков М. А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Российские нанотехнологии. 2010. № 1/2. С. 33–38.
7. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288с.
8. Стеблевская Н. И., Медков М. А Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокомпозитов. Palmarium Academic Publishing., 2012, 371 с.
9. Studies concerning the properties of some europium activated phoshors based on yttrium tantalate / E.-J. Popovici al. // Phys. Procedia. 2009. № 2. P. 185–190.
10. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.

Сведения об авторах

Стеблевская Надежда Ивановна
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
steblevskaya@ich.dvo.ru
Белобелецкая Маргарита Витальевна
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
rita@ich.dvo.ru
Медков Михаил Азарьевич
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru

Steblevskaya Nadezhda Ivanovna
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia
steblevskaya@ich.dvo.ru
Belobeletskaya Margarita Vital`evna
PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia
rita@ich.dvo.ru
Medkov Mikhail Azarievich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia
medkov@ich.dvo.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.743-748
УДК 537.622.4

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ПРИ СЛАБОМ ЛЕГИРОВАНИИ ВИСМУТОМ (x = 0,025–0,1)

Т. Н. Тарасенко[1], А. И. Линник[1], В. И. Вальков[1], В. В. Бурховецкий[1], З. Ф. Кравченко[1], В. И. Каменев[1], А. С. Мазур[2]

[1] Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Нанопорошки $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0 \le x \le 0,1$) синтезированы золь-гель методом. Из них получены однофазные объемные образцы со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Причина значительного роста размера зерна с ростом x — объемная ионная диффузия Bi^{3+}. Из измерений температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ следует, что легированный висмутом $LaMnO_3$ выше 130 К является слабонеоднородным ферромагнетиком (ФМ), содержащим несколько ФМ фаз. Ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ- ластеров ≈ 115 К.

Ключевые слова:

нанопорошки, объемная ионная диффузия, ионы Bi^{3+}, микроструктура, магнитные неоднородности, мнимая часть динамической магнитной восприимчивости, спиновое стекло.

FEATURES OF MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ SOLID SOLUTIONS WITH WEAK BISMUTH ALLOYING (x = 0,025–0,1)

T. N. Tarasenko[1], A. I. Linnik[1], V. I. Valkov[1], V. V. Burkhovetskii[1], Z. F. Kravchenko[1], V. I. Kamenev[1], A. S. Mazur[2]

[1] Public Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin", Donetsk, DPR
[2] Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The nanopowders $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0 \le x \le 0,1$) was synthesized by the sol-gel method. Single-phase bulk samples with the structure of a rhombohedral distorted perovskite were obtained from them. The reason for the considerable increase of grain size with increasing x is the volume ionic diffusion of Bi^{3+}. The measurements of the temperature dependences of the imaginary part of the dynamic magnetic susceptibility $\chi''(T)$ shows that $LaMnO_3$ doped by bismuth is a weakly inhomogeneous ferromagnetic

(FM) containing several FM phases above 130 K. Below 130 K, a transition to the spin glass state is observed. The freezing point of the magnetic moments of FM clusters is ≈ 115 K.
Keywords:
nanopowders, volume ionic diffusion, ions of Bi^{3+}, microstructure, magnetic inhomogeneities, imaginary part of dynamical magnetic susceptibility, spin glass.

Как показали исследования, проведенные в последние годы, большое значение в формировании свойств манганитов имеют неоднородности, проявляющиеся в наличии магнитных поляронов, ферромагнитных (ФМ) капель в антиферромагнитной (АФМ) матрице при слабом легировании и т. д. [1–3]. Сосуществование ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных АФМ фаз характерно для редкоземельных манганитов. Согласно модели Нагаева [2], фазовое расслоение обусловлено тем, что при наличии свободных носителей заряда ФМ упорядочение магнитных моментов более предпочтительно по сравнению с АФМ упорядочением. Причиной формирования кластеров является образование пар ионов Mn^{4+} и Mn^{3+}, взаимодействующих посредством ФМ «двойного обмена». Пока концентрация кластеров невелика, они не взаимодействуют между собой. Поэтому обменные магнитные взаимодействия возможны только внутри кластеров. АФМ упорядочение в матрице формируется благодаря обмену Mn^{3+} — Mn^{3+}, более слабому по сравнению с ферромагнитным обменом Mn^{4+} — Mn^{3+} в кластерах.

Несмотря на повышенный интерес к твердым растворам на основе мультиферроика $BiMnO_3$ и антиферромагнетика $LaMnO_3$, очень мало работ, посвященных слаболегированным соединениям. Особенно это касается изучения влияния легирования манганита лантана легкоплавкой добавкой Bi_2O_3. При примесном (химическом) разделении фаз вследствие неоднородного распределения примеси по кристаллу примесные атомы взаимодействуют между собой, и в то же время они имеют тенденцию к тому, чтобы собраться в областях с измененным магнитным упорядочением [4]. Кулоновские силы при этом не возникают, однако и в этом случае энергетически более выгодно перемешивание фаз, но только с образованием гораздо более крупных их областей, чем при электронном разделении фаз: перемешивание понижает упругую энергию системы.

Целью работы является установление закономерностей трансформации микроструктуры и магнитного состояния $LaMnO_3$ при его слабом легировании ионами Bi^{3+}, а также изучение возникающих при этом магнитных неоднородностей методом измерения температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости.

Синтез образцов

При слабом легировании требуется достижение достаточной однородности распределения легирующей добавки по объему образца. Золь-гель методом можно получать материалы в виде наноразмерных порошков. Исходными веществами для получения серии составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075 и 0,1) служили окислы металлов La_2O_3, Bi_2O_3, и Mn_3O_4 марки «ОСЧ», взятые в стехиометрическом соотношении. С использованием смеси уксусной кислоты и перекиси водорода для растворения La_2O_3, и Mn_3O_4, азотной кислоты — для Bi_2O_3 получался коллоидный раствор (золь). В качестве гелеобразующего агента использовался раствор мочевины. При дальнейшем нагревании происходила полимеризация и образование геля, что обеспечивало высокую гомогенность исходных компонентов [5].

В результате были получены наноразмерные порошки $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (≤ 40 нм), которые, согласно рентгеноструктурным исследованиям, являлись однофазными и имели псевдокубическую структуру. Полученные порошки были спрессованы в брусочки размером 5 × 5 × 15 мм (при давлении в пресс-форме P = 0,2 GPa) и спекались при температуре 1100 °C в течение 30 ч. После такой обработки кристаллическая структура полученных поликристаллических образцов всех составов была идентифицирована как имеющая ромбоэдрический тип искажения кристаллической решетки (пространственная группа $R\bar{3}c$ [5]).

Микроструктурные исследования, выполненные с использованием сканирующего электронного микроскопа “JSM–6490LV” (JEOL, Япония), выявили значительный рост (более чем в 20 раз) размера зерна с увеличением степени легирования висмутом. В таблице представлены результаты исследования морфологии поверхности излома образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0{,}0 \le x \le 0{,}1$), полученных с применением первоначального золь-гель синтеза [5].

Эксперимент

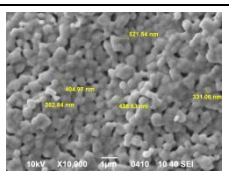
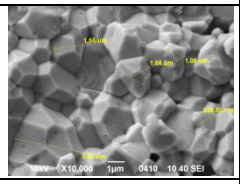
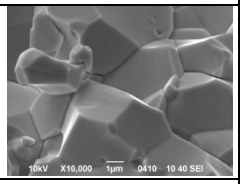
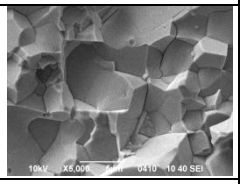
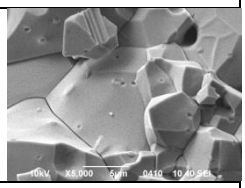
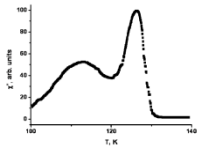
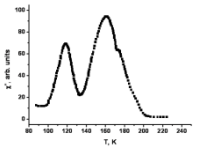
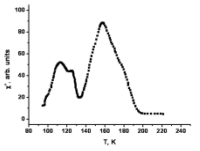
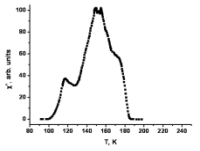
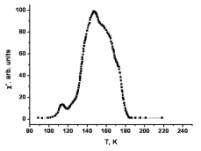
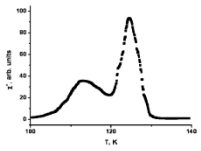
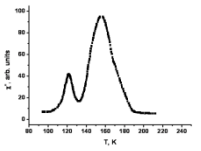
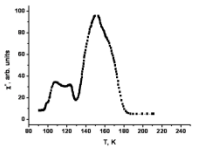
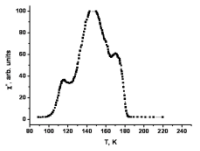
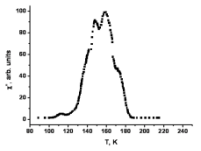
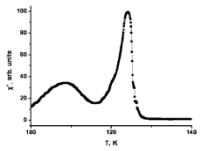
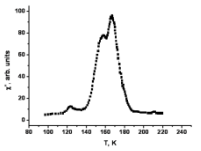
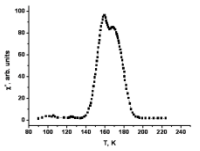
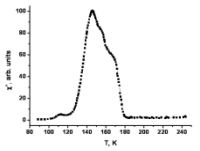
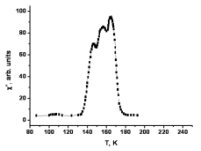
Для таких магнитно-неоднородных систем, как манганиты, прямой метод измерения магнитной восприимчивости недостаточно чувствителен для выявления всех возможных ФМ фаз. В изучении магнитных свойств манганитов особое место занимает метод измерения мнимой части динамической магнитной восприимчивости как способ диагностики отклика спиновой подсистемы на внешние воздействия при разных частотах приложенного внешнего магнитного поля [6, 7].

Измерения $\chi''(T)$ проводились модуляционным методом в температурном интервале 77 $K \le T \le$ 300 К на индуктивно-частотной установке (рабочая частота ~ 5 МГц) в диапазоне частот модуляции 133–1273 Гц. Амплитуда модулирующего поля H_{mod} составляла 10 Э. Образцы помещались в выносную катушку индуктивности, которая фиксировалась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля приводит к изменению магнитного состояния образца. Это служит модулирующим сигналом для

измерительного устройства. Амплитуда модуляции пропорциональна мнимой части магнитной восприимчивости исследуемого вещества ($A \sim \chi''$), поэтому ход зависимости $A = f(T)$ эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости $\chi''(T)$.

В таблице приведены температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1), синтезированных золь-гель методом, при трех частотах модуляции: 192, 333 и 970 Гц.

Результаты исследования микроструктуры и магнитных свойств образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0{,}0 \le x \le 0{,}1$), синтезированных золь-гель методом [5]

x	0,0	0,025	0,05	0,075	0,1
					
	× 10000	× 10000	× 10000	× 5000	× 5000
$d_{ср}$	0,5 мкм	1,5 мкм	5 мкм	10 мкм	12 мкм
192 Гц					
333 Гц					
970 Гц					

Примечание. Морфология поверхности излома образцов; средний размер зерна $d_{ср}$; температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов при трех частотах модуляции (амплитуда модулирующего поля 10 Э).

Обсуждение результатов и выводы

Эволюцию микроструктуры образцов, синтезированных при одинаковой температуре, с ростом степени легирования висмутом можно объяснить следующим образом. Рост гранул при спекании нанопорошков обусловлен главным образом объемной ионной диффузией ионов Bi^{3+}. Спекание в одинаковых условиях приводит к тому, что составы с бóльшим содержанием висмута имеют более низкую температуру рекристаллизации (в том числе и благодаря более низкой температуре плавления), а диффузионный процесс и процесс укрупнения гранул в них являются термически активированными.

При одинаковой валентности висмута и лантана (+3) и близости величин их ионных радиусов ($r(Bi^{3+})$ = 1,24 Å и $r(La^{3+})$ = 1,22 Å) строение их внешних электронных оболочек существенно различаются. В отличие от иона La^{3+}, ион Bi^{3+} имеет на внешней электронной оболочке стереохимически активную изолированную пару $6s^2$-электронов, вследствие чего при замещении лантана висмутом может происходить смещение A-катионов вдоль направления <111> кубической ячейки [8]. Эти смещения приводят к дополнительным искажениям кристаллической решетки $LaMnO_3$, характерным для $BiMnO_3$, а величина коэффициента диффузии, как показано в [9], для тел с искаженной кристаллической решеткой в 10^2–10^3 раз больше величины этого коэффициента для тел с идеальной кристаллической решеткой. Смещение ионов Bi^{3+} вдоль диагонали <111> кубической перовскитной ячейки [8] неизбежно должно приводить к смещениям ближайших анионов — ионов кислорода. Возникающие при этом напряжения компенсируются волной последующих смещений ионов, захватывающей несколько координационных сфер.

Возникновение статических смещений, захватывающих несколько координационных сфер и носящих статистический характер, неизбежно должно приводить к разрушению кооперативного Ян-Теллеровского (ЯТ) упорядочения исходных структурных искажений в $LaMnO_3$. Таким образом, легирование ионами Bi^{3+} следует рассматривать как введение дополнительных дефектов в структуру $LaMnO_3$. Подобная картина наблюдалась в [10] при введении в структуру стехиометрического $LaMnO_3$ антиузельных дефектов, созданных путем облучения быстрыми нейтронами. При этом не изменяется валентное состояние манганита лантана и отсутствует нестехиометрия по кислороду, что обычно приводит к возникновению ФМ двойного обмена между разновалентными ионами марганца $Mn^{3+}\leftrightarrow Mn^{4+}$. В этом случае происходит разрушение кооперативного ЯТ взаимодействия, которое приводило к взаимному АФМ расположению ФМ плоскостей ионов Mn^{3+}. Как следствие этого разрушения возникает межплоскостное ФМ обменное взаимодействие Mn–O–Mn с углом связи, близким к 90 °, конкурирующее с внутриплоскостным сверхобменом.

В магнитных кристаллах неоднородность в распределении примеси должна приводить к неоднородности магнитных свойств [4]. Зависимости $\chi''(T)$ для «чистого» $LaMnO_3$ имеют по два узких максимума, соответствующих двум четко выделенным ФМ фазам с температурами Кюри $T_c \sim 113$ и ~ 127 К [5]. Зависимости $\chi''(T)$ для разных частот модулирующего магнитного поля свидетельствуют об отсутствии признаков спинового стекла в $LaMnO_3$, как и в работе [6].

Для образцов, содержащих добавки Bi^{3+}, вид зависимостей кардинально меняется. ФМ упорядочение образцов всех висмутсодержащих составов происходит при более высоких температурах, чем у $LaMnO_3$. Кроме максимумов при $T < 130$ K, на зависимостях $\chi''(T)$ $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ имеются высокотемпературные максимумы, расположенные в диапазоне температур 150 K < T < 170 K. При этом температурный диапазон этих максимумов практически не зависит от концентрации Bi.

При температурах ниже 130 К для всех составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0,025, 0,05, 0,075 и 0,1) наблюдаются максимумы $\chi''(T)$, положение которых совпадает с теми, которые наблюдались в «чистом» $LaMnO_3$ (табл.). Амплитуда этих максимумов уменьшается не только с увеличением содержания Bi в составе манганита, но и с увеличением частоты модулирующего поля. Это явление наблюдается и обычно характерно для состояния спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ кластеров $T_f \approx 115$ K (температура соответствующих максимумов χ''). Этот вывод следует как из общих представлений о спиновом стекле, так и из многих экспериментальных работ, где было показано, что с понижением температуры переход в спиновое стекло возможен не только из парамагнитного состояния, но и из магнитоупорядоченного, ФМ или АФМ состояния [11]. Полагая, что максимумы $\chi''(T)$, соответствующие температуре замерзания спинового стекла T_f, определяются магнитным моментом ФМ кластеров, можно предположить, что снижение амплитуды пиков χ'' в диапазоне температур ниже 130 К обусловлено уменьшением магнитного момента с увеличением x в $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$.

Наличие нескольких максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ при 150 K < T < 170 K, вероятнее всего, связано с тем, что в структуре $BiMnO_3$ имеются три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных Mn–O–Mn-связей, четыре из которых являются ФМ [8]. Поэтому в образцах возникают ФМ кластеры с разными температурами Кюри T_C и разными направлениями магнитных моментов (3d-орбитальное упорядочение $BiMnO_3$).

Заключение

Ион висмута Bi^{3+} отличается от иона La^{3+} в основном тем, что на внешней электронной оболочке у него имеется стереохимически активная пара $6s^2$-электронов. При высокотемпературном спекании это дает иону висмута дополнительную степень свободы, вследствие чего при замещении лантана висмутом может происходить смещение A-катионов вдоль направления <111> кубической ячейки [8]. Это, в свою очередь, приводит к смещениям ближайших анионов — ионов кислорода. Эти смещения приводят к дополнительным искажениям кристаллической решетки $LaMnO_3$, характерным для $BiMnO_3$. Для тел с искаженной кристаллической значительно возрастает величина коэффициента диффузии. Таким образом, значительный рост размера зерна с увеличением степени легирования висмутом в образцах, синтезированных золь-гель методом, являются следствием объемной диффузии ионов Bi^{3+}.

При смещениях иона Bi^{3+} возникают локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для $BiMnO_3$, изменяются не только расстояния Mn–O, но и углы связи Mn–O–Mn. Это неизбежно должно приводить к разрушению кооперативного ЯТ упорядочения исходных структурных искажений в $LaMnO_3$, ответственного за взаимное АФМ расположение ФМ плоскостей ионов Mn^{3+}. Как следствие этого разрушения возникает межплоскостное ФМ обменное взаимодействие Mn–O–Mn с углом связи, близким к 90 °, конкурирующее с внутриплоскостным сверхобменом.

Для диагностики магнитных неоднородностей в слаболегированном висмутом манганите лантана применен метод воздействия внешним переменным магнитным полем на его спиновую подсистему — метод измерений мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ при разных частотах модулирующего поля.

Температурные зависимости $\chi''(T)$ «чистого» $LaMnO_3$ имеют два узких максимума, соответствующих двум четко выделенным ФМ фазам с температурами Кюри $T_c \sim 113$ и ~ 127 К. Зависимости $\chi''(T)$ для разных частот модулирующего магнитного поля свидетельствуют об отсутствии признаков спинового стекла в $LaMnO_3$. Для образцов, содержащих добавки Bi^{3+}, вид зависимостей кардинально меняется. ФМ упорядочение образцов всех висмутсодержащих составов происходит при более высоких температурах, чем у $LaMnO_3$. Выше 130 К

висмутсодержащий манганит лантана $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0{,}025 \le x \le 0{,}1$) является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим несколько ФМ фаз с температурами Кюри в интервале от 150 до 170 К. Однако ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ кластеров $T_f \approx 115$ К.

Литература

1. Dagotto E. , Hotta T. and Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // Physics Reports. 2001. Vol. 344. P. 1–153.
2. Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Вып. 166, № 8. С. 833–858.
3. Каган М. Ю., Кугель К. И. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // УФН. 2001. Вып. 171, № 6. 577–596.
4. Нагаев Э. Л. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках и родственных им магнитных материалах // УФН. 1995. Т.165, № 5. С. 529–554.
5. Синтез, микроструктура, сложный характер магнитного состояния слаболегированного висмутом манганита лантана / Т. Н. Тарасенко и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 344–348.
6. Особенности магнитных свойств $La_xMnO_{3+\delta}$ ($0{,}815 \le x \le 1{,}0$) / Т. Н. Тарасенко и др. // ФТТ. 2011. Т. 53, вып. 5. С. 899–905.
7. Specific heat and magnetic order in $LaMnO_{3+d}$ / L. Ghivelder et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, no. 17. P. 12184–12190.
8. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic $BiMnO_3$ / *A. Moreira dos Santos et al.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 064425.
9. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты: Строение, свойства, технология производства // Энергия. Л., 1968. 383 с.
10. Чукалкин Ю. Г., Теплых А. Е. Структура и магнетизм дефектного манганита $LaMnO_3$ // ФТТ. 2006. Т. 48, № 12. С. 2183–2189.
11. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. Спиновые стекла и неэргодичность // УФН. 1989. Вып. 157, № 2, С. 267–310.

Сведения об авторах

Тарасенко Татьяна Николаевна
кандидат физико-математических наук, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР
t.n.tarasenko@mail.ru

Линник Алексей Иванович
кандидат физико-математических наук, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР

Вальков Виктор Иванович
доктор физико-математических наук, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР
valkov09@gmail.com

Бурховецкий Валерий Викторович
Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР
val-bur@ukr.net

Кравченко Зинаида Федоровна
Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР

Каменев Виктор Иванович
доктор физико-математических наук, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР
v.kamenev@mail.ru

Мазур Антон Станиславович
кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
antonstanislavovich@gmail.com

Tarasenko Tatiana Nikolaevna
PhD (Physics & Mathematics), Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”, Donetsk, DPR t.n.tarasenko@mail.ru

Linnik Alexey Ivanovich
PhD (Physics & Mathematics), Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”, Donetsk, DPR

Valkov Viktor Ivanovich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”, Donetsk, DPR
valkov09@gmail.com

Burkhovetskii Valery Viktorovich
Public Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR
val-bur@ukr.net
Kravchenko Zinaida Fedorovna
Public Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR
Kamenev Viktor Ivanovich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Public Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR
v.kamenev@mail.ru
Mazur Anton Stanislavovich
PhD (Physics & Mathematics), Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia
antonstanislavovich@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.748-753
УДК 535 : 361 : 456.34 : 882

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg

Н. А. Теплякова, А. А. Габаин, А. А. Яничев, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

По спектрам КРС исследованы структурные перестройки в серии монокристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,04÷5,84 мол. %) и $LiNbO_3$: Mg (5,1 мол. %), возникающие при изменении концентрации легирующей добавки. Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов исследованы методом фотоиндуцированного рассеяния света.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, фоторефрактивный эффект, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света.

PHOTOINDUCED AND RAMAN SCATTERING IN $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg CRYSTALS

N. A. Teplyakova, A. A. Gabain, A. A. Yanichev, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

Due to the Raman spectra structure changes have been searched in a $LiNbO_3$: Zn (0,04÷5,84 mol %) and $LiNbO_3$: Mg (5,1 mol %) single crystals series with the varying of the dopant concentration. Optical homogeneity and photorefractive properties were researched by photoinduced light scattering.

***Keywords*:**

single crystal, lithium niobate, doping, photorefractive effect, Raman scattering, photoinduced light scattering.

В настоящее время актуальны исследования, направленные на оптимизацию структуры и свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$), на создание оптически высокосовершенных монокристаллов с предельно низкими эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля. Наиболее сильное снижение фоторефракции и коэрцитивного поля в кристалле $LiNbO_3$ происходит скачком при превышении «пороговых» значений концентраций «нефоторефрактивных» легирующих добавок Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} и др. При этом в области концентрационных порогов наблюдаются явно выраженные аномалии структуры и многих физических параметров кристалла. Для кристаллов $LiNbO_3$: Zn $LiNbO_3$: Mg характерны два концентрационных порога: при ~ 4,0 (~ 3,0 мол. % ZnO) и ~ 7,0 мол. % ZnO в расплаве; при ~ 3,0 и 5,5 мол. % MgO в расплаве. Однако при содержании Zn^{2+} и Mg^{2+} выше второго концентрационного порога кристаллы $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg имеют низкое оптическое качество, являются композиционно неоднородными и, как правило, двухфазными. В то же время монокристаллы $LiNbO_3$ с содержанием ZnO, MgO между пороговыми значениями являются композиционно и оптически однородными.

При воздействии лазерного излучения на кристалл $LiNbO_3$ в результате процессов фотовозбуждения (дрейф и диффузия электронов) происходит пространственное разделение заряда и возникает внутреннее электрическое поле, приводящее к фотоиндуцированному изменению показателей преломления.

Преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ является фотовольтаический механизм, т. е. значение величины фотовольтаического поля (E_{pv}) значительно больше значения величины диффузионного поля (E_D). Кроме того, при воздействии лазерного излучения в кристалле происходит рэлеевское фотоиндуцированное (фоторефрактивное) рассеяние света (ФИРС) на дефектах с измененным показателем преломления, наведенных лазерным излучением. Величина угла и скорость раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС определяют фоторефрактивную чувствительность и быстродействие записи информации. В зависимости от состава величина эффекта фоторефракции, ФИРС, фото- и электропроводимость в кристалле $LiNbO_3$ изменяются в широких пределах. При этом должно происходить изменение ширины запрещенной зоны, которая для номинально чистого конгруэнтного кристалла составляет 3,72 эВ, что близко к значению, характерному для широкозонных полупроводников. Уменьшая ширину запрещенной зоны, можно приблизить свойства кристалла $LiNbO_3$ к полупроводниковым, что может позволить в принципе разрабатывать оптические материалы с кросс-эффектами.

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и ФИРС исследованы изменения оптической и структурной однородности в номинально чистых стехиометрических (Li / Nb = 1) и конгруэнтных кристаллах (Li / Nb = 0,946) ($LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$ соответственно), а также в серии монокристаллов $LiNbO_3$: Zn (0,04÷5,84 мол. %) и $LiNbO_3$: Mg(2,1, 5,1 мол. %). Монокристаллы $LiNbO_3$: Zn и $LiNbO_3$: Mg интересны в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах вследствие высокой стойкости к оптическому повреждению и малых величин коэрцитивного поля.

Номинально чистые конгруэнтные и легированные кристаллы $LiNbO_3$ выращивались из расплава конгруэнтного состава. При получении кристаллов $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg использовался метод прямого легирования — добавление с последующим тщательным перемешиванием ZnO, MgO квалификации «Ос. ч.» в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Выращивание номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава осуществлялось из расплава с 58,6 мол. % Li_2O. При выращивании кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные (water white) номинально чистые монокристаллы $LiNbO_3$ [1]. Концентрация посторонних примесей в шихте не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Все кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Выращенные монокристаллы были монодоменизированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении кристаллов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале ~ 1240÷880 °C. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були.

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы “Horiba Jobin Yvon” с использованием конфокального микроскопа. Все спектры регистрировались с разрешением 1,0 $см^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий ±1,0, ±3,0 $см^{-1}$ и 5 % соответственно. В экспериментах по ФИРС применялся лазер Nd : YAG (MLL-100) с длиной волны 532 нм, плотность мощности $p \sim 6{,}3$ $Вт/см^2$.

На рисунке 1 приведены спектры КРС кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$: Zn (0,03÷5,84), $LiNbO_3$: Mg (5,1 мол. %), соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, в геометриях рассеяния $^{Y(ZX)\bar{Y}}$ и $^{Y(ZZ)\bar{Y}}$. Частоты линий в пределах ошибок эксперимента оставались постоянными, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении отношения Li / Nb и концентрации легирующих катионов Zn^{2+} и Mg^{2+} на квазиупругие постоянные решетки кристалла $LiNbO_3$. Из рис. 1 видно, что изменения в поведении ширин и интенсивностей спектральных линий при изменении состава кристаллов $LiNbO_3$: Zn, $LiNbO_3$: Mg наблюдаются во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100–150 $см^{-1}$), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B — Nb, Li, легирующий катион) (200÷300 $см^{-1}$), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 $см^{-1}$). Полученные данные свидетельствуют о том, что при изменении состава кристалла происходит изменение порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, «возмущение» октаэдров BO_6 и изменение резонансного взаимодействия фундаментальных колебаний с двухчастичными состояниями акустических фононов.

Согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния $^{Y(ZX)\bar{Y}}$ должны проявляться фундаментальные колебания только E(TO)-типа симметрии, а в геометрии рассеяния $^{Y(ZZ)\bar{Y}}$ — фундаментальные колебания только A_1(TO)-типа симметрии. Однако, вследствие наличия эффекта фоторефракции, в геометрии $^{Y(ZX)\bar{Y}}$ в спектре фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$ с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания A_1(TO)-типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния $^{Y(ZX)\bar{Y}}$. При этом наиболее удобной аналитической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой 630 $см^{-1}$, соответствующая A_1(TO)-колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6.

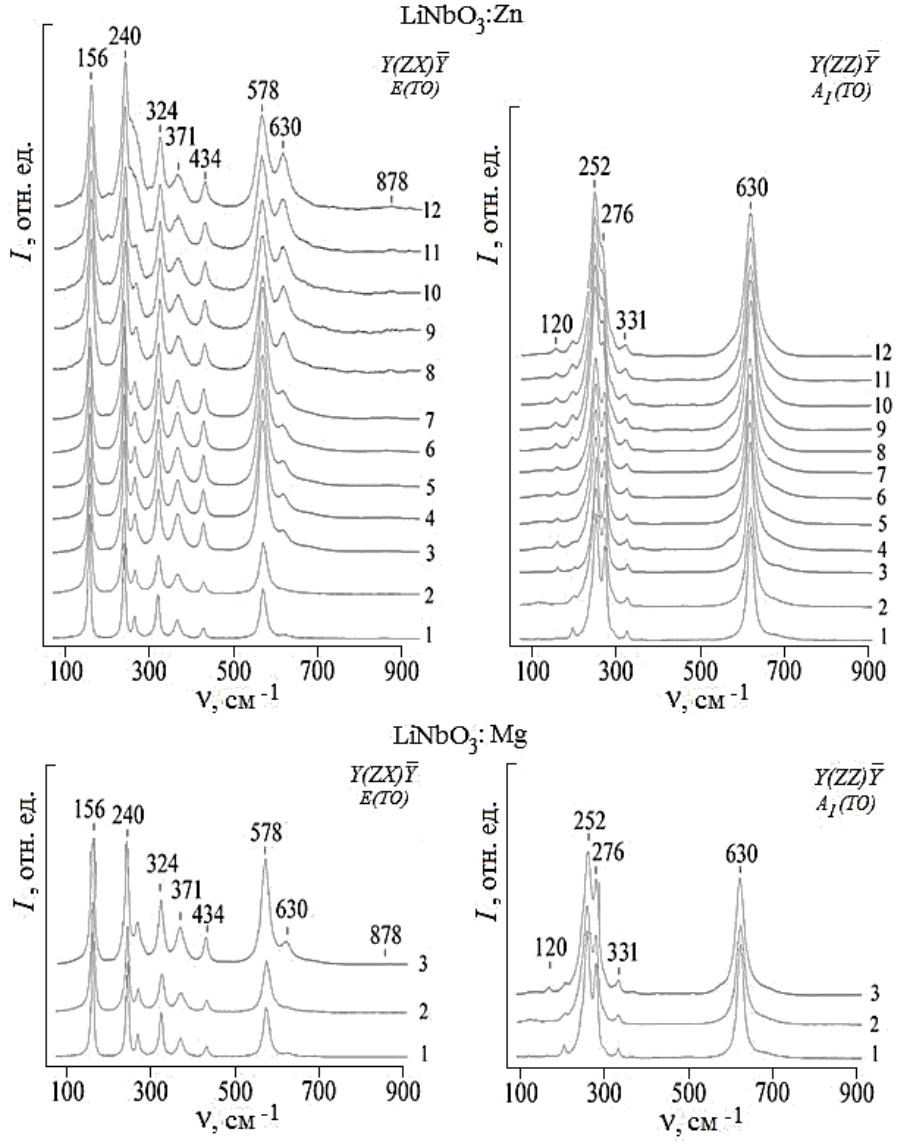


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (*1*), $LiNbO_{3конг}$ (*2*), $LiNbO_3$: Zn (0,04 (*3*), 0,07 (*4*), 1,19 (*5*), 1,39 (*6*), 2,01 (*7*), 3,43 (*8*), 3,95 (*9*), 5,19 (*10*, *11*), 5,84 (*12*) мол. % ZnO) и $LiNbO_3$: Mg (5,1 мол. %) (*3*) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ и $Y(ZZ)\overline{Y}$

Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла $LiNbO_3$ при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры. Из рис. 1 видно, что в концентрационной зависимости ширин некоторых линий уверенно наблюдается минимум в диапазоне концентраций 0,05÷0,94 мол. % ZnO, что подтверждает данные работ [2] о наличии повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$: Zn для указанного диапазона концентраций Zn^{2+}. Вклад в изменение интенсивности линий вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции. Поскольку спектр КРС в наших экспериментах возбуждался специально излучением малой мощности (3 мВт), то влиянием эффекта фоторефракции (по крайней мере, для кристаллов $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции) на интенсивность линий в спектре можно пренебречь.

В спектре КРС кристалла $LiNbO_3$: Zn ширины линий с частотами 630 и 876 $см^{-1}$, отвечающие соответственно колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров структуры A_1(TO)-типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A_1(LO)-типа симметрии, испытывают (по сравнению с ширинами остальных линий) наиболее сильную концентрационную зависимость и наиболее сильные изломы (рис. 1). На наш взгляд, такое поведение ширин линий обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси вследствие того, что ионный радиус катионов Zn^{2+} (0,74 Å) больше ионных радиусов основных катионов Li^+ и Nb^{5+} (0,68 и 0,68 Å соответственно). При этом изломы в концентрационном поведении ширин линий могут быть обусловлены изменением механизма вхождения легирующих катионов Zn^{2+} в катионную подрешетку кристалла вблизи пороговых концентраций вследствие

перераспределения основных катионов, легирующих катионов и вакансий по октаэдрам. Однако количество изломов в концентрационном поведении ширин с частотами 630 см$^{-1}$ A_1(TO) и 876 см$^{-1}$ A_1(LO) (пять изломов, рис. 1) существенно превышает количество порогов (5,38 и 6,76 мол. % ZnO), известных из литературных данных. О большем количестве изломов при изменении состава кристалла $LiNbO_3$: Zn свидетельствуют также данные фотоиндуцированного рассеяния света (рис. 2). Из рис. 2 видно, что спекл-структура индикатрисы ФИРС практически всех кристаллов $LiNbO_3$: Zn, исследованных в данной работе, существенно и скачкообразно отличается друг от друга.

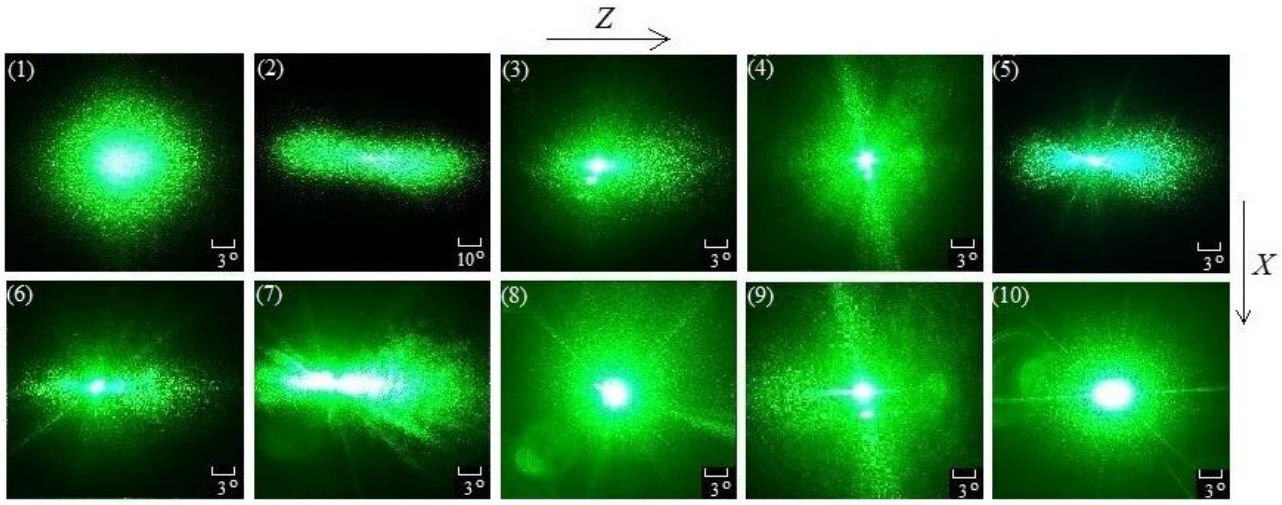


Рис. 2. Спекл-структура индикатрисы ФИРС (p ~ 6,3 Вт/см^2) кристаллов $LiNbO_{3конг}$ (*1*), $LiNbO_{3стех}$ (*2*), $LiNbO_3$: Zn (0,04 (*3*), 0,07 (*4*), 1,19 (*5*), 1,39 (*6*), 2,01 (*7*), 5,19 (*8*), 5,84 (*9*) мол. % ZnO), $LiNbO_3$: Mg (2,1 мол. %) (*10*). Время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС для перечисленных кристаллов — 60 сек

Таким образом, по результатам исследования спектров КРС, очевидно, можно сделать вывод о том, что структура кристаллов $LiNbO_3$: Zn в области концентраций ~ 3,95÷4,54 мол. % ZnO отличается более упорядоченной катионной подрешеткой, близкой к кристаллу $LiNbO_{3стех}$, и отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li}.

По параметрам индикатрисы ФИРС, используя метод, предложенный в работе [3], были определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного электрических полей, а также наведённое двулучепреломление с учетом формул Селмейера. Погрешность вычислений составила 1,5–2,0 %. Установка и методика для определения фотоэлектрических полей более подробно описана в работе [4].

В таблице приведены результаты расчета ширины запрещенной зоны кристаллов $LiNbO_3$ разного состава [5], значения фотоэлектрических полей (фотовольтаического E_{pv} и диффузионного E_D) и угла раскрытия ФИРС. Характерным является то, что фотоэлектрические поля и эффект фоторефракции (наведенное двулучепреломление Δn) минимальны для кристалла $LiNbO_{3стех}$ и максимальны для кристалла $LiNbO_3$: Mg (2,1 мол. %). При этом для всех легированных кристаллов наибольший угол раскрытия индикатрисы ФИРС не превышает 15 °. Однако в кристалле $LiNbO_{3стех}$ угол раскрытия индикатрисы ФИРС достигает гораздо более высокого значения — 56 ° (рис. 2), что свидетельствует о гораздо более высоком эффекте фоторефракции в нём по сравнению с другими кристаллами. При этом для стехиометрического кристалла характерно наиболее низкое (по сравнению с остальными кристаллами) фотовольтаическое поле ~ 3178 В/см. Стехиометрический кристалл отличается от других исследованных кристаллов гораздо более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешетки, малым количеством дефектов Nb_{Li} (являющихся наиболее глубокими ловушками электронов) и существенно большим количеством мелких ловушек электронов.

Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещенной зоны [5] кристаллов ниобата лития при t = 25 °C

№ п/п	Кристалл	$\lambda_к$, нм [5]	ΔE_g, эВ [5]	λ = 532 нм, I ~ 6,29 Вт/см^2		
				E_{pv}, В/см	E_D, В/см	$\Delta n \cdot 10^{-5}$
1	$LiNbO_{3стех}$	360,0	3,48 ± 0,01	3178	1360	5,3
2	$LiNbO_{3конг}$	334,2	3,72 ± 0,011	5620	104	6,7
3	$LiNbO_3$: Zn (4,54 мол. %)	323,0	3,83 ± 0,012	4770	75	5,6
4	$LiNbO_3$: Mg (2,1 мол. %)	341,0	3,65 ± 0,011	7405	295	9,0

Ширина запрещенной зоны для исследованных кристаллов находится в диапазоне 3,48÷3,83 эВ [5]. Наименьшую ширину запрещенной зоны имеет кристалл $LiNbO_{3стех}$ (табл.). Причем в кристалле $LiNbO_{3стех}$ раскрытие индикатрисы ФИРС происходит очень быстро, в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением, а для остальных кристаллов — за время ~ 60 сек (рис. 2.). Наибольшую ширину запрещенной зоны (3,83 эВ) имеет кристалл $LiNbO_3$: Zn (4,54 мол. %) — табл. В конгруэнтном кристалле ширина запрещенной зоны близка к максимальной (3,72 эВ). При этом электрическая проводимость конгруэнтного кристалла составляет $\approx 10^{-16}$–10^{-15} $(Ом \cdot см)^{-1}$ [6], причем проводимость в направлениях вдоль полярной оси *Z* существенно ниже проводимости перпендикулярно оси [6]. Стехиометрический кристалл, согласно нашим данным (табл., [5]), характеризуется средним значением ширины запрещенной зоны (3,48 эВ). Данных по электрической проводимости стехиометрического кристалла нами не обнаружено.

Таким образом, для исследованных кристаллов наблюдается корреляция в значениях ширины запрещенной зоны, величины фотоэлектрических полей, величин и временной зависимости параметров ФИРС (табл.). За эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ ответственны дефекты с локализованными на них электронами. За состояние края фундаментального поглощения — структурная однородность кристалла, которая в номинально чистых конгруэнтных кристаллах выше, чем в легированных конгруэнтных кристаллах. Основными дефектами в номинально чистых конгруэнтных и легированных конгруэнтных кристаллах являются дефекты Nb_{Li} и дефекты в виде мелких ловушек электронов. Причем чем больше величина $R = Li / Nb$, тем меньше в кристалле дефектов Nb_{Li}, но одновременно тем больше дефектов в виде мелких ловушек электронов. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты Nb_{Li} отсутствуют и эффект фоторефракции обусловлен преимущественно наличием мелких ловушек электронов, число которых в нем существенно больше, чем в конгруэнтном кристалле.

Литература

1. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93–97.
2. Упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком / Н. В. Сидоров и др. // ДАН. 2013. Т. 452, № 5. С. 529–533.
3. Goulkov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Phys. Rew. 2008. Vol. B 77. P. 235110-1–235110-7.
4. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития / А. В. Сюй и др. // Оптич. журн. Т. 82, № 5. С. 71–75.
5. Optical properties of lithium niobate crystals / A. V. Syuy et al. // Optik — International Journal for Light and Electron Optics. 2017. (В печати).
6. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава / И.Ш. Ахмадуллин и др. // Физика тв. тела. 1998. Т. 40, № 7. С. 1307–1309.

Сведения об авторах

Теплякова Наталья Александровна
кандидат физико-математический наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
Габаин Алексей Анатольевич
инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Gabain@chemy.kolasc.net.ru
Яничев Александр Александрович
кандидат физико-математический наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Jovial1985@yandex.ru
Сидоров Николай Васильевич
доктор физико-математический наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Teplyakova Natalya Alexandrovna
PhD (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Gabain Alexey Anatolyevich
Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Gabain@chemy.kolasc.net.ru
Yanichev Alexander Alexandrovich
PhD (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Jovial1985@yandex.ru
Sidorov Nikolay Vasilyevich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolayevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.753-758
УДК 535 : 361:456.34 : 882

ОПТИЧЕСКАЯ ОДНОРОДНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$: B

Р. А. Титов, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, А. А. Яничев, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Комплексом методов исследованы концентрационные перестройки структуры монокристаллов $LiNbO_3$ (0,55÷1,24 мол. % B_2O_3 в шихте). Показано, что катион B^{3+} практически не входит в катионную подрешетку кристалла $LiNbO_3$, но определенным образом изменяет структуру расплава. Выращенные из такого структурированного конгруэнтного расплава монокристаллы $LiNbO_3$: B характеризуется высокой структурной и оптической однородностью, близкой к кристаллу стехиометрического состава с низким эффектом фоторефракции.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, катионы бора, фоторефрактивный эффект, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света.

OPTICAL UNIFORMITY AND CONCENTRATION REARRANGEMENT IN STRUCTURE OF $LiNbO_3$: B CRYSTALS

R. A. Titov, N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, A. A. Yanichev, M. N. Palatnikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have investigated the concentration rearrangement in structure of single $LiNbO_3$ crystals (0,55÷1,24 mol. % B_2O_3 in batch) using a complex of methods. We have detected that only few B^{3+} cations incorporate to cation sublattice of crystal but in a certain way it changes melt structure. $LiNbO_3$: B single crystals grown from such structured congruent melt possess high structural and optical uniformity which is close to the one of the stoichiometric composition crystal with low photorefraction effect.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, doping, cation B^{3+}, photorefractive effect, Raman and photoinduced light scattering.

Введение

Монокристалл $LiNbO_3$ относится к важнейшим пьезоэлектрическим, пироэлектрическим, сегнетоэлектрическим материалам и находит широкое применение в различных устройствах электронной техники и нелинейной оптики [1]. Одним из способов повысить оптическую стойкость конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$ является легирование металлическими «нефоторефрактивными» катионами [2]. Влияние нефоторефрактивных примесей на оптические свойства ниобата лития по большей части основано на

«регулировании» содержания в кристалле структурных дефектов Nb_{Li} (катионов Nb^{5+}, находящихся в позициях катионов Li^{+}). В то же время легирование металлическими катионами в значительных концентрациях приводит к существенному повышению оптической и структурной неоднородности монокристалла [1, 2].

Неметаллические катионы практически не входят в кислородные октаэдры структуры кристалла $LiNbO_3$. Согласно нашим предварительным данным, при содержании около 1,2 мол. % B_2O_3 в расплаве в кристалле будет присутствовать всего лишь ~ $4 \cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_3, что соответствует концентрации многочисленных посторонних следовых катионных примесей в $LiNbO_3$ (Zr, Mo, Ca, Fe, Ti, Si и др.) [1, 2].

В данной работе по спектрам КРС, чувствительным к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, исследованы кристаллы $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % в шихте) в зависимости от изменения концентрации бора. Оптическая и структурная однородность кристаллов исследована методами ФИРС и лазерной коноскопии. Результаты для кристаллов, легированных бором, сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов ($LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$ соответственно).

Эксперимент

Все кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл–2». Выращивание номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава осуществлялось из расплава с 58,6 мол. % Li_2O. Номинально чистые конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ и $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % в шихте) выращивались из расплава конгруэнтного состава. Легирование при выращивании монокристаллов $LiNbO_3$: B осуществлялось по методике, подробно описанной в [3]. Концентрация посторонних примесей в шихте не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера “Spectra Physics” (модель 2018–RM) и регистрировались спектрографом “T64000” (Horiba Jobin Yvon) с использованием конфокального микроскопа. Методика исследований ФИРС и лазерной коноскопии подробно описаны в работе [2].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлен фрагмент низкочастотного спектра КРС кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$: B в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ ($A_1(TO)$). Частоты линий в пределах ошибок эксперимента оставались постоянными, что свидетельствует о малости влияния изменения концентрации легирующей добавки на квазиупругие постоянные решетки исследованных кристаллов.

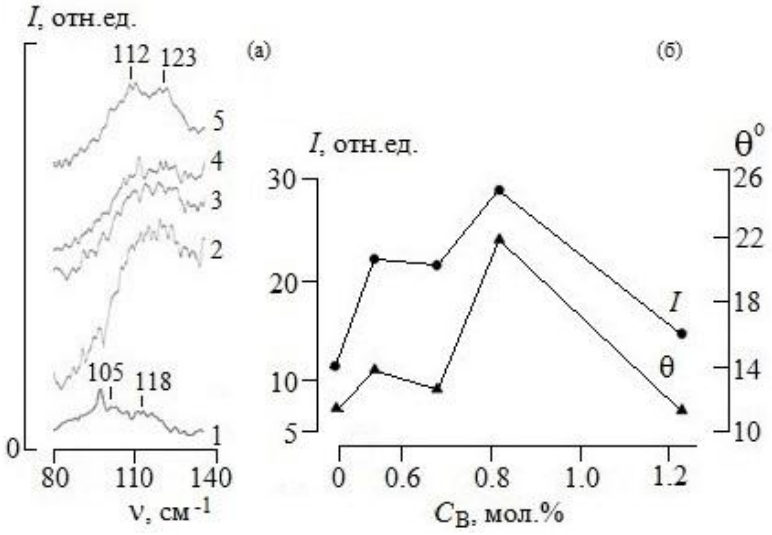


Рис. 1. Фрагмент низкочастотного спектра КРС кристаллов $LiNbO_{3конг}$ (*1*), $LiNbO_3$: B (0,55 (*2*), 0,69 (*3*), 0,83 (*4*), 1,24 (*5*) мол. % B_2O_3 в шихте) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ ($A_1(TO)$) — *а*; концентрационные зависимости интенсивности (*I*) линии с частотой 630 $см^{-1}$ в спектре КРС и угла θ раскрытия спекл-структуры ФИРС кристаллов $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % B_2O_3 в шихте) — *б*

Из рисунке 2 видно, что изменения в поведении ширин спектральных линий при изменении состава шихты для выращивания кристаллов $LiNbO_3$: B наблюдаются во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100–150 $см^{-1}$) — рис. 1, *а* — в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B — Nb, Li, легирующий катион) (200÷300 $см^{-1}$), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 $см^{-1}$) — рис. 2. При этом ширины линий в низкочастотной области спектра, соответствующей колебаниям катионной подрешетки, кристаллов $LiNbO_3$: B меньше, чем соответствующие ширины линий спектра кристалла $LiNbO_{3конг}$, и приближаются по значениям к $LiNbO_{3стех}$ (рис. 2).

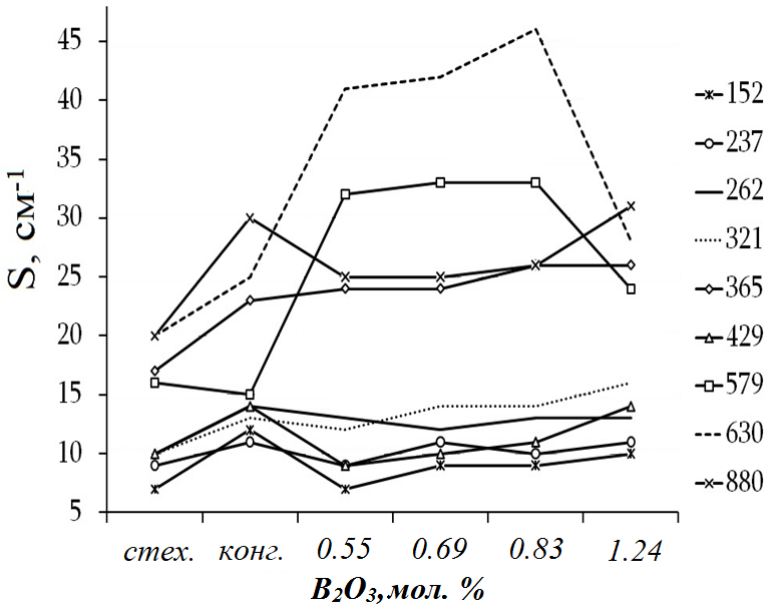


Рис. 2. Зависимость ширин основных линий в спектрах КРС номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического (*1*), конгруэнтного (*2*) состава, а также легированных катионами B^{3+}: 0,55 (*3*); 0,69 (*4*); 0,83 (*5*); 1,24 (*6*) мол. % B_2O_3 в шихте

Полученные данные свидетельствуют о том, что даже при очень незначительном изменении концентрации бора в шихте происходит увеличение упорядочения основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. Однако в области колебаний кислородного каркаса ширины линий в спектрах кристаллов $LiNbO_3$: B увеличиваются по сравнению с ширинами линий кристалла $LiNbO_{3конг}$, что указывает на «возмущение» октаэдров BO_6 при легировании расплава бором. Ширина «запрещенной» линии с частотой 630 $см^{-1}$ в спектре кристаллов $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % B_2O_3 в шихте) хорошо коррелирует с общим поведением ее интенсивности и угла θ раскрытия спекл-структуры ФИРС (рис. 1, *б, 3*. Интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$, отвечающей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [1] (рис. 1, *а*), в спектре кристаллов $LiNbO_3$: B сначала уменьшается с увеличением концентрации бора в шихте, а затем увеличивается. При этом в спектре кристалла $LiNbO_3$: B (1,24 мол. % B_2O_3 в шихте), так же как и в спектре конгруэнтного кристалла, эта линия расщеплена на два компонента с частотами 112 и 123 $см^{-1}$ (рис. 1, *а*), что свидетельствует о высоком структурном совершенстве этого кристалла. Уменьшение интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов Nb_{Li} в кристалле.

Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее сильную зависимость от концентрации бора испытывают линии, расположенные в области колебаний кислородных октаэдров (рис. 2). Следует отметить интересное поведение ширин линий с частотами 576 ($E(TO)$) и 630 $см^{-1}$ ($A_1(TO)$), соответствующие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров соответственно, которые испытывают существенное уширение при легировании конгруэнтного расплава $LiNbO_3$ катионами B^{3+} вплоть до 0,83 мол. % бора в шихте. При этом видно, что наибольшее значение ширина линии с частотой 630 $см^{-1}$ имеет в спектре КРС кристалла $LiNbO_3$: B, содержащего 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте, что свидетельствует о максимальном искажении кислородных октаэдров для исследованного нами диапазона концентраций бора. В свою очередь, в кристалле с содержанием 1,24 мол. % B_2O_3 в шихте ширина линии с частотой 630 $см^{-1}$ значительно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении «возмущения» октаэдров.

Высокую оптическую однородность исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % B_2O_3 в шихте) подтверждают коноскопические картины, рис. 3. Только для кристалла $LiNbO_3$: B (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) при 90 мВт на коноскопической картине наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности, связанные с увеличением эффекта фоторефракции. При этом наиболее низким эффектом фоторефракции, согласно данным ФИРС, обладает кристалл $LiNbO_3$: B (1,24 мол. % B_2O_3 в шихте). Индикатриса спекл-структуры ФИРС для кристалла $LiNbO_3$: B (1,24 мол. % B_2O_3 в шихте), в отличие от индикатрисы спекл-структур остальных кристаллов $LiNbO_3$: B, не раскрывается даже при мощности возбуждающего лазерного излучения в 160 мВт (рис. 3). Коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения как небольшой (~ 1 мВт), так и повышенной мощности (до ~ 90 мВт) позволяет сделать вывод, что оптическая однородность кристаллов $LiNbO_3$: B сравнима с таковой для кристалла $LiNbO_{3конг}$ и значительно выше оптической однородности кристалла $LiNbO_{3стех}$ (рис. 3). При этом для кристалла $LiNbO_{3стех}$ характерно значительное ФИРС (56 °) — рис. 3.

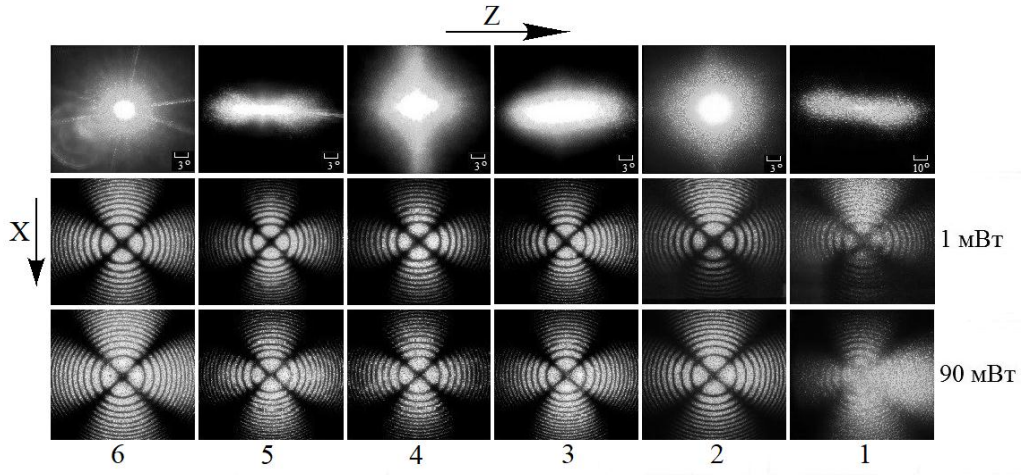


Рис. 3. Спекл-структура индикатрисы ФИРС (P = 160 мВт) и коноскопические картины (P = 1 и 90 мВт) кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (*1*), $LiNbO_{3конг}$ (*2*), $LiNbO_3$: B (0,55 (*3*), 0,69 (*4*), 0,83 (*5*), 1,24 (*6*) мол. % B_2O_3 в шихте). Время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС для перечисленных кристаллов 60 с

Концентрация неметаллического элемента бора в кристалле $LiNbO_3$: B находится на уровне следовых количеств. По этой причине бор, находящийся в кристалле в столь малых количествах, не может заметно влиять на тонкие особенности структуры, состояние дефектности кристаллической решетки и физические характеристики кристалла. Следовательно, столь большие различия в структуре и свойствах LiNbO3 : B обусловлены, главным образом, влиянием примеси бора на структуру расплава. Ниобат лития характеризуется высокой температурой плавления, что является причиной крайне малого числа работ, посвященных изучению строения расплавов. В последнее время значительное внимание привлек вопрос о влиянии строения расплава на процесс его кристаллизации. При этом в качестве основной концепции рассматривалось существование в расплаве прочно связанных группировок из атомов или ионов с определенным строением. Авторы работы [4] применили высокотемпературную спектроскопию КРС для исследования процесса кристаллизации, обнаружив несоответствие строения анионных мотивов в кристалле и расплаве ниобата лития.

Кристаллическая структура ниобата лития представляет из себя каркас из кислородных октаэдров O_6, сочлененных вершинами и гранями. Связь в октаэдрах, занятых ниобием, преимущественно ковалентная, в отличие от ионной связи в октаэдрах, занятых литием. Из-за преобладания вклада ковалентного типа связи катион ниобия имеет склонность к образованию в расплаве анионных мотивов, состоящих из NbO_4-тетраэдров. То есть при плавлении ниобата лития происходит полная перестройка его анионной структуры, в результате которой координация атомов ниобия изменяется с октаэдрической на тетраэдрическую [4]. Возможность октаэдрической координации иона Nb по кислороду в расплаве (КЧ = 6) маловероятна, по-видимому, из-за большого отрицательного заряда, который должны нести $[NbO_6]$-группировки. В результате этого такие комплексы оказываются неустойчивыми при высоких температурах [4].

Сильная ковалентная связь подразумевает возможность сохранения структуры оксианионов в расплавленном состоянии, что доказано экспериментально [5]. Таким образом, в расплаве могут присутствовать не только изолированные тетраэдрические группировки, но и комплексы с устойчивой структурой. При исследовании спектров КРС расплавов системы Li_2O–Nb_2O_5 были обнаружены линии, соответствующие симметричным валентным колебаниям мостиковых Nb–O–Nb связей, расположенных в месте сочленения тетраэдров, и колебаниям концевых NbO_3- и серединных NbO_2-групп [4, 5].

В работе [5] при исследовании расплавов метабората лития по температурным спектрам КРС было показано присутствие в расплаве цепочечного бор-кислородного аниона. Авторы работы [6] рассмотрели тройную систему Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5, исследовав более 30 различных мольных соотношений компонентов. Авторами подчёркнуто образование шести различных боратов лития (LiB_3O_5, $Li_2B_4O_7$, $LiBO_2$, $Li_6B_4O_9$, $Li_4B_2O_5$, Li_3BO_3), одного бората ниобия (Nb_3BO_9) и трёх различных ниобатов лития ($LiNb_3O_8$, $LiNbO_3$, Li_3NbO_4) в данной системе. Согласно данной работе, бораты лития проявляют замечательную растворимость в ниобате лития при температуре ниже 1100 ºC и, таким образом, подходят для выращивания кристаллов методом флюса.

Можно предположить, что борсодержащие полианионы, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами, связывая тем самым избыток ниобия, увеличивают соотношение Li/Nb в расплаве, в результате чего выращенный кристалл приближается к стехиометрическому кристаллу по степени упорядочения катионной подрешетки, так же как это происходит при использовании флюса K_2O. Такой кристалл характеризуется уменьшением содержания антиструктурных дефектов Nb_{Li} и литиевых вакансий. Это предположение подтверждается увеличением температуры Кюри (T_K) кристалла $LiNbO_3$: B ([B] ~ 0,1 мас. % в расплаве) на ~ 47 K, по сравнению с конгруэнтным кристаллом $LiNbO_3$. Для сравнимого по величине изменения

T_K кристалла $LiNbO_3$, легированного металлическими примесями (Mg, Zn и т. п.), требуются большие концентрации примеси (~ 2–3 мас. %).

Кроме того, необходимо отметить, что расплавы неорганических полимеров, образующие цепочечные и кольцевые структуры с включением ионов растворяемого вещества (B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, $Li_6B_4O_9$, и др.) и склонные образовывать стёкла, проявляют себя в качестве хороших растворителей. Например, в работе [7] сообщается об образовании высокотемпературного малорастворимого бората Al_5BO_9, т. е. из расплава удаляется изрядное количество Al_2O_3. Можно предположить, что катионы металлов, присутствующие в расплаве и переходящие в структуру выращенного кристалла в виде неконтролируемых примесей, также будут удаляться из расплава, в результате чего выращенный кристалл ниобата лития будет более совершенным.

Заключение

Легирующая добавка бора входит в структуру кристалла $LiNbO_3$ на уровне следовых количеств. Отсутствие бора в структуре кристаллов можно объяснить малым размером радиуса B^{3+} ~ 0,2 Å (ионные радиусы Li^+ и Nb^{5+} = 0,68 Å), невозможностью октаэдрической координации иона B^{3+} по кислороду в структуре кристалла ниобата лития (как у иона Nb^{5+}), а также невозможностью образовать ионное взаимодействие с кислородом (как ион Li^+ или ионы легирующих металлов Zn^{2+}, Mg^{2+} и т. д.). Однако при изменении состава шихты для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$: B (0,55÷1,24 мол. % B_2O_3 в шихте) наблюдаются изменения во всем спектре КРС, что свидетельствует об увеличении упорядочения основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. По степени упорядочения катионов и вакансий в структуре кристаллы $LiNbO_3$: B приближаются к $LiNbO_{3стех}$. Однако при этом происходит «возмущение» кислородных октаэдров структуры. Таким образом, оксидные соединения бора как сильные комплексообразователи и растворители оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а следовательно — на структуру выращенного кристалла. Для кристалла $LiNbO_3$: B наблюдается увеличение температуры плавления (1264 °C) по сравнению с номинально чистым кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава (1257 °C). Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов Nb_{Li} и, вероятно, снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым понижает эффект фоторефракции в монокристалле, повышает его структурную однородность. Дальнейшие исследования в этом направлении с целью выяснения механизма этого интересного и практически значимого факта представляют несомненный интерес.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния / Н. В. Сидоров и др. // Оптика и Спектроскопия. 2015. Т. 118. С. 273–282.
3. The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown of charge with different genesis / M. N. Palatnikov et al. // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
4. Спектроскопия оксидных кристаллов для квантовой электроники / Ю. К. Воронько и др. М.: Наука, 1991, 142 с.
5. Соболь А. А. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твёрдых и расплавленных диэлектриках: автореф. дис. … д-ра ф.-м. н. М., 2012. 41 с.
6. Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 502. P. 211–214.
7. Леонюк Н. И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 546.

Сведения об авторах

Титов Роман Алексеевич
аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
romantitrov@mail.ru
Сидоров Николай Васильевич
доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Теплякова Наталья Александровна
кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
Яничев Александр Александрович
кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Titov Roman Alekseevich
Postgraduate, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
romantitrov@mail.ru romantitrov@mail.ru
Sidorov Nikolai Vasilyevich
Dr. Sc. (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
Teplyakova Natalya Alexandrovna
PhD (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
Yanichev Alexander Alexandrovich
PhD (Physics & Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Yanichev@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolayevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.758-764
УДК 537.226.4

РАЗНОМАСШТАБНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КЕРАМИКАХ ФЕРРИТА ВИСМУТА ПРИ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

С. В. Титов, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко, В. А. Алёшин,
С. И. Шевцова, С. В. Хасбулатов, Л. А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация

Высокоплотные керамики номинальных составов Bi1–*x*A*x*FeO3, где A = La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с 0,00 < *x* < 0,50, получены твердофазным синтезом. Определен минимальный эффективный ионный радиус редкоземельного элемента, начиная с которого допирование приводит к изменениям кристаллической структуры BFO. Обсуждаются выявленные закономерности и особенности изменений в масштабах кристаллической ячейки, мезоструктурных элементов, зеренного строения керамик.

Ключевые слова

феррит висмута, редкоземельные элементы, керамика, модифицирование, мультифрактал.

CHANGES IN DIFFERENT SCALES IN THE STRUCTURE OF CERAMICS OF BISMUTH FERRITE DURING THEIR MODIFICATION BY RARE-EARTH ELEMENTS

S. V. Titov, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko, V. A. Aleshin,
S. I. Shevtsova, S. V. Khasbulatov, L. A. Reznichenko

Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract

High-density ceramics of nominal compositions $Bi_{1-x}A_xFeO_3$, where A = La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu for 0,00 < *x* < 0,20 have been obtained by solid-phase synthesis. The minimum effective ionic radius of a rare-earth element has been determined, starting from which, doping leads to changes in the crystal structure of the BFO. The revealed regularities and features of changes in the scale of the crystal cell, mesostructural elements, and the grain structure of ceramics are discussed.

***Keywords*:**

bismuth ferrite, rare earth elements, ceramics, modification, multifractal.

При поиске новых материалов для твердотельной электроники заметный интерес вызывают структуры, в которых сочетаются принципиально различные свойства (магнитные, пьезоэлектрические, сегнетоэластические и др.). Причиной является практически полное использование возможностей существующих химических основ и существенных трудностей при реализации различных опций в материалах, представляющих собой их композицию. Если на базе одного химического состава удается совместить несколько функциональных возможностей, то материал сразу приобретает конкурентные преимущества в сфере своего применения. К таким объектам относятся сегнетомагнетики — среды, в которых одновременно присутствуют два типа упорядочения (магнитное и сегнетоэлектрическое). Сегнетомагнитные вещества обладают свойствами каждого из классов по отдельности: спонтанная поляризация, пьезоэлектрический эффект, спонтанная намагниченность, магнитострикция. В то же время в них проявляется ряд свойств, обусловленных взаимодействием электрической и магнитной подсистем, в частности магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты. Это позволяет, например, разрабатывать магнитоэлектрические преобразователи, в которых будут отсутствовать потери на вихревые токи, снизятся омические потери, приводящие к разогреву элементов. Одним из наиболее изученных представителей класса сегнетомагнетиков является феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO). BFO характеризуется высокими температурами сегнетоэлектрического (T_c = 810 °C) и антиферромагнитного (T_N = 370 °C) переходов, низкой электропроводностью и относительно простой кристаллической структурой. Проблемой, из-за которой применять BFO пока не представляется возможным, является существование в его структуре спиновой модуляции, несоразмерной периоду элементарной ячейки, которая приводит к исчезновению макроскопических магнитных свойств. По мнению ряда авторов [1, 2], модифицирование структуры BFO путем замещения некоторого количества ионов висмута на ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) должно провоцировать разрушение спиновой модуляции. В процессе модифицирования BFO в керамических объектах происходят изменения кристаллической структуры, мезоструктурного упорядочения, существенно изменяется микроструктура и ряд макроскопических свойств материала. Цель предпринятого исследования — выявление закономерностей эволюции структуры керамик BFO на различных масштабных уровнях при их модифицировании РЗЭ.

Получены серии керамических образцов номинальных составов $Bi_{1-x}A_xFeO_3$, где A = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в пределах $0{,}00 \le x \le 0{,}50$, с различным концентрационным шагом Δx для разных модификаторов и областей x. При модифицировании элементами с наибольшими ионными радиусами: La, Pr, Gd в области $0{,}20 < x \le 0{,}50$ шаг Δx составлял 0,10, в областях $0{,}000 \le x \le 0{,}075$ и $0{,}150 \le x \le 0{,}200$ Δx = 0,025, в области $0{,}090 < x \le 0{,}150$ Δx = 0,010. Для остальных модификаторов Δx = 0,050. Керамики были изготовлены путем твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Синтез ТР осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты. Режимы синтеза: температура первого обжига T_1 = 800 °C, второго T_2 = 800–850 °C. Времена изотермических выдержек τ_1 = 10 ч, τ_2 = 5 ч. Производился подбор оптимальных температур спекания ($T_{СП}$) из интервала 900–950 °C. Режимы спекания выбирались такие, при которых плотность керамических образцов была максимальной.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре «ДРОН–3» (CoK_α-излучение). Определялись фазовый состав, параметры кристаллической ячейки наблюдаемых фаз, теоретический (V) и экспериментальный ($V_{изм}$) объемы ячейки, рассчитывались рентгеновская (ρ_{X-ray}) и относительная ($\rho_{rel.}$) плотности. Выявлялись модуляции структуры. Микронапряжения $\Delta d/d$ рассчитывались аналитически методом аппроксимации.

Исследования элементного состава выполнены методом электронно-зондового микроанализа на модернизированном растровом электронном микроскопе Камебакс-микро с WDS-аналитической системой.

Зерна керамик наблюдались на оптическом микроскопе “DMI5000 M” в режиме отраженного света с увеличением от 200х до 1000х. Микроструктура выявлялась термическим травлением. Черно-белые фотографии поверхности объектов подвергались компьютерной обработке, в результате которой выявлялась очищенная от посторонних шумов сетка сечений границ зёрен керамики. Расчеты проводились по ячейкам, приходящимся на границы зерен образцов. Этим ячейкам присваивались единичные значения веса. Спектры обобщенных размерностей (размерностей Реньи) D_q и $f(\alpha)$-спектры определялись согласно стандартной интерпретации мультифрактального формализма [3] как соотношения (1) — (4), где $\{\mu_i\}$ — мера, генерируемая при равноячеечном разбиении евклидового пространства, охватывающего исследуемый объект, на N ячеек размера ε с выполнением условия (5).

$$\tau(q) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N} \mu_i^q}{\ln \varepsilon} \qquad (1)$$

$$\alpha(q) = \frac{d\tau}{dq} \qquad (2)$$

$$f(\alpha) = q\alpha - \tau \qquad (3)$$

$$D_q = \frac{\tau}{q-1} \qquad (4)$$

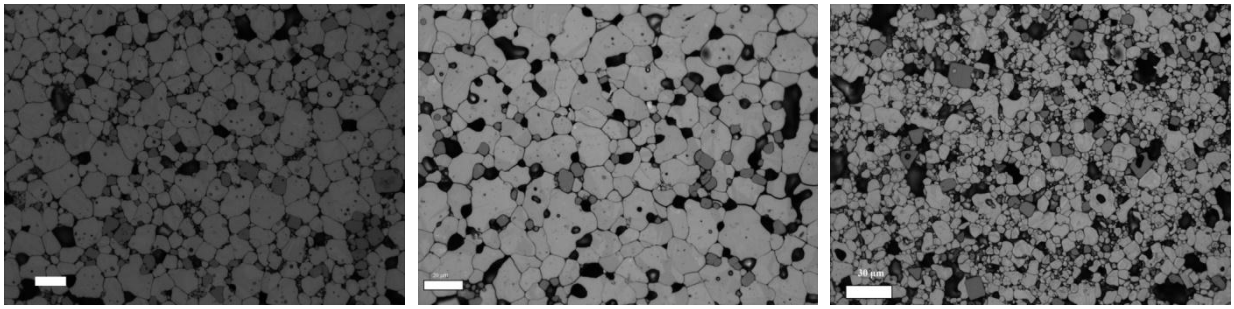
$$\sum_{i=1}^{N} \mu_i = 1 \qquad (5)$$

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\sum_{i=1}^{N} \mu_i \ln(\mu_i)}{\ln \varepsilon} \qquad (6)$$

Для параметризации, как наиболее информативные [3], нами использованы следующие параметры канонических спектров: 1) фрактальная размерность D_0; 2) параметр однородности $f_\infty = f(\alpha(q))$ при $q >> 1$ — показатель характера распределения единичных элементо структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру (в расчетах $f(\alpha(q))$ для $q >> 1$ значение параметра q принималось равным 40 как близкое к асимптоте); 3) параметр «упорядоченности» $\Delta_\infty = D_1 - D_q$ при $q >> 1$ — характеристика степени нарушения симметрии меры изучаемой структуры по отношению к мультифрактальному преобразованию. В расчетах D_q для $q >> 1$ значение параметра q также принималось равным 40. D_0 по определению связана с формой зёренной границы, а также со степенью самоподобия сечений зёренных границ [4]. Минимумы параметра однородности соответствуют максимальным значениям микродеформаций в кристаллической структуре [5]. Максимумы параметра упорядоченности, связанного по определению информационной размерности (D_1) с энтропией системы зёренных границ (6) и с пространственной корреляцией распределения элементов структуры (D_∞), соответствуют состояниям с устойчивыми распределениями зёрен керамики в пространстве по форме и размерам [5].

Для ряда образцов сканирующим нанотвердомером «НаноСкан–3D» были определены твердость и модуль упругости керамики в микро- и нанодиапазонах согласно стандарту ISO 14577.

Полученные ТР обладали высокими значениями экспериментальной и относительной (90÷94) % плотностей, которые соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90÷95) %. По керамической технологии беспримесные образцы удавалось получить при использовании крупноионных модификаторов и в весьма узких диапазонах концентраций. Для La это $0{,}090 < x \le 0{,}120$, для Pr — $0{,}120 < x \le 0{,}175$, для Gd, Eu, Sm — $0{,}120 < x < 0{,}140$. Остальные ТР, полученные с использованием перечисленных модификаторов, содержали примесные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$, а начиная с некоторых достаточно больших значений x в керамиках наблюдалось образование соединений с высокой концентрацией модификатора типа $Bi_{0,75}La_{025}FeO_3$ и $Bi_{0,6}La_{0,4}FeO_3$. Примеси распределялись в керамиках в виде отдельных зерен (рис. 1). Все ТР, модифицированные «малоразмерными» ионами РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), содержали от 7 до 30 % $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$.

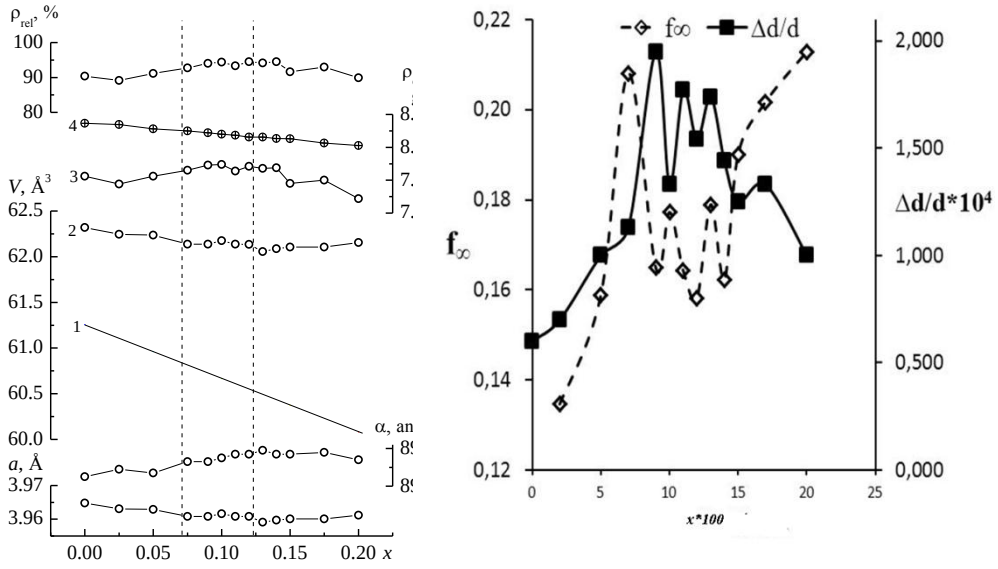


$Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ $Bi_{0,95}Pr_{0,05}FeO_3$ $Bi_{0,95}Gd_{0,05}FeO_3$

Рис. 1. Распределение примесей в микроструктуре модифицированных керамик. Зерна примесей $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$ — серые, прямоугольной формы

Установлено, что по воздействию на кристаллическую структуру BFO модификаторы можно разделить на две группы, в которых элементы следуют в порядке убывания величины эффективного ионного радиуса: 1) La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb; 2) Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Модификаторы 1-й группы приводят к образованию ТР замещения, симметрия которых понижается. РЗЭ во всех случаях зависимости объема элементарной ячейки $V_{изм.}(x)$ не соответствуют теоретическим зависимостям $V(x)$, рассчитанным для ТР замещения в A-позиции, их наклон значительно меньше. Таким образом количество модификаторов, участвующих в ТР $Bi_{1-x}A_xFeO_3$, оказывается ниже номинального. В 1-й группе при увеличении концентрации модификатора в керамиках последовательно возникают и сосуществуют исходная ромбоэдрическая ($P_э$) фаза (пространственная группа $R3c$), ромбическая фаза типа $GdFeO_3$, группа *Pnma* (P_1) ромбическая фаза типа $PbZrO_3$, группа *Pnam* (P_2), и фазы с моноклинным типом ячейки. С уменьшением ионного радиуса модификатора изменения фазовых состояний становятся более выраженными. Так, для ТР с La при $x < 0{,}25$ фаза P_1 проявляется в малых, периодически изменяющихся количествах, об её возникновении и поведении можно судить по аномальному поведению параметров $P_э$ ячейки, мезоструктурным изменениям и изменениям мультифрактальной однородности микроструктуры (рис. 2). При приближении к границе морфотропной области (МО) в плоскостях сопряжения матрицы ($P_э$ фазы с $a \approx 3{,}965$ Å, $\alpha \approx 89{,}45$ °) с растущими кластерами возникающей P-фазы, микродеформации $P_э$-ячеек резко увеличиваются. По достижению предела упругости кластеры новой фазы начинают отрываться от матрицы, и $\Delta d/d$ значительно снижаются. Именно такое поведение $\Delta d/d$ (x) мы и наблюдаем на рис. 2, *б*. Видна серия затухающих максимумов $\Delta d/d$ (x) в интервале $0{,}75 < x < 0{,}15$, но не виден пик, соответствующий второй границе МО. Таким образом, однофазная $P_э$ область расположена в интервале $0{,}00 \le x < 0{,}75$, а в интервале $0{,}075 \le x < 0{,}20$ находится широкая МО. Признаки второй фазы проявляются на рентгеновских линиях (111), (200) и (220). При $x = 0{,}075$ появляется слабый максимум рядом с линией 200 со стороны больших углов θ. При $x = 0{,}09$ этот

пик размывается. Такая периодичность — появление четкого пика и его размытие — сохраняется вплоть до x = 0,20. Профили линий (220) и (111) изменяются либо в виде размытия, либо в виде появления у основания линий максимумов, свидетельствующих о модуляции структуры. Параметр f_∞ в области $0{,}075 \le x \le 0{,}130$ изменяется строго в противофазе к $\Delta d/d$, отклонения от этого правила в областях $0{,}00 \le x < 0{,}075$ и $0{,}13 \le x \le 0{,}20$ связаны с присутствием примесных фаз при $0{,}13 \le x$ с достижением кластерами новой фазы критических размеров. Возникновение второй фазы при росте x имеет характер периодически повторяющегося распада ТР и образования распределенных в матрице нанообластей новой фазы, которая идентефицирована как P_1 с $\overline{a} \approx 3{,}934$ Å. Приведенные рассуждения подтверждаются результатами проведенного ранее исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) керамик $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ [6] и электронно-зондовым микроанализом состава полученных керамик. Зерна керамик с $x \le 0{,}09$ в номинальном составе представляют собой совокупность нанообластей с содержанием La от 0 до 4 %. Начиная с x = 0,10 в зернах, наряду содержащими (0–4) % La, наблюдаются также нанообласти, содержащие (6–8) % La. Учитывая приведенные выше данные исследования структуры, области с повышенным содержанием La принадлежат фазе с ромбической симметрией типа P_1, области с низкой — к ромбоэдрической. При увеличении x до 0,15 наблюдается рост числа нанообластей с «высоким» содержанием La и увеличение концентрации La в них. При этом области, содержащие (0–4) и (6–11) % La, продолжают сосуществовать и в границах одного зерна, но доля нанообластей с «чистым» $BiFeO_3$ снижается. Начиная с x = 0,14 наблюдались включения состава $Bi_{0,75}La_{0,25}FeO_3$ и при дальнейшем росте x — $Bi_{0,70}La_{0,30}FeO_3$. Рост размеров возникающих нанообластей P_1 должен приводить к их объединению. Объединенные области должны более существенно влиять на свойства содержащих их кристаллитов. Было предпринято специальное исследование твердости на уровне зеренной структуры керамики с помощью сканирующего нанотвердомера («Наноскан–3D»). Исследования твердости в нанодиапазоне показали, что твердости примесных фаз и межзеренных границ также незначительно отличаются от твердости тела зерна. В то же время при достижении x значения 0,13 происходит резкое снижение прочности и упругих характеристик зерна керамики. При сопоставлении данных рентгеноструктурных исследований, спектров КРС и мультифрактального анализа — согласованные локальные максимумы параметра однородности f_∞ и микродеформации $\Delta d/d$ в точке x = 0,13 (рост f_∞ означает снижение напряжений во всей системе керамического объекта, а увеличение $\Delta d/d$ мы наблюдаем для, пока еще основной, $P_э$-фазы) — приходим к выводу, что в этой точке начинается объединение нанокластеров фазы P_1 в $P_э$-матрице.



а *б*

Рис. 2. Зависимости параметров a, α, теоретического (*1*) и экспериментального (*2*) объемов V, ромбоэдрической ячейки, измеренной (*3*), рентгеновской (*4*) и относительной плотностей ρ (*а*) и мультифрактального параметра f_∞ и микродеформации $\Delta d/d$ (*б*) керамик $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ от x

В ТР, модифицированных Pr, ионный радиус которого ниже, при увеличении x происходит намного более выраженная смена фаз (рис. 3, *а*): в интервале $0 \le x \le 0{,}05$ существует только $P_э$-фаза, в интервале $0{,}05 < x \le 0{,}075$ расположена область сосуществования $P_э$ и двух ромбических фаз, содержание последних не превышает 10 %. Появление R-фазы внутри области сосуществования фаз коррелирует с данными работ [7, 8], в которых исследовалась последовательность структурных переходов в ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ [7] и $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ [8] при изменении концентрации РЗЭ ионов и температуры. При $x \ge 0{,}25$ ромбоэдрическая фаза уже не обнаруживается. Наблюдается смесь P_1- и P_2-фаз с постепенным уменьшением количества P_1 при росте x (рис. 3, *б*). В ТР с Gd изменения фазовой картины происходят еще быстрее, смесь P_1 и P_2 превалирует уже начиная с $x \ge 0{,}15$. Дальнейшее снижение ионного радиуса модификатора (Sm, Eu, Gd, Tb) приводит к образованию фаз

с моноклинной симметрией. Модификаторы 2-й группы образуют ТР внедрения и не изменяют исходной симметрии ромбоэдрической симметрии BFO. Мезоструктурные и микроструктурные изменения в керамиках 1-й группы происходят по аналогичным сценариям.

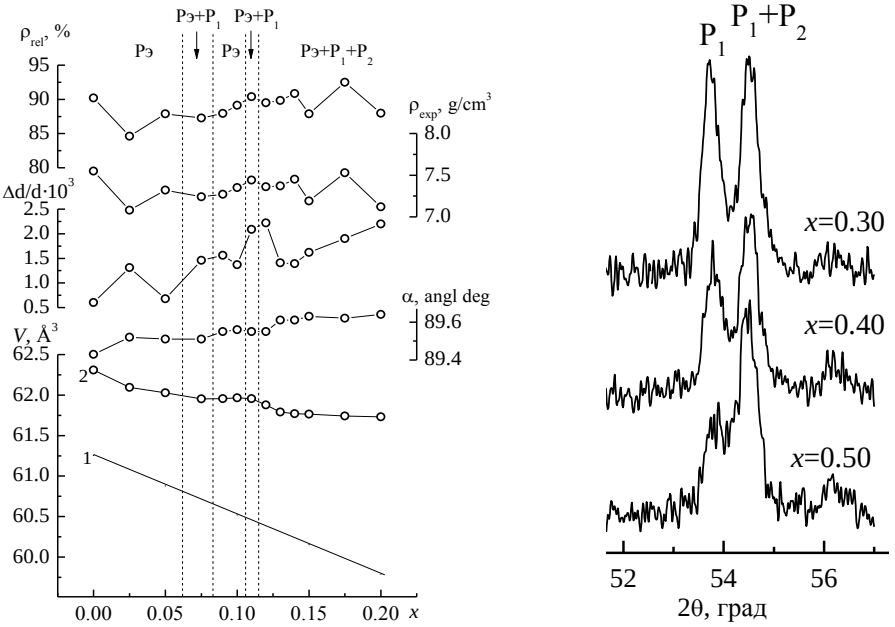


Рис. 3. Зависимости параметра α, теоретического (*1*) и экспериментального (*2*) объемов *V*, ромбоэдрической ячейки, микродеформаций $\Delta d/d$, экспериментальной ($\rho_{эксп}$) и относительной (ρ_{rel}) плотностей (*a*), интенсивности линии (200) керамик $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ от *x*

Таким образом, при получении по керамической технологии системы $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ с редкоземельными модификаторами 1-й группы (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) в области номинальных концентраций РЗЭ $0{,}00 \le x \le 0{,}20$ не образуется непрерывный ряд твердых растворов. Полученные керамики представляют собой композиты со сложным нерегулярным строением. В их эволюции с увеличением содержания модификатора можно выделить три этапа: I — РЗЭ участвует в формировании структуры материала, снижая его дефектность и препятствуя локальному нарушению стехиометрии как за счёт снижения концентрации вакантных *A*-позиций, так и за счет уменьшения возможных потерь кислорода; II — дальнейшее накопление лантана в структуре приводит к образованию устойчивого ТР или соединения, содержащего ~ 7 % РЗЭ, с относительно узкой областью гомогенности и, как следствие, возникновению нерегулянных ТР с его участием; III — при дальнейшем росте номинальных *x* происходит распад ТР с формированием зёрен соединений с переменным соотношением элементов, по составу близких к $Bi_{0,93}A_{0,07}FeO_3$ и $Bi_{0,75}A_{0,25}FeO_3$. Повышение $T_{сп.}$ ТР сдвигает область ФП в системе $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ в сторону $AFeO_3$. Схема аналогична для всех ТР $Bi_{1-x}A_xFeO_3$, модифицированых РЗЭ первой группы. Для Pr она показана на рис. 4. При уменьшении ионного радиуса модификатора ширина этапов по оси *x* уменьшается, а сами этапы смещаются влево.

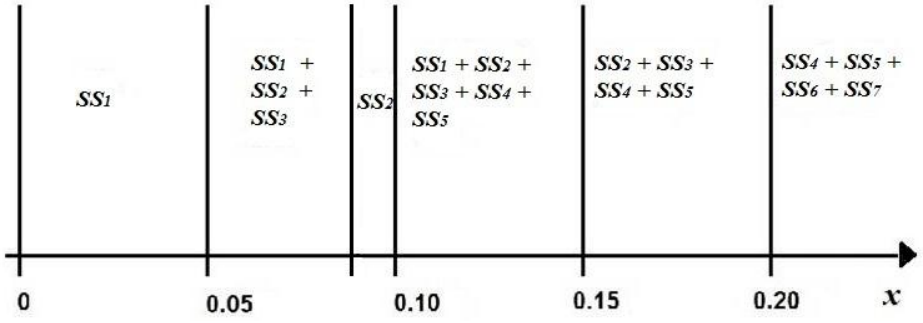


Рис. 4. Схема образования ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$:
SS_i — твердые растворы, возникающие в керамике в соответствующей области номинальных *x* (ось абсцисс); x_{in} — фактическое содержание модификатора в ТР; SS_1 — $0{,}04 \le x_{in} \le 0{,}05$; SS_2 — $x_{in} \approx 0{,}07$; SS_3 — $0{,}05 \le x_{in} < 0{,}07$; SS_4 — $0{,}07 < x_{in} \le 0{,}11$; SS_5 — $x_{in} \approx 0{,}30$; SS_6 — $0{,}11 < x_{in} \le 0{,}15$; SS_7 — $x_{in} \approx 0{,}50$

По результатам исследований можно сделать вывод: получаемые по керамической технологии ТР BFO, модифицированного ионами РЗЭ, в общем случае являются композитами, которые включают в себя смесь нескольких ТР вида $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ с различными *x* и симметриями кристаллической ячейки, имеют нано-, мезо- и микроструктурные аномалии. В них вероятны включения промежуточных компонентов $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$. Для получения на базе BFO, модифицированного РЗЭ, основ для сегнетомагнитных материалов — использовать области составов с минимальным содержанием примесных фаз, максимально задействовать области фазовых неустойчивостей ТР, в которых достигаются экстремальные значения макроотклико в и избегать областей с высокой концентрацией мезоскопических неоднородностей, критически снижающих качество керамики.

Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 3.1246.2014/К «Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли» — к интеллектуальным материалам», инициативных научных проектов в рамках базовой части государственного задания: «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред» (№ 3.6371.2017/БЧ) и «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем» (№ 3.6439.2017/БЧ).

Литература

1. $Bi_{1-x}R_xFeO_3$ (R = rare earth): a family of novel magnetoelectrics / Z. V Gabbasova. et al. // Phys. Lett. A. 1991. Vol. 158. P. 491–498.
2. Звездин А. К., Пятаков А. П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // УФН. 2009. Т. 179, № 8. С. 897–904.
3. Встовский Г. В., Колмаков А. Г., Бунин И. Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 116 с.
4. Эффекты самоподобия, фрактальные параметры зеренных границ и совершенство кристаллической структуры в ниобатных сегнетокерамиках / В. В. Титов др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2005. Т. 69, № 7. С. 1046–1048.
5. Титов В. В., Титов С. В., Резниченко Л. А. Влияние полиморфизма Nb_2O_5 на мультифрактальные параметры зеренной структуры, совершенство кристаллической структуры и свойства ниобатных сегнетокерамик // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7, спец. вып., ч. 1. С. 275–278.
6. Исследование структурного упорядочения в керамических сегнетомагнетиках $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Н. А. Теплякова и др. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119, № 3. С. 469–475.
7. Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу / Д. В. Карпинский др. // ФТТ. 2014. Т. 56, вып. 4. С. 673–678.
8. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ / Д. В. Карпинский и др. // ФТТ. 2014. Т. 56, вып. 11. С. 2191–2196.

Сведения об авторах

Титов Сергей Валерьевич
кандидат физико-математических наук, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
svtitov@sfedu.ru
Шилкина Лидия Александровна
старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
lid-shilkina@yandex.ru
Вербенко Илья Александрович
доктор физико-математических наук, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
ilich001@ya.ru
Алёшин Владимир Афанасьевич
старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
alyoshin09@ip.rsu.ru
Шевцова Светлана Ивановна
кандидат физико-математических наук, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
snigela@yandex.ru
Хасбулатов Сидек Вахаевич
научный сотрудник, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
said_vahaevich@mail.ru

Резниченко Лариса Андреевна
доктор физико-математических наук, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
ilich001@yandex.ru

Titov Sergei Valerievich
PhD (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
svtitov@sfedu.ru
Shilkina Lidiya Aleksandrovna
Senior Researcher, Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
lid-shilkina@yandex.ru
Verbenko Iliya Alekcandrovich
Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
Ilich001@ya.ru
Aleshin Vladimir Afanasievich
Senior Researcher, Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
alyoshin09@ip.rsu.ru
Shevtsova Svetlana Ivanovna
PhD (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
snigela@yandex.ru
Khasbulatov Sidek Vahaevich
Researcher, Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
said_vahaevich@mail.ru
Reznichenko Larisa Andreevna
Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
ilich001@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.764-767
УДК 661.847.92

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ, АЛЮМИНИЕМ

Е. Л. Тихомирова, Ю. А. Савельев, О. Г. Громов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Установлено, что методом сжигания $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при температуре 200 °С и расходе сахара 4 г получены порошки чистого ZnO с размером частиц 38 нм. Для сохранения минимального размера частиц легированного ZnO наиболее подходящим является легирование оксидом In_2O_3, хотя для практического применения перспективно легирование оксидом алюминия, который намного дешевле.

Ключевые слова:

сцинтилляционная оптическая керамика, ZnO, нанопорошки, легирование, метод сжигания.

SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF ZINC OXIDE DOPED WITH GALLIUM, INDIUM AND ALUMINA

E. L. Tikhomirova, Yu.A. Saveliev, O. G. Gromov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

It has been found that $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ burning at temperature of 200 °C and a sugar consumption of 4 g produced powders of pure ZnO with a particle size of 38 nm. To maintain the minimum particle size of doped ZnO, doping with In_2O_3 is most suitable, although for practical use, doping with aluminum oxide, which is much cheaper, is promising.

***Keywords*:**

scintillation optical ceramics, ZnO, nanopowders, alloying, combustion method.

В настоящее время имеются предпосылки создания сверхбыстрой эффективной сцинтилляционной оптической керамики на основе ZnO для быстродействующих высокочувствительных детекторов ионизирующих

излучений, которые могут быть востребованы в компонентах систем безопасности и таможенного контроля, медицинской диагностической и космической технике, промышленной дефектоскопии, геофизике. При изготовлении таких детекторов важны следующие характеристики ZnO: прозрачность в видимой области спектра, хорошие термические и механические свойства, высокая плотность (5,61 г/см^2) и высокая радиационная стойкость. Для увеличения электронной проводимости ZnO используют легирование его трехвалентными катионами (Ga^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}). Установлено, что ZnO : Ga и ZnO : In обладают малым временем высвечивания и высоким световыходом, т. е. имеют самую высокую среди известных люминофоров добротность (отношение световыход / время спада) [1].

Такая керамика может быть изготовлена методом горячего прессования высокочистых сцинтилляционных нанопорошков на основе ZnO с контролируемыми составом, размером и морфологией частиц. Основой технологии является масштабное получение нанопорошков ZnO со сферическими частицами размером не более 150 нм [2].

Ультратонкие порошки ZnO можно получить гидролизом карбоксилатных солей цинка [3], сольвотермическим [4] и гидротермальным синтезом [5], распылительным пиролизом [6].

В работе [7] порошки оксида цинка, легированного галлием (0,075 мас. %), получены методом сжигания гидративного нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и нитрата галлия $Ga(NO_3)_3$ при температуре 145 °С с использованием в качестве топлива сахарозы с расходом 0,6 г на 1 г конечного продукта. Продукт сжигания прокаливали при 500 °С в течение 1 ч для удаления примеси углерода. Получен порошкообразный ZnO : Ga с удельной поверхностью $S_{уд.}$ = 17,8 м^2/г и расчетным размером частиц 60 нм. Методом электронной микроскопии с использованием трансэмиссионного электронного микроскопа «ТЕМ–125» установлено, что частицы порошка являются сферическими диаметром 40–80 нм. Для некоторых частиц наблюдается сильный неоднородный контраст (точки и пятна в пределах частицы), что свидетельствует об их поликристаллическом строении.

Целью данной работы является получение порошков чистого и легированного ZnO с размерами частиц на уровне 100 нм методом сжигания с применением сахарного песка в качестве топлива.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали гидративные нитраты $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $A1(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $In(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и коммерческий сахар. Образцы чистого ZnO получали сухим способом. При этом навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и сахара, взятых из расчета синтеза 10 г ZnO, загружали в однолитровый термостойкий стеклянный стакан, перемешивали стеклянной палочкой, стакан помещали в предварительно нагретый до заданной температуры сушильный шкаф и после 40-минутной выдержки извлекали его для охлаждения на воздухе. Образцы легированного ZnO получали сухим и мокрым способами. При мокром способе навески исходных веществ в стехиометрических количествах загружали в стеклянный стакан, добавляли 10 мл воды, оставляли на 7–10 мин до достижения сиропообразного состояния и помещали в сушильный шкаф. Во всех случаях продукт сжигания измельчали в агатовой ступке и прокаливали при 500 °С в течение 1 ч.

Удельную поверхность $S_{уд.}$ варисторных порошков определяли методом термической десорбции азота на лабораторном электронном измерителе удельной поверхности и пористости “Flow Sorb II 2300”. Средний размер частиц порошков вычисляли по формуле: $d = К/S_{уд.} \cdot \rho$, где d — средний диаметр частиц; К — коэффициент формы частиц, равный 6 для сферических и кубических частиц; ρ — плотность вещества.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены свойства порошка чистого ZnO в зависимости от расхода сахара в интервале 3–5 г и температуры. Из полученных данных следует, что оптимальными условиями получения наноразмерного порошка ZnO являются: расход сахара 4 г на 10 г конечного продукта, температура синтеза 200 °С. В результате образуется порошкообразный ZnO с размером частиц 38 нм.

Таблица 1

Свойства порошка чистого ZnO в зависимости от условий синтеза

П / п	Расход сахара, г	Температура, °С	$S_{уд.}$, м^2/г	Размер частиц, нм
1	3,0	200	17,67	60
2	3,5	200	18,91	57
3	3,5	300	16,6	64
4	4	200	28,1	38
5	5	200	26,8	40

В связи с полученными данными синтез образцов легированного ZnO проводили при 200 °С с расходом сахара 4 г. Легирование осуществляли в двух-, трёх- и четырехкомпонентных системах. Суммарная добавка легирующих компонентов составляла 0,05, 0,1 и 0,15 мас. % в пересчете на соответствующие оксиды (Ga_2O_3, In_2O_3, Al_2O_3).

Из данных табл. 2 (опыты № 1–15) следует, что в бинарных системах размер частиц ZnO при мокром синтезе меньше, чем при сухом синтезе.

Таблица 2

Свойства порошков легированного ZnO в зависимости от состава и вида синтеза

П / п	Состав	Вид синтеза	$S_{уд.}$, $м^2/г$	Размер частиц, нм
1	ZnO / In (0,05 мас, %)	Сухой	18,6	57
2	ZnO / In (0,05 мас, %)	Мокрый	22,8	47
3	ZnO / In (0,1 мас, %)	Сухой	21,2	50
4	ZnO / In (0,1 мас, %)	Мокрый	27,6	39
5	ZnO / In (0,15 мас, %)	Сухой	23,5	45
6	ZnO / In (0,15 мас, %)	Мокрый	30,9	34
7	ZnO / Ga (0,05 мас, %)	Мокрый	16,2	66
8	ZnO / Ga (0,1 мас, %)	Мокрый	20,0	43
9	ZnO / Ga (0,1 мас, %)	Сухой	18,8	57
10	ZnO / Ga (0,15 мас, %)	Мокрый	27,1	39
11	ZnO / Al (0,05 мас, %)	Мокрый	17,7	60
12	ZnO / Al (0,1 мас, %)	Мокрый	27	40
13	ZnO / Al (0,1 мас, %)	Сухой	25	43
14	ZnO / Al (0,15 мас, %)	Мокрый	29	37
15	ZnO / Al (0,15 мас, %)	Сухой	26,8	40
16	ZnO / In, Al (0,05 %)	Мокрый	19	56
17	ZnO / In, Al(0,1 %)	Мокрый	22,5	47
18	ZnO / In, Ga, Al(0,05 %)	Мокрый	18,5	58
19	ZnO / In, Ga, Al(0,1 %)	Мокрый	24,5	44

При этом в ряду ZnO : In → ZnO : Al → ZnO : Ga имеет место увеличение размера частиц легированного ZnO по сравнению с размером частиц чистого ZnO:

при добавке легирующего оксида 0,05 мас, % на 24 → 58 → 74 %;

при добавке легирующего оксида 0,10 мас, % на 2,6 → 13 → 39 %;

при добавке легирующего оксида 0,15 мас, % на -10,5 → -2,6 → 2,6 %,

Кроме того, при росте величины добавки легирующего оксида относительный процент увеличения частиц ZnO снижается, а при добавке 0,15 мас. % In_2O_3 и Al_2O_3 происходит относительное уменьшение размера частиц на 10,5 и 2,6 % соответственно. При этом образуются частицы легированного ZnO размером 34 и 37 нм.

В тройных (опыты № 16–17) и четверных (опыты № 18–19) системах при мокром синтезе размер частиц легированного ZnO находится в интервале 44–58 нм.

На основании проведенных исследований установлено, что методом сжигания $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при температуре 200 °С и расходе сахара 4 г получены порошки чистого ZnO с размером частиц 38 нм. Сохранение минимального размера частиц легированного ZnO обеспечивается мокрым способом синтеза с использованием In_2O_3 и Al_2O_3 в качестве легирующих добавок.

Литература

1. 65-years of ZnO research-old and very recent results / C. Klingshirn et al. // Phys. Status Solidi. 2010. B. 247, no. 6. P. 1424–1447.
2. Структурные, оптические и сцинтилляционные характеристики ZnO-керамики / Е. И. Горохова др. // Оптический журнал. 2011. Т. 78, № 11. С. 85–95.
3. Rodriguez-Gattorno G., Santiago-Jacinto P., Rendon-Vazquez L. Novel synthesis pathway of ZnO nanoparticles from the spontaneous hydrolysis of zinc carboxylate salts // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, no. 46. P. 12597–12604.
4. A new reaction to ZnO nanoparticles / Du Hongchu et al. // Chem. Lett. 2004. Vol. 33, no. 6. P. 770–771.
5. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность высокодисперсных порошков ZnO / А. С. Шапорев и др. // ЖНХ. 2006. Т. 51, № 10. С. 1621–1625.
6. Widiyastuti W., Wang Wei-Ning, Purwanto Agus. Pulse combustion-spray pyrolysis process for the preparation of nano- and submicrometer-sized oxide particles // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90 [12]. P. 3779–3785.
7. Получение нанопорошков ZnO : Ga методом сжигания / Ю. А. Савельев и др. // ЖПХ. 2013. Т. 86, вып. 2. С. 299–302.

Сведения об авторах

Громов Олег Григорьевич
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
gromov_og@chemy.kolasc.net.ru
Тихомирова Елена Львовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru
Савельев Юрий Алексеевич
научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

Gromov Oleg Grigorjevich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
gromov_og@chemy.kolasc.net.ru
Tikhomirova Elena Ljvovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru
Savelyev Yury Alekseevich
Researcher. I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.767-771
УДК 546.26 : 544.015.4

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ

А. Г. Фазлитдинова, В. А. Тюменцев

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия

Аннотация

Рассмотрено влияние режимов термомеханической обработки на закономерности структурных и химических превращений материала полиакрилонитрильных нитей, изготовленных с применением диметилсульфоксида, в процессе термостабилизации. Двухстадийную термообработку проводили поэтапно в атмосфере воздуха при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс первоначально при 200 °С в течение 5, 15 и 30 мин, дальнейшая термостабилизация при 265 °С.

Ключевые слова:

полиакрилонитрильное волокно, фазовое превращение, область когерентного рассеяния, текстура.

THE INFLUENCE OF PRETREATMENT ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYACRYLONITRILE FIBER

A. G. Fazlitdinova, V. A. Tyumentsev

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract

The influence of thermomechanical treatment regimes on the regularities of structural and chemical transformations of polyacrylonitrile fibers made with the use of dimethylsulfoxide during thermal stabilization, has been considered. The two-stage thermotreatment was carried out step-by-step in an air atmosphere with a constant loading of 0,6 g / tex initially at 200 °C for 5, 15 and 30 minutes and further thermal stabilization at 265 °C.

Keywords:

polyacrylonitrile fiber, phase changes, coherent scattering region, texture.

Эксплуатационные характеристики углеродных волокон, получаемых на основе полиакрилонитрильной (ПАН) нити, определяются конечной структурой, на формирование которой существенное влияние оказывают режимы термомеханической обработки уже на стадии термостабилизации [1–2]. Одной из важнейших технологических операций, существенно влияющей на физико-механические свойства углеродных волокон, получаемых на основе ПАН-нитей, является термостабилизация, в процессе которой в объеме исходного материала при температуре 200–300 °С формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна. Процесс развивается в твердой фазе и сопровождается объемными изменениями. Однако изучению тонкой структуры волокна-прекурсора на различных стадиях перехода в термостабилизированное состояние уделяется недостаточное внимание.

Исследования выполнены на ПАН-волокнах (содержание метилакрилата 5 вес. %), изготовленных с применением диметилсульфоксида. Проведена серия экспериментов с предварительной изотермической обработкой при 200 °С в течение 5, 15 и 30 мин. Далее жгутик, содержащий 500 филаментов, извлекали из печи, охлаждали до комнатной температуры и осуществляли последующую термостабилизацию при температуре 265 °С. Двухступенчатую термомеханическую обработку (ТМО) проводили в атмосфере воздуха при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс, время перемещения жгутика в печь и из печи — 1–2 с, точность поддержания температуры ±1 °.

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра “D8 ADVANCE” (фильтрованное CuK_α-излучение). Для обеспечения условия самофокусировки дифрагированного пучка по Брэггу — Брентано волокно располагали в виде тонкого (0,1–0,2 мм) слоя нитей. Профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого областями когерентного рассеяния (ОКР), ориентированными относительно оси нити под углом φ от 0 до ±5 º (шаг съемки один градус), анализировали используя Origin 8. Межплоскостное расстояние (d) и средние размеры ОКР (L) вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов. Для характеристики текстуры материала ПАН использовали величину Z — ширину (в градусах) на половине высоты зависимости максимальной интенсивности дифракционного максимума 010 от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити, в интервале которой ориентировано ~75 % исследуемого материала [3].

Во время термомеханической обработки ПАН волокна в атмосфере воздуха при различных режимах ТМО наблюдается первоначально пластическое течение материала. Так, в процессе ТМО при 200 °С в течение 5 мин наблюдается плавное изменение длины жгутика на ~1 % (рис. 1). При этом продолжение ТМО до 30 мин не влияет на увеличение линейных размеров нити, а также параметр текстуры Z материала, который составляет ~3,6–3,7 ° (рис. 2). Средние размеры ОКР1, ориентированных под углом φ = 0 °, определенные по интегральной ширине экспериментально наблюдаемых дифракционных максимумов 010, по сравнению с исходным ПАН-волокном увеличились на 43 и 28 % (табл. 1 и 2).

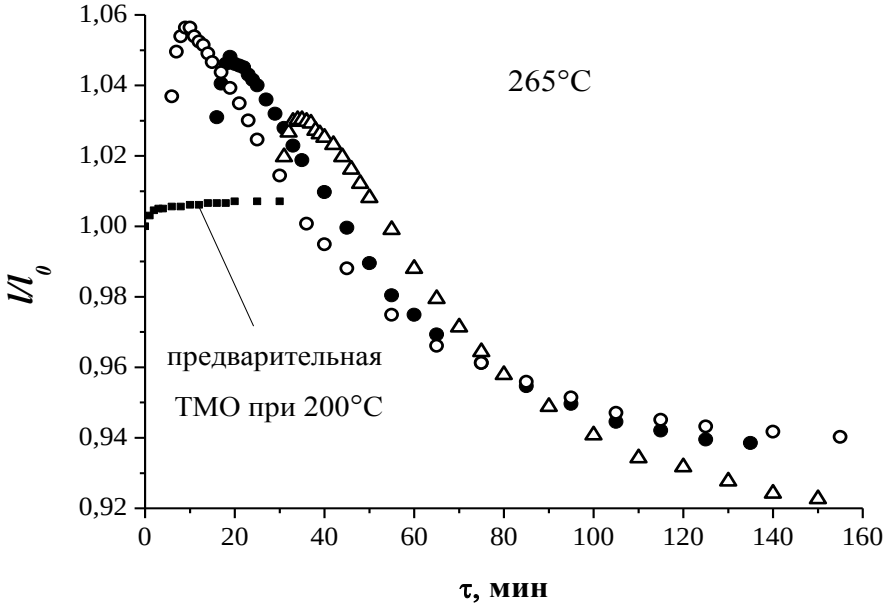


Рис. 1. Относительное изменение линейных размеров ПАН-нити в процессе изотермической ТМО при 200 и 265 °С. Предварительная термообработка при 200 °С в течение:
○ — 5 мин; ● — 15 мин и Δ — 30 мин

Таблица 1

Изменение размеров ОКР ($L_{\varphi=0^\circ}$), межплоскостного расстояния ($d_{\varphi=0^\circ}$)
и параметра текстуры (Z) материала ПАН-волокна в процессе двухстадийной термостабилизации
при предварительной ТМО в течение 5 мин при 200 °С

T, °С	Продолжительностьобработки, мин	L, нм		d, ангстрем		Параметр текстуры Z, °
		ОКР1	ОКР3	ОКР1	ОКР3	
Исходное ПАН-волокно		11,1	2,8	5,286	3,348	3,95
200	5	15,9	2,5	5,220	3,256	3,8
265	10	17,8	1,9	5,261	3,335	3,4
	20	15,0	1,7	5,236	3,376	3,8
	30	13,8	2,3	5,249	3,390	3,9
	40	9,7	2,5	5,281	3,456	4,2
	60	6,2	1,8	5,258	3,461	5,0
	120	5,2	1,6	5,283	3,465	5,1
	180	0,9	1,5	5,345	3,478	–

Таблица 2

Изменение размеров ОКР ($L_{\varphi=0^\circ}$), межплоскостного расстояния ($d_{\varphi=0^\circ}$)
и параметра текстуры (Z) материала ПАН-волокна в процессе двухстадийной термостабилизации
при предварительной ТМО в течение 15 мин при 200 °С

T, °С	Продолжительность обработки, минтель	L, нм		d, ангстрем		Параметр текстуры Z, °
		ОКР1	ОКР3	ОКР1	ОКР3	
Исходное ПАН волокно		11,1	2,8	5,286	3,348	3,95
200	15	14,2	1,9	5,200	3,215	3,8
265	10	17,3	2,6	5,233	3,278	3,4
	20	15,8	1,8	5,226	3,325	3,6
	30	10,8	2,2	5,270	3,444	4,0
	40	9,4	2,1	5,267	3,458	4,5
	60	7,5	2,0	5,288	3,429	5,3
	120	4,1	1,8	5,331	3,483	–

В процессе термостабилизации на второй стадии при 265 °С наблюдается активное увеличение длины жгутика. Так, величина ℓ/ℓ_0 возрастает на ~5 % после 5 мин термообработки (предварительная термостабилизация в течение 5 мин при 200 °С) — рис. 1. У волокна, прошедшего первую ступень ТМО в течение 15 и 30 мин, ℓ/ℓ_0 увеличивается на 4 и ~2,5 % соответственно. ПАН-нить становится более текстурированной, параметр Z уменьшается до ~3,4 °. Дальнейшая изотермическая термостабилизация сопровождается усадкой жгутика. При этом увеличение продолжительности ТМО при 200 °С активизирует этот процесс, усадка нити заканчивается уже через ~120 мин. Величина ℓ/ℓ_0 в конце термостабилизации составляет 0,95 и 0,92 для нитей прошедших предварительную термообработку в течение 15 и 30 мин соответственно.

Более активное изменение текстуры ПАН-материала наблюдается у волокна, прошедшего предварительную ТМО в течение 5 мин при 200 °С, параметр Z материала начинает резко увеличиваться после 10 мин при 265 °С. По истечению 60 мин ТМО величина Z составляет ~5,0 ° и в дальнейшем практически не изменяется вне зависимости от продолжительности предварительной термостабилизации (рис.2).

Результаты относительного изменения линейных размеров ПАН-жгутика в процессе ТМО несколько отличаются от опубликованных ранее [4]. В [4] отмечается, что ℓ/ℓ_0 на первом этапе изотермической стабилизации при 200 °С в течение 10 мин составило ~2 % (в нашем случае ℓ/ℓ_0 ~ 1 %). В процессе ТМО при 265 °С наблюдалась первоначально вытяжка жгутика на ~5 %, затем происходила усадка, которая составила ~15 %.

Наблюдаемые отличия изменения ℓ/ℓ_0 (продолжительность ТМО при 200 °С 10 мин) и текстуры ПАН, опубликованные в [4], от приведенных в данной работе обусловлены тем, что эксперимент выполнен на ПАН-волокнах той же партии, но подвергнутых естественному старению при нормальных условиях в течение 2 лет.

Рентгеновская дифракционная картина такой ПАН-нити также отличается от приведенной в [4]. Характерный для структуры ПАН дифракционный максимум 010 в основании стал уже (рис. 3) и описывается функцией Лоренца. В прошедшем естественное старение ПАН-волокне не фиксируется дисперсная компонента ОКР2, размеры которой составляют ~ 1,5 нм [3, 4]. Материал нити стал более текстурирован, параметр Z уменьшился на 20 %, до 3,95 градуса.

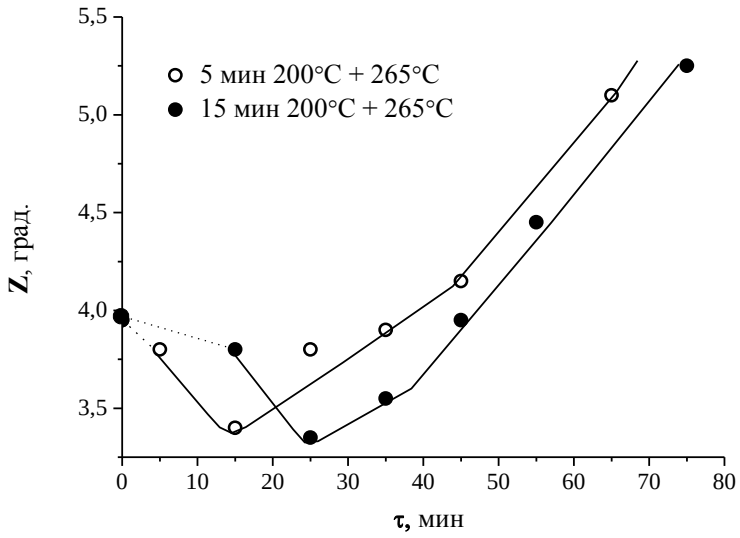


Рис. 2. Влияние продолжительности двухстадийной ТМО на изменение величины *Z*, характеризующей текстуру нити (параметр *Z* исходной нити — 3,95 °)

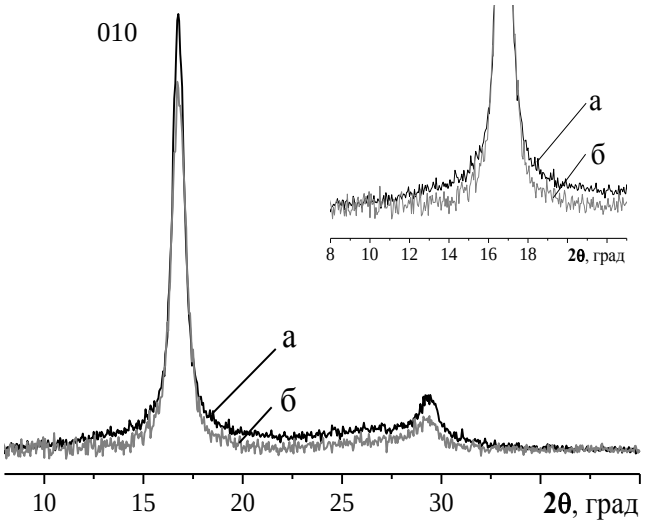


Рис. 3. Экспериментально наблюдаемая рентгенограмма материала ПАН-волокна: *а* — [3, 4]; *б* — естественное старение в течение ~2 лет

Рассмотрим результаты анализа профиля максимумов 010 ПАН-волокон на различных этапах перехода в термостабилизированное состояние, формируемых ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ от 0 до 6 °.

Кристаллическая составляющая материала исходного волокна представлена одним видом ОКР, средние размеры которого ~11 нм (ОКР1 при φ = 0 °) — табл. 1 и 2. По мере увеличения угла ориентировки ОКР1 φ относительно оси нити от 0 до 5 ° $L_{ОКР1}$ уменьшается на 29 % (рис. 4). После термообработки при 200 °С в течение 5 мин средние размеры ОКР1 несколько увеличились, причем наиболее существенно при φ = 0 ° на ~13 % (рис. 4). Продолжение термостабилизации до 15 мин при 200 °С не влияет существенно на изменение средних размеров.

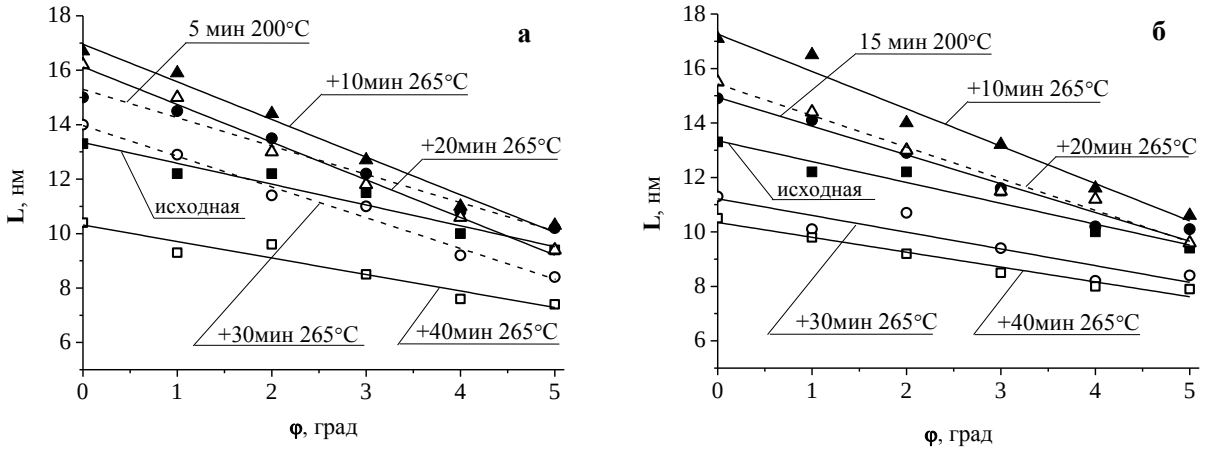


Рис. 4. Зависимость средних размеров L_{010} ОКР1 полиакрилонитрильных волокон от угла ориентировки относительно оси нити φ:
а — предварительная ТМО в течение 5 мин при 200 °С;
б — предварительная ТМО в течение 15 мин при 200 °С

После термостабилизации на второй стадии при 265 °С в течение 10 мин средние размеры ОКР1 при всех исследованных значениях угла φ также возрастают (на ~28 %) — рис. 4. Увеличение продолжительности термостабилизации до 20 мин обуславливает уменьшение средних значений *L*. При этом наблюдается разрушение текстуры материала ПАН-нити, параметр *Z* увеличивается до 3,8 и 3,6 ° для нитей, прошедших предварительную ТМО в течение 5 и 15 мин при 200 °С соответственно (табл. 1 и 2, рис. 2). После термостабилизации в течение 40 мин при 265 °С средние размеры $L_{ОКР1}$ при φ = 0 ° уменьшаются до ~10,0 нм. После предварительной термостабилизации в течение 15 мин при 200 °С структурные преобразования протекают более активно по сравнению с кратковременной ТМО в течение 5 мин при той же температуре (рис. 4).

Таким образом, по сравнению с одностадийной изотермической ТМО [4], процесс структурных преобразований в материале ПАН-нити развивается активнее. Уменьшение продолжительности предварительной термообработки приводит к более активному удлинению жгутика в процессе дальнейшей ТМО при 265 °С почти в 1,25 раза, а также ускоряет усадку нити и разрушение текстуры материала. Предварительная термообработка при 200 °С существенно активирует фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна в процессе термостабилизации при 265 °С.

Литература

1. Dalton S., Heatley F., Budd P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 5531–5543.
2. Evolution of aggregation structure of polyacrylonitrile fibers in the cyclization reaction / B. Wang et al. // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 124, no. 4. P. 3413–3418.
3. Fazlitdinova A. G., Tuymentsev V. A. // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2011 Vol. 56, no. 12. P. 1768–1774.
4. Тюменцев В. А., Фазлитдинова А. Г., Данилина Е. А. Влияние условий изотермической обработки на фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в структуру термостабилизированного волокна // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 9. С. 1351–1354.

Сведения об авторах

Фазлитдинова Альфия Габдиловна
кандидат физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия
fazlitdinovaag@mail.ru
Тюменцев Василий Александрович
доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия
tyum@csu.ru

Fazlitdinova Alfiya Gabdilovna
PhD (Physics & Mathematics), Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
fazlitdinovaag@mail.ru
Tyumentsev Vasilii Alexandrovich
Dr. Sc. (Chemistry), Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
tyum@csu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.772-774
УДК: 666.3-13; 666.3-18

МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРЕКУРСОРОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А. В. Феоктистов, Н. А. Попова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

Рассмотрена возможность получения материалов из прекурсоров твёрдых растворов бора в карбиде кремния субмикронного размера методом искрового плазменного спекания. Определено влияние концентрации добавки бора (SiC–*x*B, где *x* = 3, 5, 7, 10 мас. %) и времени выдержки при температуре обжига на свойства полученных материалов. Для полученных материалов были измерены кажущаяся плотность, открытая пористость и прочность при изгибе. Наибольшей прочностью (~ 400 Мпа) обладал материал, прекурсор которого содержал 7 мас. % добавки бора, при плотности материала ~ 3,08 г/см^3.

Ключевые слова:

карбид кремния, аморфный бор, искровое плазменное спекание, твёрдые растворы, добавки акцепторного типа.

MATERIALS FROM PRECURSORS OF BORON SOLID SOLUTIONS IN SILICON CARBIDE OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING METHOD

A. V. Feoktistov, N. A. Popova

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

WE have considered the possibility of obtaining materials from the precursors of solid solutions of boron in silicon carbide by the method of spark plasma sintering. The influence of the concentration of doping boron (SiC–*x*B, *x* = 3, 5, 7, 10 % by weight) and the firing time at the density, porosity and flexural strength of the obtained materials, was determined. The maximum flexural strength (~ 400 MPa) has a material which contained 7 wt. % doping boron, with a material density of ~ 3,08 g/cm^3 and zero open porosity.

Keywords:

silicon carbide, amorphous boron, spark plasma sintering, solid solutions, acceptor additives.

В связи с развитием техники появляются все более высокие требования к эксплуатационным свойствам используемых материалов и возникает необходимость в получении материалов с более совершенным набором свойств и характеристик. Карбид кремния обладает уникальным набором физико-химических характеристик (низкая плотность, высокая прочность, твердость, модуль упругости и низкий коэффициент расширения), что делает его перспективным при разработке материалов с повышенными рабочими температурами [1].Основной проблемой карбида кремния является низкий коэффициент диффузии, вследствие чего необходимым становится использование методов горячего прессования и горячего изостатического прессования спекания для получения материалов высокой плотности на его основе [2].

Одним из путей увеличения диффузионной активности карбида кремния является легирование элементами, увеличивающими коэффициент диффузии и позволяющими получать материалы на его основе при более низких температурах. С позиции твердых растворов наиболее интересными являются твердые растворы карбида кремния с добавками акцепторного типа (B, Be, Al, Ga и др.), поскольку донорные примеси снижают коэффициент самодиффузии углерода C в материале, что приводит к резкому росту зерна и снижению механических свойств получаемого материала. К сожалению, растворение примесей в карбиде кремния носит сильный приповерхностный характер, что, в свою очередь, снижает растворимость добавок в нем [3].

Одним из методов, позволяющих получать плотные материалы с высокими физико-механическими свойствами за счёт низкой степени рекристаллизации при обжиге, является метод искрового плазменного спекания (ИПС), уменьшающий время обжига до высокой относительной плотности до нескольких минут [4].

В настоящей работе было изучено влияние концентрации добавки бора и времени спекания на спекание и свойства материалов, полученных из прекурсоров твёрдых растворов бора в карбиде кремния.

Для синтеза прекурсоров твёрдых растворов использовался карбид кремния, полученный высокоэнергетическим измельчением в мельнице планетарного типа с характеристическим размером d_{50} = 0,8 мкм. Смешение карбида кремния с аморфным бором (30–50 нм) в концентрациях 3, 5, 7 и 10 мас. % бора проводили в мельнице планетарного типа. Синтез твёрдых растворов проводился в печи сопротивления

с графитовыми нагревателями при температуре 1500 °С по следующему режиму: создание вакуума 10^{-3}мм рт. ст., нагрев в вакууме до 300 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, выдержка в вакууме при температуре 300 °С для проведения дегазации, создание атмосферы аргона, нагрев до 1500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, выдержка при температуре синтеза 1 ч. Полученный прекурсор измельчался в мельнице планетарного типа до d_{50} = 0,9 мкм. Искровое плазменное спекание проводили в среде аргона при температуре 1850 °С со скоростью нагрева 600 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре 6, 10, 15 и 25 мин, давление прессования для всех составов 20 кН. Результаты по определению кажущейся плотности, открытой пористости и прочности при изгибе полученных материалов составов SiC–*x*B (*x* = 3, 5, 7, 10 мас. %) представлены на рисунках 1–3 соответственно.

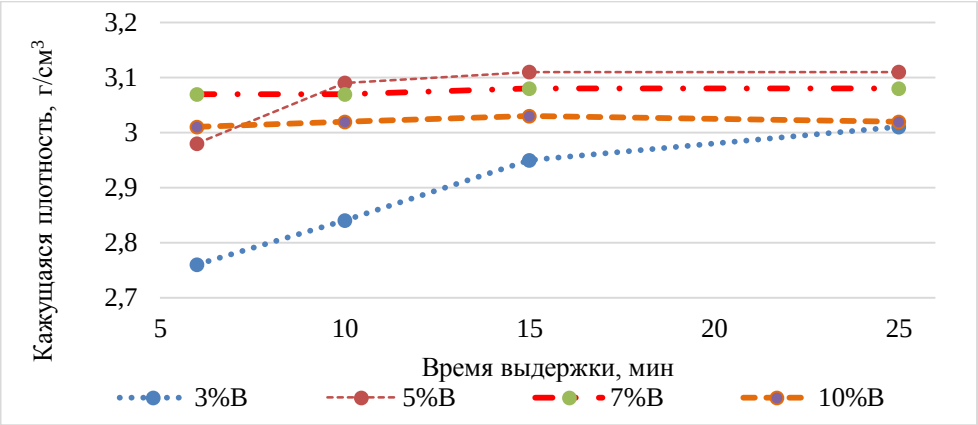


Рис. 1. Изменение кажущейся плотности образцов всех составов, полученных из прекурсоров шихты, как функция от времени выдержки при температуре обжига

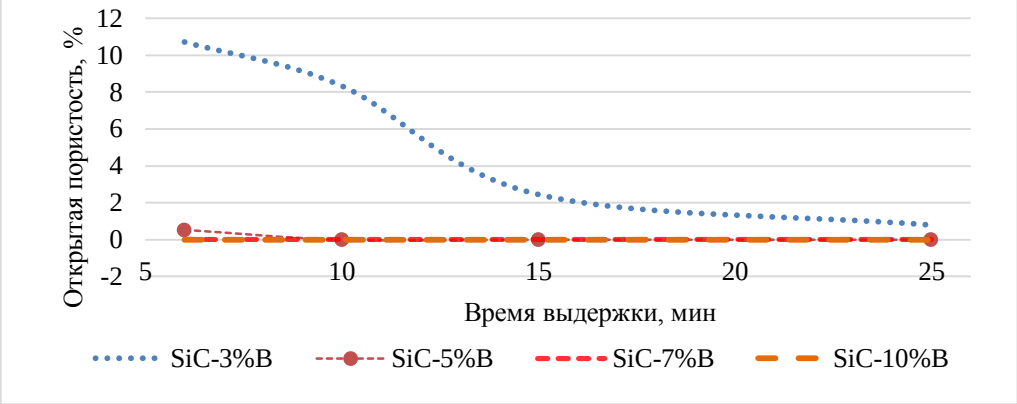


Рис. 2. Открытая пористость образцов, полученных из прекурсоров твёрдых растворов, как функция от времени выдержки при температуре обжига

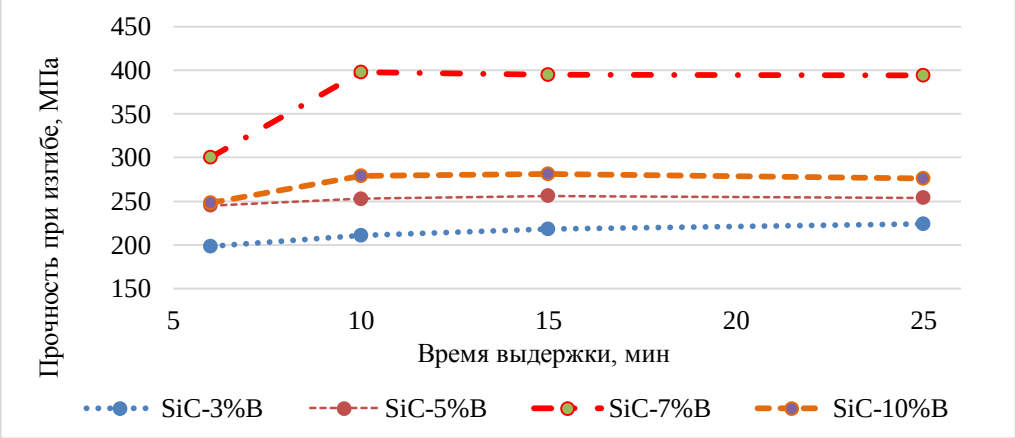


Рис. 3. Изменение прочности при изгибе образцов, полученных из прекурсоров шихты, как функция от времени выдержки при температуре обжига

Согласно рисунку 1 для состава SiC —3 % B величина кажущейся плотности увеличивается во всём исследуемом временном интервале от 6 до 25 мин выдержки и достигает значения 3,01 г/см^3. Для материалов состава SiC — 5 % B величина кажущейся плотности увеличивается с 6 до 15 мин выдержки и выходит на постоянное значение (3,12 г/см^3). Для материалов составов SiC — 7 % B, SiC — 10 % B время выдержки в интервале от 6 до 25 мин не приводит к изменению кажущейся плотности (3,08 г/см^3 для состава SiC — 7 % B и 3,03 г/см^3 для состава SiC — 10 % B).

Из данных по открытой пористости (рис. 2) следует, что для материалов составов SiC — 7 % B и SiC — 10 % B, полученных из прекурсоров шихты SiC–B, во всём временном интервале выдержки при температуре обжига 1850 °C удаётся достичь нулевой открытой пористости. Для материалов состава SiC — 5 % B нулевой открытой пористости достигается при 10 мин выдержки. Для состава SiC —3 % B при 25 мин выдержки открытая пористость составляет ~ 0,5 %.

Величина прочности при изгибе для состава SiC — 3 % B монотонно увеличивается и достигает ~ 220 МПа, что связано с уменьшением открытой пористости и уплотнением материала. Величина прочности при изгибе для состава SiC — 5 % B увеличивается до 15 мин выдержки и выходит на постоянное значение, что связано с достижением при 10 мин выдержки нулевой открытой пористости и выходом на плато значения кажущейся плотности при 15 мин выдержки. При 10 мин выдержки значения прочности при изгибе для составов SiC — 7 % B и SiC — 10 % B выходят на постоянное значение и составляют ~ 400 МПа и ~ 280 МПа соответственно. Стоит заметить, что для составов SiC — 7 % B и SiC — 10 % B увеличение времени выдержки не приводит к уменьшению прочности получаемых материалов, что может косвенно свидетельствовать о перспективности данных материалов для работы в области высоких температур длительный срок.

В исследуемом интервале концентраций бора (от 3 до 10 мас. %) материал с нулевой открытой пористостью удалось получить при содержании бора 7 и 10 мас. % во всём исследуемом интервале времени выдержки (от 6 до 25 мин), а для состава, содержащего в прекурсоре 5 мас. % бора, — при 10 мин выдержки. Плотность материалов, содержащих добавку бора в количестве 7 и 10 мас. %, после 10 мин выдержки при температуре обжига 1850 °C сохраняла постоянное значение (3,08 и 3,03 г/см^{3}соответственно). Наибольшей прочностью обладал материал, полученный из прекурсора, содержащего 7 мас. % бора, и составила ~ 400 Мпа.

Литература

1. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин и др. М. :Научтехлитиздат, 2003. 380 с., ил.
2. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron // Ceramics International. 2003. No. 29. P. 355–361.
3. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев и др.; под общ. ред. член-корр. НАНУ, д. ф.-м. н., проф. А. Е. Беляева и д. т. н., проф. Р. В. Конаковой. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
4. Biswas K. Solid state sintering of SiC–ceramics // Materials Science Forum. 2009. Vol. 624. P. 71–89.

Сведенья об авторах

Феоктистов Алексей Владимирович
аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
alvlfeoktistov@gmail.com
Попова Нелля Александровна
старший преподаватель, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, России
popova@muctr.ru

FeoktistovAlekseyVladimirovich
Graduate Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
alvlfeoktistov@gmail.com
PopovaNellyaAleksandrovna
Senior Lecturer, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
popova@muctr.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.774-779
УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «КОЛЛОИДНОГО КОМПОНЕНТА» В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШЛИКЕРА НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Д. В. Харитонов[1,2], А. А. Анашкина[1,2], М. С. Моторнова[1,2], Н. А. Макаров[1]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
[2] АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

Аннотация

Рассматривается образование высокодисперсных частиц SiO_2 («коллоидного компонента») в процессе приготовления шликера на основе кварцевого стекла. Выбран и опробован способ выделения «коллоидного компонента» из шликера на основе кварцевого стекла. Проведен анализ распределения частиц по размерам в «коллоидном компоненте», определена его микроструктура. Проведен анализ количественного содержания «коллоидного компонента» в различных партиях шликера на основе кварцевого стекла. Выдвинуто предположение о влиянии высокодисперсных частиц SiO_2 на процесс спекания керамического материала.

Ключевые слова:

кварцевая керамика, коллоидный компонент, диоксид кремния, шликер, спекание.

RESEARCH OF "COLLOIDAL COMPONENT" FORMATION IN THE COURSE OF QUARTZ GLASS SLIP PREPARATION

D. V. Kharitonov[1,2],A. A. Anashkina[1,2], M. S. Motornova[1,2], N. A. Makarov[1]

[1] D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
[2] Obninsk Research and Production Enterprise "Technologiya" Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia

Abstract

The article deals with formation of high-disperse particles of SiO_2 ("colloidal component") in the course of quartz glass slip preparation. The way of "colloidal component" separation from quartz glass slip has been chosen and tested. The analysis of particles distribution in "colloidal component" by the size was carried out, its microstructure was defined. The analysis of quantitative maintenance of "colloidal component" in various sets of quartz glass slip was carried out. The assumption of high-disperse particles of SiO_2 influence on the process of ceramic material sintering was made.

Keywords:

quartz ceramics, colloidal component, silicon dioxide, slip, sintering.

Кварцевая керамика находит широкое применение в различных областях науки и техники, в частности, в оборонной промышленности для производства радиопрозрачных головных обтекателей для ракет [1].Одним из наиболее ответственных и длительных процессов при их изготовлении является обжиг керамических заготовок, на этапе которого происходит образование спекшегося каркаса из отдельных частиц тонкоизмельченного кварцевого стекла, и материал приобретает свои окончательные физико-механические свойства.

Изучению процесса спекания кварцевой керамики уделялось, и в настоящее время уделяется, достаточно много внимания, что обусловлено необходимостью определения оптимального режима обжига изделий. Основной задачей при выборе режима обжига заготовок является получение после спекания изделия с определенными физико-механическими свойствами и значениями средней плотности (ρ).

Существующая на данный момент методика выбора режима обжига заготовок из кварцевой керамики является неэффективной и основана на эмпирическом опыте, полученном при анализе параметров предыдущего обжига и свойств изделий, получаемых в данной конкретной печи. При этом дополнительно следует учитывать параметры шликера (pH, плотность $\rho_{(шл.)}$, дисперсность, которая определяется по содержанию частиц размером более 63 мкм Q), из которого отформованы оболочки. Однако было выявлено, что ни один из этих отдельно взятых факторов не влияет на конечное значение плотности материала оболочек (рис. 1).

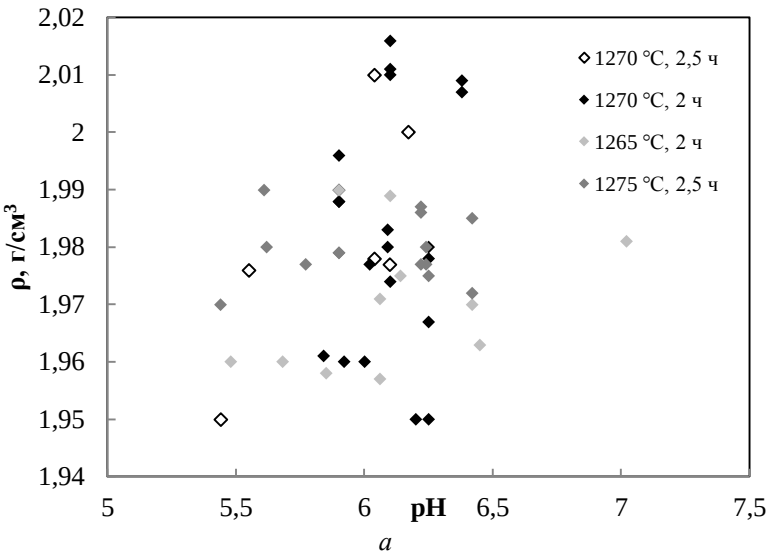
Как следует из рис. 1, значения плотности оболочек из кварцевой керамики после обжига не зависят ни от одного из представленных параметров.

В связи с этим возникло предположение, что на процесс спекания кварцевой керамики может оказывать влияние содержание в шликере мельчайших частиц SiO_2 («коллоидного компонента»), являющихся активаторами спекания керамического материала [2].

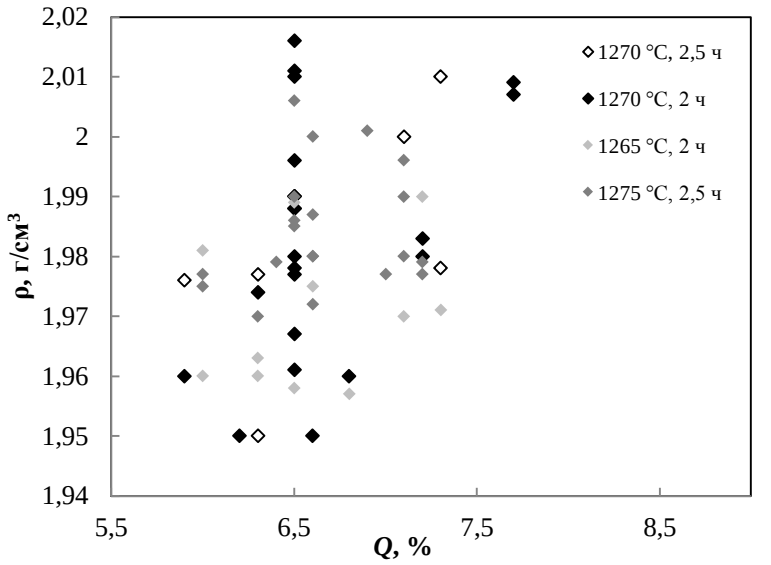
Таким образом, актуальным является исследование образования в шликере на основе кварцевого стекла «коллоидного компонента». В первую очередь необходимо решить следующие задачи: выделить «коллоидный компонент» из шликера, оценить его дисперсный состав и структуру, разработать методику определения количественного содержания SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла.

Полученные данные служат основой для анализа различных партий шликера, набора статистики и разработки новой методики выбора режима обжига оболочек из кварцевой керамики на основе анализа взаимосвязи содержания высокодисперсного SiO_2 в шликере и плотности обожженных заготовок.

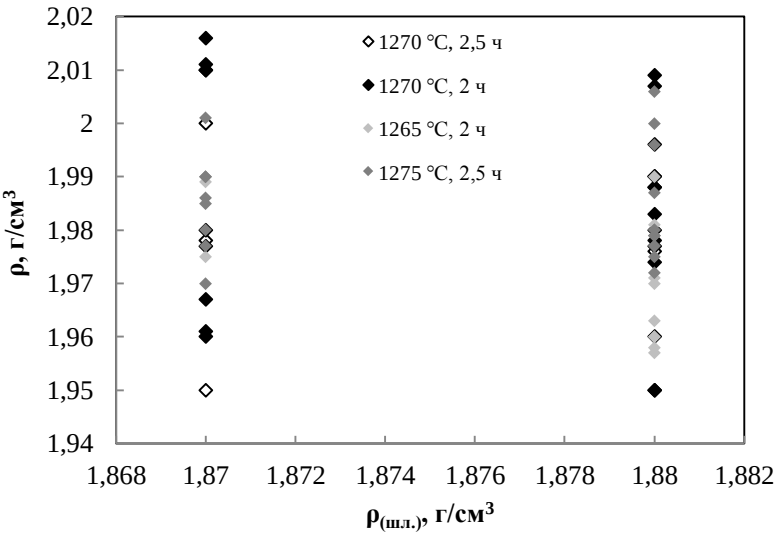
Установлено, что для отделения высокодисперсных частиц SiO_2 от остальной части твердой фазы в шликере на основе кварцевого стекла целесообразно использовать метод центрифугирования. В результате проведенного анализа распределения частиц по размерам в полученном золе (верхней жидкой фазе) после центрифугирования (рис. 2, табл. 1) выявлено, что максимальный размер частиц SiO_2 составляет 339 нм, что согласуется с описанием «коллоидного компонента», представленным в литературных источниках [3].



а



б



в

Рис. 1. Зависимость плотности оболочек из кварцевой керамики после обжига:
а — от pH шликера; *б* — от дисперсности шликера; *в* — плотности шликера

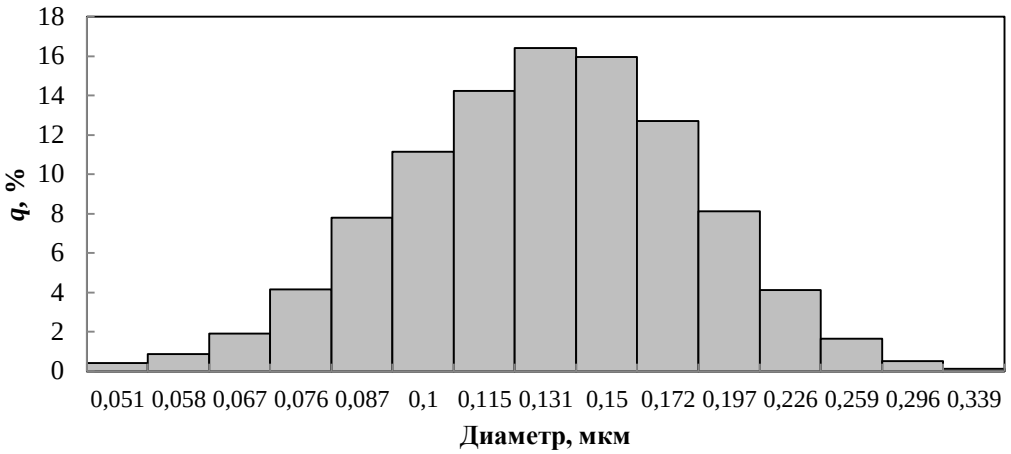


Рис. 2. Результаты анализа размера частиц в жидкой фазе (золе) после центрифугирования шликера на основе кварцевого стекла

Таблица 1

Данные по распределению частиц SiO_2 по размерам в золе после центрифугирования

№	Диаметр, мкм	*q*, %	№	Диаметр, мкм	*q*, %
1	0,051	0,395	9	0,150	15,941
2	0,058	0,852	10	0,172	12,696
3	0,067	1,916	11	0,197	8,111
4	0,076	4,163	12	0,226	4,100
5	0,087	7,792	13	0,259	1,628
6	0,100	11,135	14	0,296	0,506
7	0,115	14,238	15	0,339	0,122
8	0,131	16,404	–	–	–

Определена микроструктура «коллоидного компонента», выделенного из шликера на основе кварцевого стекла. Показано, что микроструктура равномерная, состоит из частиц неопределенной морфологии размером ~ 90–300 нм (рис. 3), что также согласуется с литературными данными [3].

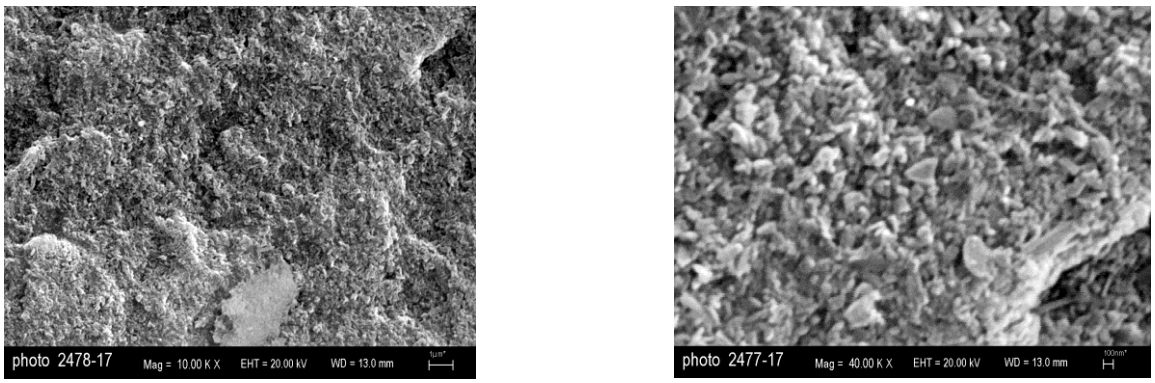


Рис. 3. Микроструктура «коллоидного компонента», выделенного из шликера на основе кварцевого стекла

Опробованы два метода количественного определения SiO_2 в золе после центрифугирования: титриметрический и метод высушивания до постоянной массы. Содержание SiO_2 в трех различных партиях золя составило 12,5, 10,2, 16,0 % соответственно.

Показано, что количественное содержание SiO_2 в отдельных партиях золя различается между собой на несколько процентов. Это позволяет предположить, что различия в спекании керамического материала могут быть обусловлены данными отличиями в содержании высокодисперсных частиц SiO_2.

По результатам предварительного анализа зависимости ρ двух оболочек из кварцевой керамики, обожженных по одному и тому же режиму, от содержания в золе «коллоидного компонента» (*w*), выявлено, что чем выше в нем содержание частиц SiO_2, тем выше плотность и, следовательно, лучше спекание материала.

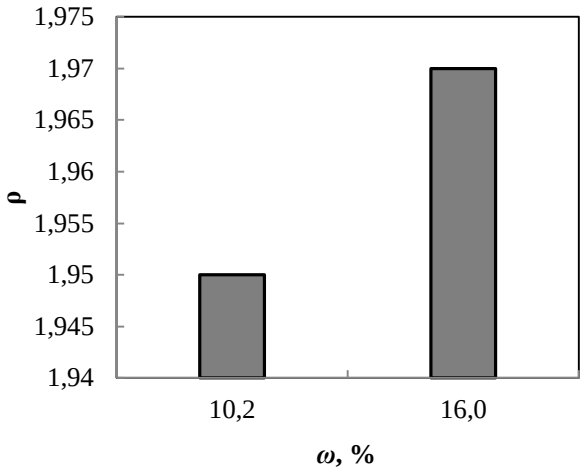


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности оболочек из кварцевой керамики после обжига (1270 °С, 2 ч) от содержания в золе высокодисперсных частиц SiO_2

Начата и продолжается работа по набору статистики на предмет содержания высокодисперсных частиц SiO_2 в различных партиях шликера на основе кварцевого стекла. Концентрация SiO_2 в золе ($С_{кк}^{пр}$) определена параллельно двумя методами: титриметрическим и методом высушивания до постоянной массы (табл. 2). Полученная концентрация пересчитана на весь объем шликера (приведенная концентрация, $С_{кк}^{пр}$,%) по следующей формуле:

$$С_{кк}^{пр} = \frac{С_{кк} C_w}{C_v \rho_s} \cdot 100, \quad (1)$$

где $С_{кк}^{пр}$ — концентрация «коллоидного компонента» в единице объема дисперсионной среды, г/л; C_w, C_v — объемная доля дисперсионной среды и твердой фазы; ρ_s — истинная плотность твердой фазы, г/см^3.

Таблица 2

Данные по определению концентрации высокодисперсного SiO_2 в шликере на основе кварцевого стекла

№ партии шликера	Концентрация «коллоидного компонента» $С_{кк}^{пр*}$, г/л			Приведенная концентрация «коллоидного компонента» $С_{кк}^{пр**}$, %		
	$С_{кк1}^{пр}$, г/л (титр.)	$С_{кк2}^{пр}$, г/л (сушка)	$С_{кк1,\ ср.}^{пр}$, г/л	$С_{кк1}^{пр}$, % (титр.)	$С_{кк2}^{пр}$, % (сушка)	$С_{кк1,\ ср.}^{пр}$, %
1	114	123	119	0,23	0,25	0,24
2	108	133	120	0,13	0,16	0,14
3	90	81	86	0,12	0,11	0,11
4	111	106	108	0,14	0,14	0,14
5	86	71	78	0,10	0,08	0,09

* Концентрация «коллоидного компонента» в дисперсионной среде (в золе).

** Приведенная концентрация «коллоидного компонента» в шликере.

Таким образом, авторами выдвинуто предположение о том, что наличие в шликере на основе кварцевого стекла «коллоидного компонента» может являться определяющим фактором, оказывающим влияние на спекание кварцевой керамики. Исследованы структура и дисперсный состав «коллоидного компонента», отработана методика определения количественного содержания высокодисперсных частиц SiO_2 в шликере. Работа в данном направлении будет продолжена, и по результатам дальнейших исследований будут сделаны выводы о влиянии высокодисперсного кремнезема на спекание керамического материала при производстве изделий из кварцевой керамики радиотехнического назначения.

Литература

1. Пивинский Ю. Е., Суздальцев Е. И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. 1: Теоретические основы и технологические процессы / под ред. Ю. Е. Пивинского. М.: Теплоэнергетик, 2008. 672 с.
2. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков / С. В. Матренин и др. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 24–28.
3. .Пивинский Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия, 1990. 274 с.

Сведения об авторах

Харитонов Дмитрий Викторович
доктор технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
info@technologiya.ru
Анашкина Антонина Александровна
кандидат технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
info@technologiya.ru
Моторнова Мария Сергеевна
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия; АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия
motornovamariya@gmail.com
Макаров Николай Александрович
доктор технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
nikmak-ivmt@mail.ru

Kharitonov Dmitrii Viktorovich
Dr. Sc. (Engineering), D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia; Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
info@technologiya.ru
Anashkina Antonina Aleksandrovna
PhD (Engineering), D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia; Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
info@technologiya.ru
Motornova Mariya Sergeevna
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia; Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya” Named after A. G. Romashin, Obninsk, Russia
motornovamariya@gmail.com
Makarov Nikolai Aleksandrovich
Dr. Sc. (Engineering), D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
nikmak-ivmt@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.779-782
УДК 666.3.015.4

СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИТЫ. ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ ВЫБРАННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

О. О. Царевская[1], М. А. Вартанян[1], А. А. Анохин[2]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
[2] ЗАО «Микробор Нанотех», г. Москва, Россия

Аннотация

Режущие инструменты на основе сверхтвердых материалов широко применяются в строительной индустрии, например, при строительстве различных зданий, промышленных объектов, метрополитенов, а также при демонтаже сооружений. Реализация новых высокоэффективных технологий, обеспечивающих стремительное развитие техносферы XXI в., подразумевает, в частности, существенное увеличение нагрузки на инструмент. Соответственно, инструментальный материал должен обладать высокой износостойкостью, сочетать высокую прочность и твердость, обладать термостабильностью в широком интервале температур.

Ключевые слова:

сверхтвердый композит, кубический нитрид бора, металлические связки для абразивных материалов, алмазный композит.

SUPERHARD COMPOSITES. DEPENDENCE OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES ON SELECTED CHEMICAL COMPOSITION

O. O. Tsarevskaya[1], M. A. Vartanyan[1], A. A. Anokhin[2]

[1] D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
[2] Microbor Nanotech JSC, Moscow, Russia

Abstract

Cutting tools based on superhard materials are widely used in the construction industry, for example, in the construction of various buildings, industrial facilities, subways, as well as in the dismantling of structures. The implementation of new highly efficient technologies that ensure the rapid development of the technosphere of the 21th century, in particular, implies a significant increase in the load on an instrument. Accordingly, the tool material must have high wear resistance, combine high strength and hardness, and have thermal stability over a wide range of temperatures.

Keywords:

superhard composite, cubic boron nitride, metal bond for abrasive materials, diamond composite.

Особенности получения сверхтвердых композитов на основе алмаза и кубического нитрида бора. Сверхтвердые материалы имеют микротвердость по Виккерсу более 20 ГПа, что выше микротвердости природного корунда. Из природных материалов к сверхтвердым относится только алмаз. В 2000 г. в ИСМ АН Украины прямым превращением графитоподобного твердого раствора BN–C при давлении 25 ГПа и температуре 2100 К была получена новая сверхтвердая фаза — кубический карбонитрид бора (BC_2N), получивший обозначение «КАНБ». Твердость и модуль упругости КАНБ является промежуточным между алмазом и кубическим нитридом бора, что делает его вторым по твердости материалом после алмаза, и открывает новые перспективы [1, 2]. Инструментальная промышленность выпускает синтетические сверхтвердые материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора (КНБ).

Природный алмаз — это самый твердый материал на Земле, который издавна применяется в качестве режущего инструмента. Принципиальное отличие монокристаллического природного алмаза от всех других инструментальных материалов, имеющих поликристаллическое строение, с точки зрения инструментальщика состоит в возможности получения практически идеально острой и прямолинейной режущей кромки. Поэтому в конце XX в. с развитием электроники, прецизионного машиностроения и приборостроения применение резцов из природных алмазов для микроточения зеркально чистых поверхностей оптических деталей, дисков памяти, барабанов копировальной техники и т. п. возрастает. Однако из-за дороговизны и хрупкости природные алмазы не применяются в общем машиностроении, где требования к качеству обработки деталей не столь высоки.

Потребность в сверхтвердых материалах привела к тому, что в 1953–1957 гг. в Швеции (фирма “ASEA”) и США («Дженерал электрик») и в 1959 г. в СССР (Институт физики высоких давлений) методом каталитического синтеза при высоких статических давлениях из гексагональных фаз графита (С) и нитрида бора (BN) были получены мелкие частицы кубических фаз синтетического алмаза и нитрида бора [3].

Теория синтеза алмаза впервые была предложена О. И. Лейпунским (1939 г.), который на основе экспериментальных данных об обратном переходе алмаза в графит, сформулировал условие перехода графита в алмаз и рассчитал кривую равновесия графит — алмаз при высоких давлениях. Синтез алмаза из графита при высоких давлениях (более 4 ГПа) и температурах (свыше 1400 К) осуществляется в присутствии металлических растворителей углерода (Ni, Fe, Co и др.).

Кубический нитрид бора (КНБ) — сверхтвердый материал, не имеющий природных аналогов. Впервые был синтезирован в 1956 г. (фирмой «Дженерал Электрик») при давлении свыше 4,0 ГПа и температуре 1473 К из гексагонального нитрида бора в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов (свинец, сурьма, олово и др.). Кубический нитрид бора, выпускаемый фирмой «Дженерал Электрик» был назван боразоном.

Синтетические монокристаллы алмаза и КНБ, полученные искусственным путем, имеют очень малые размеры, поэтому для использования в качестве инструментального материала их соединяют (сращивают) в поликристаллы. Поликристаллические композиционные материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора появились на рубеже 1960–1970 гг. Характерной особенностью таких материалов является наличие жесткого каркаса из сросшихся зерен алмаза или КНБ. Спекание порошков алмаза и КНБ, как правило, осуществляют в области термодинамической стабильности алмаза и КНБ при давлении 5 … 9 ГПа и температурах 1500 … 2000 К. Обычно спекание поликристаллических композиционных материалов осуществляют в присутствии активирующих процесс спекания добавок: для алмазных порошков применяют кобальт или кремний, а для порошков КНБ — алюминий (рис. 1). Составляющие каркас зерна — это, в сущности, монокристаллы алмаза, обладающие рядом уникальных физико-механических и теплофизических свойств. Насколько эти свойства реализуются в поликристалле, зависит от степени их взаимной связности.

Разработана технология производства двухслойных пластин, где верхний рабочий слой — сверхтвердый материал — скреплен с твердосплавной пластиной. Спеканием или напаиванием алмазного рабочего слоя на такой пластине получают алмазно-твердосплавные пластины АТП, а рабочего слоя из КНБ — КТП.

Управление процессом формирования структуры поликристалла открывает возможности создавать в зависимости от областей применения материалы с требуемым сочетанием твердости, теплопроводности, прочности, электросопротивления. Поликристаллические сверхтвердые материалы (ПСТМ) по своим физико-механическим свойствам могут быть близкими к монокристаллам, а по некоторым и превосходят их. Так, большинство алмазных поликристаллов обладает изотропией (однородностью по различным направлениям) свойств, отличаются высокой износостойкостью и превосходят монокристаллы по трещиностойкости.

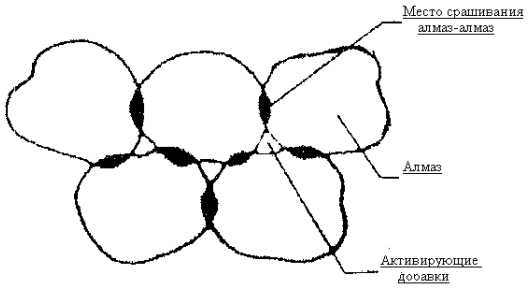


Рис. 1. Структура алмазного композиционного поликристаллического материала

Классификация ПСТМ основана на способе их получения и особенностях структуры. Основные способы получения ПСТМ представлены в таблице.

Способы получения ПСТМ

Группа	Способ получения	Материал
1	Переход графита в алмаз в присутствии растворителя	АСПК (ИФВД, Россия), АСБ (ИФВД, Россия)
	Переход графитоподобного нитрида бора в кубический (КНБ) в присутствии растворителя	Композит 01 (НПО «Ильич», Россия), композит 02 (ИФТТиП, Белоруссия)
	Переход вюрцитного нитрида бора в кубический	Композит 10 (ИПМ, Украина)
2	Спекание порошков алмаза с активирующими добавками; спекание порошков КНБ с активирующими добавками	АКТМ (ИСМ, Украина), СКМ, СВБН, карбонит, киборит (ИСМ, Украина), ниборит
3	Спекание двухслойных пластин на твердосплавной подложке с алмазным рабочим слоем	АТП (ИСМ, Украина)
	Спекание двухслойных пластин на твердосплавной подложке с рабочим слоем из КНБ	КТП (ИСМ, Украина)

При переходе графита в алмаз в присутствии растворителя получают искусственные алмазы марок «АСПК-карбонадо» и «АСБ-баллас», структура которых идентична структуре природных алмазов таких же названий. При переходе графитоподобного нитрида бора в кубический (КНБ) в присутствии растворителя получают Композит 01 (Эльбор-Р) и Композит 02 (Белбол), а при переходе вюрцитного нитрида бора в кубический — Композит 10 (Гексанит-Р). Спеканием порошков алмаза получают марки «АКТМ», «СКМ», «СВБН» и карбонит, а спеканием порошков КНБ — киборит и ниборит, технологическая схема производства таких матриалов приведена на рис. 2. За рубежом на основе технологии спекания алмазных зерен выпускают поликристаллические материалы Syndite 025, Megadiamond, Sumidia, Compax и др., а на основе спекания зерен КНБ — Amborite, BZN, Sumiboron, Wurzin и др. Размеры пластин СПТМ могут достигать 30–40 мм в диаметре, что открывает возможность получения инструмента с режущими кромками большой длины [3].

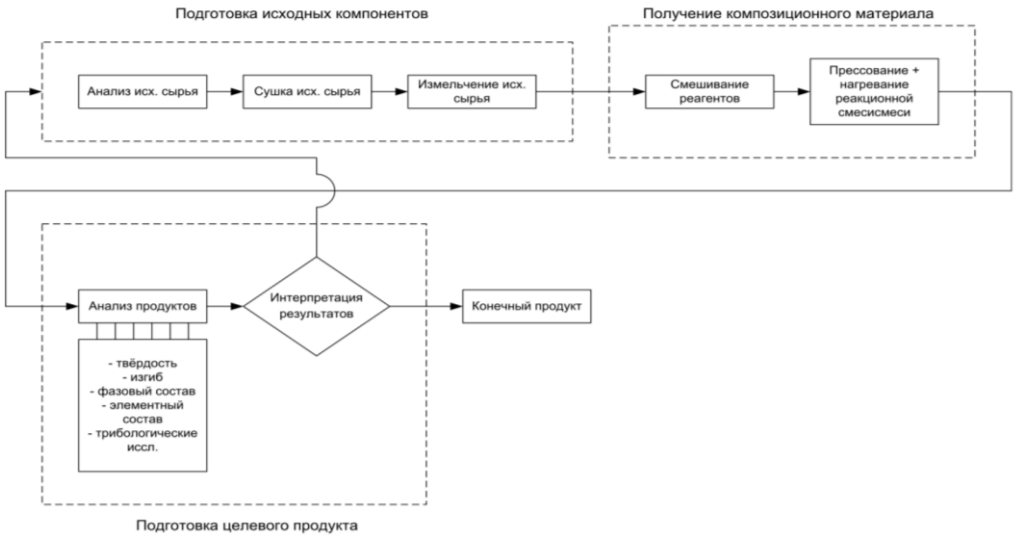


Рис. 2. Технологическая схема процесса получения композиционных материалов на основе алмаза с металлической связующей фазой

Зависимость физико-механических свойств композитов от их химического состава. На основании анализа литературных данных можно заключить, что в настоящее время одной из наиболее перспективных для изготовления сверхтвердых материалов можно считать следующую композицию: кубический нитрид бора (КНБ) + синтетический алмаз + связка, состоящая из следующих элементов: кобальт (Co), никель (Ni), вольфрам (W), медь (Cu).

Данная связка в виде порошка сплава Cu — W — Co характеризуется высокой твердостью и используется при обработке абразивных материалов. Однако подобные связки имеют низкую ударную вязкость, что ограничивает их применение в инструментах, работающих при больших скоростях (около 80 м/с), таких как, например, ОСК (отрезные сегментные круги). Поэтому для разработки инструмента для резки сталей, чугунов и т. д. эту связку легируют никелем с целью повышения пластических характеристик. Однако влияние данных добавок на механические свойства многокомпонентных связок Cu — W — Co — Ni, а также на характеристики изготовленных на их основе режущих инструментов, содержащих как алмазы, так и cBN, рассмотрено ранее не было.

Кобальт и его сплавы широко используют как материалы для связки режущего инструмента на основе СТМ. Кобальтовые сплавы производятся в виде порошков с широким ассортиментом гранулометрического состава, формы частиц, химической частоты и т. д. Методом горячего прессования данные материалы могут быть скомпактированы до почти беспористого состояния при относительно низкой температуре и давлении. Кобальтовые сплавы лучше всего удерживают алмазы благодаря высоким значениям предела текучести и ударной вязкости, имеют достаточно высокую стойкость к абразивному износу.

В алмазных инструментах с кобальтовой матрицей отмечается высокая адгезия алмазов. В результате при разрушении сегментов образующиеся трещины проходят внутри самой матрицы, а не по границе связка — алмаз [4]. При нагреве алмазоносного сегмента до температуры горячего прессования возможно образование на поверхности кристаллов СТМ карбидов кобальта, графита и фазы твердого раствора углерода в кобальте. В результате взаимодействия с кислородом и приложения высоких температур поверхность алмаза графитизируется, часть образовавшегося углерода образует с кобальтом твёрдый раствор.

Размер частиц порошка, из которого изготовляется связка, влияет на температуру, необходимую для компактирования, и в итоге определяет степень деградации зерен СТМ в процессе горячего прессования.

Вольфрам — один из самых твердых материалов, используемых в качестве добавок к связкам. Вольфрам обладает высоким сродством к углероду, поэтому в процессе производства инструмента вокруг алмазных зерен образуется тонкий слой карбида вольфрама. Карбид вольфрама не распадается при охлаждении и наносит меньше ущерба алмазам [5]. За счет этих свойств повышается прочность удержания (механического и химического) зерен СТМ в связке.

Литература

1. Логинов П. А. Разработка методов получения наномодифицированных металломатричных композиций для нового компонента для режущего инструмента из сверхтвердых материалов // Порошковая металлургия и композиционные материалы . 2014. № 2. С. 4.
2. Новый гибридный ультратвердый материал / А. А. Шульженко др. // Сверхтвердые материалы. 2010. № 5. С. 3–14.
3. Внуков Ю. Н. Инструментальные материалы для студентов специальностей: 7.090202 “Технология машиностроения”, 7.090203 “Металлорежущие станки и системы. Запорожье: ЗНТУ, 2004. 31 с.
4. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools / A. Molinari et al. // Materials Science and Engineering A. 1990. Vol. 130. P. 257–262.
5. Fukunaga O., Endo T., Iwta M. Growth pressure-temperature region of cBN in the system BN–Mg // J. Mater. Sci. 1979. Vol. 14. P. 1375–1380.

Сведения об авторах

Царевская Ольга Олеговна
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Вартанян Мария Александровна
кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Анохин Александр Сергеевич
кандидат технических наук, ЗАО «Микробор Нанотех», г. Москва, Россия

Tsarevskaya Olga Olegovna
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Vartanyan Maria Aleksandrovna
PhD (Engineering), Associate Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Anokhin Alexandr Sergeevich
PhD (Engineering), Microbor Nanotech JSC, Moscow, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.783-787
УДК 667.622.1 : 546.05 : 546.06 : 678.842

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ХРОМФОСФАТНОГО ПИГМЕНТА ДЛЯ ПИГМЕНТИРОВАНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

С. В. Чуппина[1], М. В. Ларина[2]

[1] ООО «Группа НМП», г. Санкт-Петербург, Россия
[2] ООО «Неохим», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Рассматриваются особенности синтеза и свойств керамического хромфосфатного пигмента, полученного в системе $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, обсуждается его влияние на свойства органосиликатного покрытия типа ОС–51–03.

Ключевые слова:

неорганические пигменты, керамические хромфосфатные пигменты, органосиликатные покрытия, состав фаз, морфология порошков пигментов, цветовые характеристики, свободная поверхностная энергия покрытий, кремнийорганические олигомеры.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CERAMIC CHROMIUM PHOSPHATE PIGMENT FOR PIGMENTATION OF ORGANOSILICATE COATINGS

S. V. Chuppina[1], M. V. Larina[2]

1 Ltd. «NMP Group», Saint Petersburg, Russia
[2] Ltd «Neohim», Saint Petersburg, Russia

Abstract

The peculiarities of the synthesis and properties of the ceramic chromium phosphate pigment obtained in $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ system, have been considered, its effect on the properties of the organosilicate coating of the OC–51–03 type was discussed.

***Keywords*:**

inorganic pigments, ceramic chromium phosphate pigments, organosilicate coatings, phase composition, morphology of pigment powders, color characteristics, free surface energy of coatings, silicone oligomers.

Неорганические материалы на основе двойных фосфатов находят широкое применение в различных областях техники и имеют различное функциональное назначение. Структурные особенности и физические свойства двойных пирофосфатов привлекают исследователей в области создания материалов с диэлектрическими, полупроводниковыми, люминесцентными, каталитическими и магнитными свойствами [1–3]. Химическая термическая стабильность двойных пирофосфатов обеспечивает их широкое применение в качестве пигментов, в частности, натрийхромовый пирофосфат применим для создания органосиликатных (ОС) композиций и покрытий (Пк) на их основе.

ОСПк представляют собой Пк, сформированные на основе суспензий тонкодисперсных слоистых гидросиликатов, неорганических или органических пигментов в растворах кремнийорганических олигомеров, содержащих различные целевые модификаторы (отверждающие агенты, пластификаторы и т. д.). ОСПк широко применяют в качестве атмосферостойких материалов, специальных антиобледенительных, дезактивируемых, а также термостойких электроизоляционных Пк. Они сохраняют работоспособность в широком интервале температур: от -196 до 1500 °С; являются трудногорючими, электроизоляционными, противостоят вибрации, оказывают фунгистатическое действие в сочетании с низкой поверхностной энергией, что делает эти Пк незаменимыми в атомной энергетике, авиа-, космическом, машино- и приборостроении [4].

Использование в составе ОС композиций керамического хромфосфатного пигмента способствует расширению ассортимента ОС материалов и ОСПк, увеличивая палитру цветов ОСПк при сохранении (улучшении) технических ценных свойств: низкой поверхностной энергии ОСПк, теплостойкости, высоких электроизоляционных свойств в широком диапазоне температур.

Ранее предпринята попытка синтезировать керамические хромфосфатные пигменты в системе $Cr(NO_3)_3$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O и использовать их в составе теплостойких радиационно-стойких дезактивируемых ОСПк [5], но гидролиз компонентов, образование гидро- и гидроксисоединений, высокая растворимость образующихся аморфных осадков усложняли синтез, превращали его в трудноуправляемый процесс.

Для выявления особенностей получения двойных пирофосфатов в водных системах соль хрома (III) — пирофосфат натрия проведена серия экспериментов по изучению процесса осаждения двойных пирофосфатов хрома-натрия (калия) для систем $Cr(NO_3)_3$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O, $CrCl_3$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O, $KCr(SO_4)_2$ — $Na_4P_2O_7$ —

H_2O [6]. Установлено, что анионы кислотного остатка существенно не влияют на образование непрерывного ряда соединений, состоящих из гидрокси- и гидросочетаний ионов хрома и пирофосфат-иона, в то время как катионы соли могут оказывать влияние. Так, присутствие катиона K^+ (в хромкалиевых квасцах) в системе $KCr(SO_4)_2$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O приводит к образованию более гидролитически устойчивых продуктов, в отличие от продуктов, полученных в системах с участием средних солей $Cr(NO_3)_3$, $CrCl_3$. По данным рентгенофазового анализа в системе $KCr(SO_4)_2$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O может быть получен продукт, который после термообработки при 900 °С представляет собой смесь двух фаз: $KCrP_2O_7$ (88–0052), α-$CrPO_4$ (38–0338), в то время как фазовый состав термообработанного продукта (900 °С), полученного в системе $Cr(NO_3)_3$ — $Na_4P_2O_7$ — H_2O, более сложный и представляет собой смесь $Cr_2P_6O_{18}$ (31–0410), α-$CrPO_4$ (38–0338) и $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ (35–0043).

Наиболее эффективный способ синтеза керамического пигмента на основе фосфата хрома рассмотрен нами в работе [7]. Способ синтеза заключается в смешении эквивалентных количеств кристаллогидратов $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (т. е. при участии кристаллизационной воды компонентов) с последующей высокотемпературной обработкой (рис. 1).

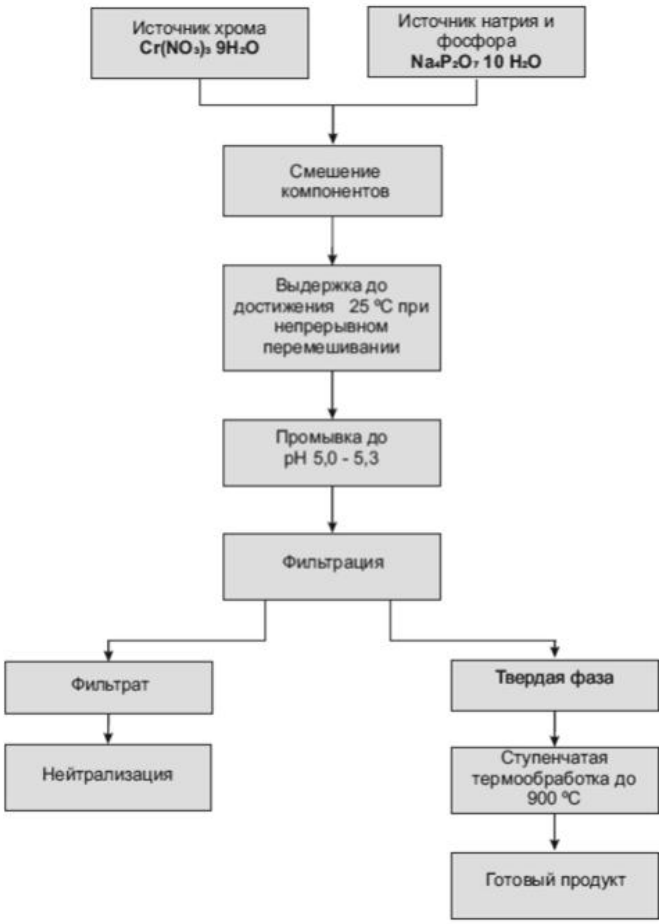


Рис. 1. Блок-схема получения керамического хромфосфатного пигмента

Смешение исходных компонентов (при мольном соотношении нитрата хрома к пирофосфату натрия 1 : 1) сопровождалось выделением кристаллизационной воды, которая являлась средой для протекания реакции, и понижением температуры реакционной смеси до 14,5 °С. О завершении реакции судили по достижению системой исходной температуры. Исходную смесь дополнительно выдерживали 30 мин и далее промывали дистиллированной водой комнатной температуры до pH 5,0–5,3 в фильтрате. Затем следовала ступенчатая термообработка полученного продукта до температуры 900 °С.

Керамический пигмент по данным РФА имеет широкий температурный интервал, вплоть до 700 °С, в котором основная масса пигмента является рентгеноаморфной. При температуре 800 °С начинается кристаллизация, на рентгенограмме появляются слабые пики, относящиеся к $NaCrP_2O_7$ (75–1722), α-$CrPO_4$ (38–0338) и $NaPO_3$ (03–0688). По мере повышения температуры до 900 °С на рентгенограмме наблюдается увеличение интенсивностей линий, относящихся к перечисленным выше фазам. При достижении 1000 °С в составе пигмента наблюдается только 2 фазы: $NaCrP_2O_7$ (75–1722), α-$CrPO_4$ (38–0338) — рис. 2, что согласуется с данными [8].

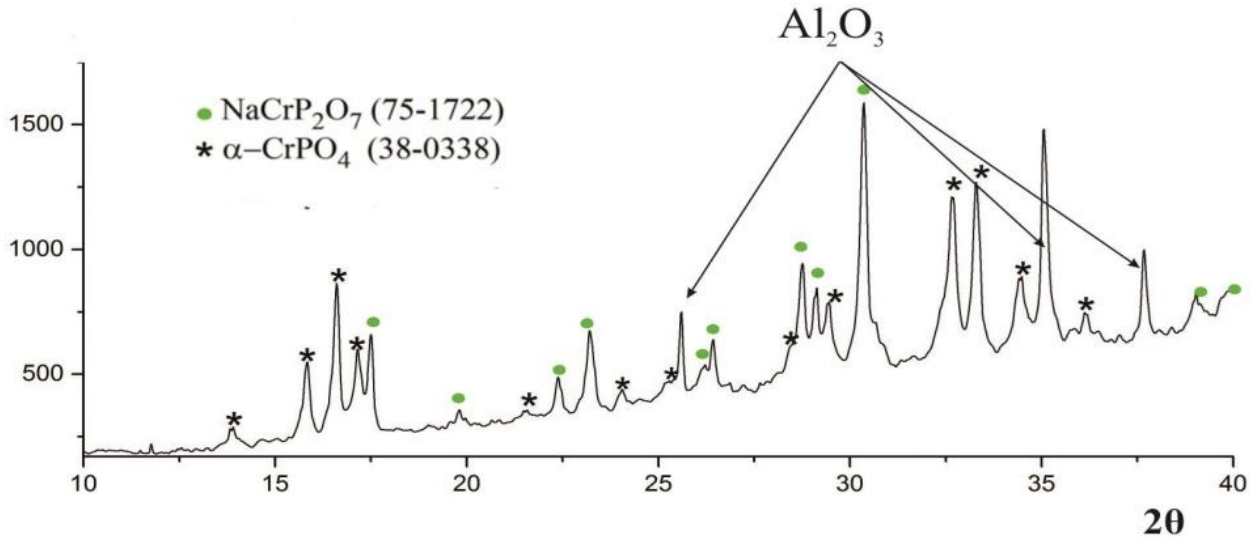
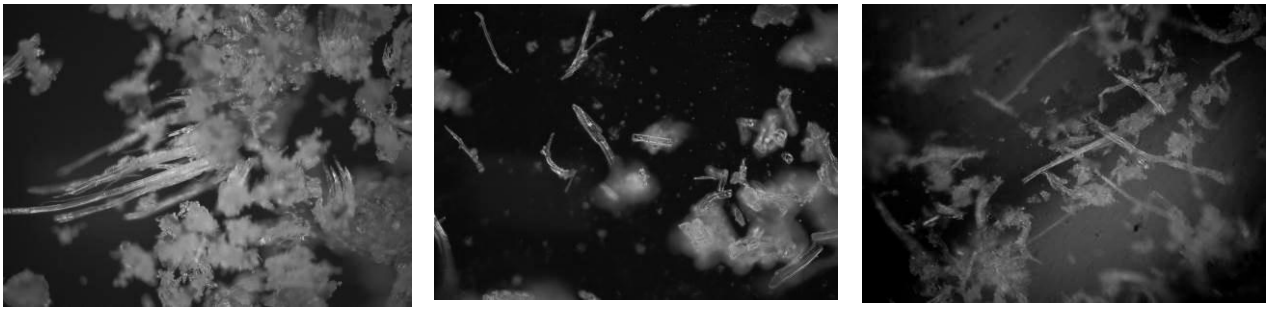


Рис. 2. Дифрактограмма керамического хромфосфатного пигмента при 1000 °С
(пики Al_2O_3 соответствуют кювете)

Данные ДТА согласуются с данными РФА. На кривой ДТА фиксируется экзотермическое превращение с максимумом при 945 °С, которое протекает без потери массы и свидетельствует о кристаллизации продуктов дегидратации. На рисунках 3 и 4 представлены изображения керамического хромфосфатного пигмента на различных стадиях его получения. На рисунке 3 приведены изображения продукта, полученного на поверхности реакционной смеси после испарения адсорбированной воды. В смеси присутсвуют кристаллы двойного пирофосфата $NaCrP_2O_7 \cdot nH_2O$ (n = 10 по Тананаеву) в виде игл, что согласуется с данными [9].



а *б* *в*

Рис. 3. Микроизображения кристаллов $NaCrP_2O_7 \cdot nH_2O$ при увеличении × 60

Известно, что натрийхромовый пирофосфат (или дифосфат хрома натрия) состоит из слоев $[P_2O_7]$ и $[CrO_6]$. Каждый октаэдр CrO_6 связан с пятью различными группами P_2O_7 и каждый P_2O_7 делится своими шестью углами с пятью различными октаэдрами CrO_6. Ориентация дифосфатных групп $[P_2O_7]$ к октаэдрам $[CrO_6]$ и их слоистое расположение приводит к образованию гексагональных туннелей вдоль *a*- и *c*-осей, в которые заключены катионы натрия [2, 10].

На микрофотографиях СЭМ можно заметить, что длительная высокотемпературная обработка (900 ºС, 3 ч) приводит к расщелению кристаллов на пластинки, которые в последующем разориентируются (рис. 4). Видно, что увеличение фазы в виде пластинок происходит в результате расщепления первоначально образовавшихся кристаллов, причем расщепление кристаллов происходит вблизи вершины кристаллов и на ребрах, что характерно для ионных кристаллов [11]. Толщина нанопластинок варьируется от 40 до 100 нм. Слоистое строение кристаллов и наличие туннелей согласуется со значениями активной удельной поверхности (2,758 ± 0,0457 м^2/г, метод БЭТ).

В таблице 1 представлены координаты цвета в цветовом пространстве CIELAB для синтезированного керамического хромфосфатного пигмента. В качестве образцов сравнения выбран традиционный для ОС композиций пигмент оксид хрома, а также его смесь с диоксидом титана.

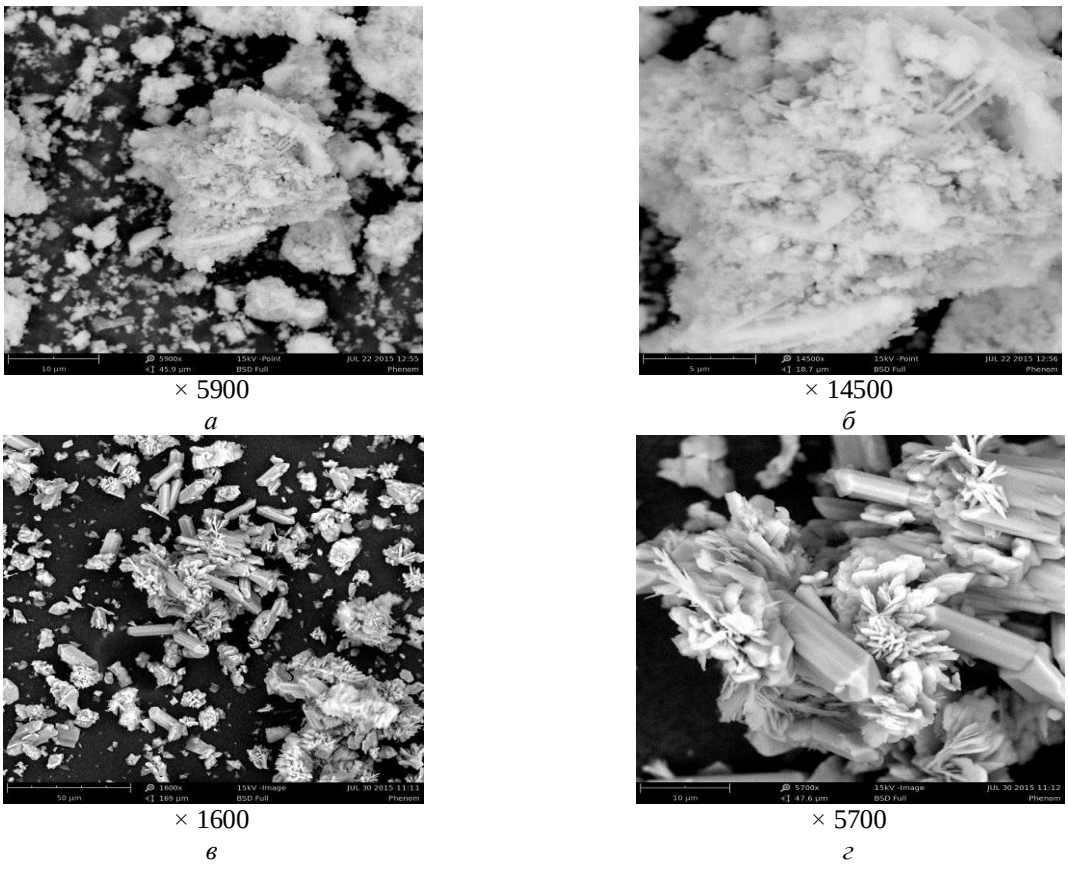


Рис. 4. СЭМ-изображения хромфосфатного пигмента после термообработки при 100 °С (*а*, *б*) и после термообработки при 900 °С (*в*, *г*) в течение 3 ч

Таблица 1

Координаты цвета керамического хромфосфатного пигмента в сравнении с оксидом хрома и диоксидом титана в цветовом пространстве CIELAB

№ п. п.	Образец	L^*	a^*	b^*
1	Оксид хрома (Cr_2O_3)	45,383	-15,24	16,146
2	Керамический хромфосфатный пигмент	61,088	-11,543	6,38
3	Пигментная композиция Cr_2O_3 + TiO_2	55,245	-13,047	9,806

Примечание. Источник света D65.

Керамический хромфосфатный пигмент отличается от оксида хрома и от смеси оксида хрома и диоксида титана более светлым тоном (значение L^*). В образце оксида хрома наиболее выражен желтый оттенок по сравнению с остальными образцами. Меньше всего желтого оттенка в образце хромфосфатного пигмента, где координата b^* находится ближе к синей области спектра. Координата a^* для данного образца также смещена больше в синюю область по сравнению с другими образцами, для которых координата a^* смещена больше в зеленую область спектра.

Для оценки теплостойкости и энергетических характеристик поверхности в составе ОС композиции смесь оксида хрома и диоксида титана была полностью заменена на керамический хромфосфатный пигмент. На основе полученной композиции были сформированы ОСПк методом «горячего» отверждения. Для формирования ОСПк производили послойное нанесение с воздушной сушкой (15–35 ºС, 30–60 мин) каждого слоя, затем нагревали ступенчато от (20 ± 10) ºС до (200 ± 10) ºС со скоростью 1–2 ºС/мин, затем следовала выдержка при (200 ± 10) ºС в течение 150 мин, далее охлаждение со скоростью не более 6–8 ºС/мин.

Для оценки теплостойкости проводили последовательную термообработку (по 3 ч) образцов ОСПк при температурах 400 и 500 °С. После каждого этапа термообработки проводили визуальный осмотр поверхности Пк и оценивали величину его свободной поверхностной энергии (СПЭ) методом Оуэнса — Вендта. Данный метод позволяет определить полную СПЭ (γ_s) Пк, а также ее полярную (γ_s^p) и дисперсионную (γ_s^d) составляющие посредством измерения краевого угла смачивания жидкостями с известными энергетическими характеристиками и последующей обработки результатов с помощью уравнения Оуэнса — Вендта [12, 13]:

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_{lv}}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2},$$

где γ_l^d и γ_s^d — дисперсионные составляющие СПЭ жидких и твердых компонентов; γ_l^p и γ_s^p — полярные составляющие соответственно.

В таблице 2 приведены значения СПЭ ОСПк, ее дисперсионной и полярной составляющих в зависимости от температуры обработки Пк. Из табл. 2 следует, что при использовании керамического хромфосфатного пигмента вместо смеси оксида хрома и диоксида титана возможно получение ОСПк с более низким значением СПЭ поверхности — 22,19 мДж/м^2 в отличие от Пк, сформированных на основе базовой рецептуры, поверхность которых характеризуется значениями СПЭ в диапазоне 25–30 мДж/м^2. Следует также отметить, что при длительной термообработке при высоких температурах ОСПк не растрескивается, значения СПЭ сохраняются в пределах $\gamma_s \leq 30$ мДж/м^2, что является оптимальным для получения устойчивой способности к дезактивации для дезактивируемых ОСПк [4].

Таблица 2

Энергетические характеристики поверхности органосиликатного покрытия

Температура, °С	Время термообработки, мин	γ^d_s, мДж/м^2	γ^p_s, мДж/м^2	γ_s, мДж/м^2
200	150	21,25	0,94	22,19
400	180	25,10	0,62	25,72
500	180	27,98	0,07	28,05

Литература

1. Dan Zhao, Feifei Li. Crystal structure of rubidium chromium diphosphate, $RbCrP_2O_7$ // Z. Kristallogr. 2011. No. 226. P. 443–444.
2. Sassi M., Queslati A., Gargouri M. Ionic ac and dc conductivities of $NaCrP_2O_7$ compound // Applied Physics. Materials, Science & Processing. 2015. No. 119. P. 763–771.
3. $Cr_{1/3}Zr_2P_3O_{12}$ with unusual tetrahedral coordination of Cr (III): peculiarities of the formation, thermal stability and application as a pigment / N. Gorodylova et al. // Dalton Transactions. 2014. No. 43. P. 15439.
4. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Органосиликатные материалы. СПб.: Литео, 2016. 182 с.
5. Чуппина С.В., Круглова О.В. Синтез двойного пирофосфата натрия-хрома для пигментирования органосиликатных покрытий // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 715–724.
6. Чуппина С. В., Жабрев В. А., Ларина М. В. Особенности получения двойных пирофосфатов в водных системах соль хрома (III) — пирофосфат натрия // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 11. С. 1414–1420.
7. Чуппина С. В., Ларина М. В. Получение натрийхромфосфатного керамического пигмента в системе $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52, № 12. С. 1–9.
8. Тананаев И. В., Лавров А. В., Чудинова Н. Н. Исследование взаимодействия нитрата хрома с пирофосфатами щелочных металлов // Неорганические материалы. 1968. Т. 4, № 1. С. 77–81.
9. Исследование пирофосфатов хрома и продуктов их термических превращений / А. А. Медведев и др. // Неорганические материалы. 1970. Т. 6, № 6. С. 1650–1656.
10. D.E.C. Corbridge. Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology. 6th edition. Taylor & Francis Group, LLC, 2013. 1473 p.
11. Кантор Б. З. Минерал рассказывает о себе. М.: Недра. 1985. 165 с.
12. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Изменение энергетических характеристик поверхности органосиликатных покрытий в процессе формирования // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 6. С. 872–883.
13. Owens, D. K. Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // Journal of Applied Polymer Science. 1969. Vol. 13, no. 8. P. 1741–1747.

Сведения об авторах

Чуппина Светлана Викторовна
доктор химических наук, доцент, научный руководитель химических технологий, ООО «Группа НМП» г. Санкт-Петербург, Россия
tchoup@mail.ru
Ларина Мария Владимировна
ведущий инженер-химик отдела исследований и разработок, ООО «Неохим», г. Санкт-Петербург, Россия
mary_larina@mail.ru

Chuppina Svetlana Viktorovna
Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Scientific Manager of Chemical Technologies, LLC “NMP Group”, Saint Petersburg, Russia
tchoup@mail.ru
Larina Maria Vladimirovna
Leading Chemical Engineer of Research and Development Department, LLC “Neohim”, Saint Petersburg, Russia
mary_larina@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.788-791
УДК 546.34.882.4 535.361

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ЖИДКОФАЗНЫМ МЕТОДОМ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

О .Б. Щербина[1], С. М. Маслобоева[1,2], В. В. Ефремов[1], В. Я.Кузнецов[1], М. Н. Палатников[1]

[1] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*
[2] *ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия*

Аннотация

Методами РФА и зондовой микроскопии исследованы структура и механические свойства керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной при термической обработке гидроксидного остатка, осажденного аммиачным раствором из смеси высокочистых ниобиевых и танталовых растворов различного генезиса. Показано, что при синтезе $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ из экстракционных растворов (реэкстрактов) получается более высокодисперсная шихта, что ведет к существенному изменению структуры и механических характеристик керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$.

Ключевые слова:

соосажденные гидроксиды ниобия и тантала, керамика, микроструктура, микротвердость, модуль Юнга, зондовая микроскопия, механические характеристики.

COMPARATIVE RESEARCH OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ CERAMICS SYNTHESIZED BY LIQUID-PHASE METHOD FROM SOLUTIONS OF DIFFERENT GENESIS

O. B. Shcherbina[1], S. M. Masloboeva[1,2], V. V. Efremov[1], V. Y. Kuznetsov[1] M. N. Palatnikov[1]
[1] *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*
[2] *Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia*

Abstract

Structure and mechanical characteristics have been researched by XRD, probe microscopy for $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics obtained by thermal treatment of hydroxide residue precipitated by ammonia solution from the mixture of high-purity niobium and tantalum solutions of different genesis. We have shown that synthesis of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ from extraction solutions (reextracts) leads to appearance of more disperse charge. This fact influences structure and mechanical characteristics of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics.

Keywords:

coprecipitated niobium and tantalum pentoxide, ceramics, microstructure, micro-hardness, Yong modulus, probe microscopy, impedance spectroscopy, mechanical and electrophysical characteristics.

Улучшение и оптимизация свойств керамических пентаоксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и твердых растворов на их основе $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, широко применяемых в различных областях электроники и электротехники, является перспективным направлением материаловедения. Изменение свойств возможно путем использования исходных компонентов с отличающимися характеристиками, применением иных методов и параметров технологии получения, структуры и фазового состава изучаемых материалов. В связи с этим актуальной задачей является получение керамических материалов жидкофазным методом, обеспечивающим гомогенность состава по сравнению с твердофазным синтезом из смеси пентаоксидов ниобия и тантала.

Целью работы является получение керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ из растворов различного генезиса, сравнительное изучение ее структуры и механических характеристик.

На рисунке 1 приведена технологическая схема синтеза $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, в соответствии с которой в качестве исходных Nb- и Ta-содержащих растворов использовали: I — реэкстракты, полученные при экстракционной переработке ниобиевых [1] и танталовых отходов [2]; II — растворы, полученные при растворении высокочистых пентаоксидов ниобия и тантала во фтористоводородной и серной кислотах.

Экстракцию осуществляли из фторидно-сернокислых растворов на экстракционном каскаде непрерывного действия типа смеситель — отстойник. В результате получали высокочистые ниобиевые (1) и танталовые (2) реэкстракты, причем в первом случае в качестве экстрагента использовали смесь диметиламидов карбоновых кислот фракции C_{10}–C_{13}, октанола-1 в разбавителе Эскайд, а во втором случае — октанол-1. По данным химического анализа растворы имели состав, г/л: (1) Nb — 112,7, F — 86,25; (2) Ta — 111,25, F — 67,5. Реэкстракты смешивали в заданном соотношении ниобия и тантала и далее в полученную смесь вводили 25 %-й NH_4OH до pH = ~8÷9 для совместного осаждения гидроксидов ниобия и тантала. Осадок отфильтровывали и

промывали репульпацией три раза деионизованной водой при соотношении $T : V_ж = 1 : 3$. Затем его сушили при 120 °С и прокаливали при 1000 °С в течение 2 ч.

Рис. 1. Технологическая схема получения $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

Исходные растворы II имели следующий состав, г/л: Nb-содержащий раствор Nb_2O_5 — 260,5, F^- — 325 г/л; Ta-содержащий раствор Ta_2O_5 — 258,15 г/л, F^- — 220 г/л. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя объемы сливаемых ниобий- и танталсодержащих растворов. $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ синтезировали в условиях, аналогичных описанным выше, в соответствии со схемой рис. 1.

Гомогенные, мелкодисперсные порошки $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ были получены в диапазоне значений $y = 0{,}062 \div 0{,}843$. Гидрооксиды ниобия и тантала кристаллизовались как единая система, вследствие чего состав соосажденной смеси $Nb(OH)_5$ — $Ta(OH)_5$ непосредственно влиял на тип полиморфной модификации получаемых порошков $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$. Образующийся в процессе термического разложения смеси Ta_2O_5 подавляет превращение Nb_2O_5 в высокотемпературную Н-форму тем более эффективно, чем больше его содержание [3], что позволяет повысить температуры прокаливания соосажденных гидрооксидов для эффективного освобождения от примесей фтора. Химический состав продуктов синтеза контролировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре “Optima 8300” ИСП–АЭС.

Анализ распределения частиц по размерам выполнялся на анализаторе дисперсности “SALD-201V Shimadzu”. Определение удельной поверхности порошков $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ осуществлялось с помощью прибора “FLOUSORB-11-2300”, результаты приведены в табл. 1.

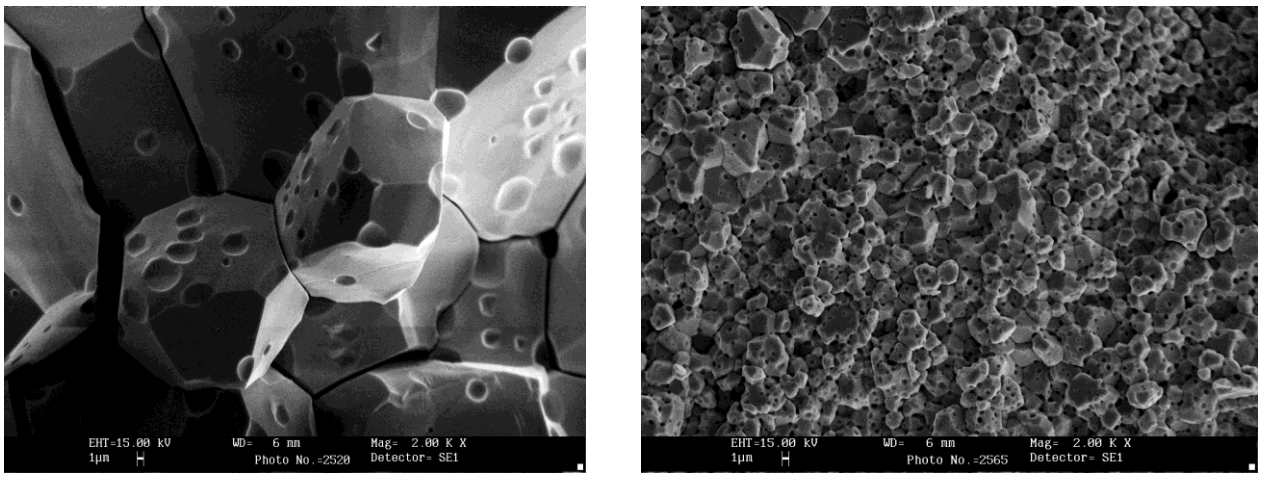
Таблица 1

Удельная поверхность порошков соосажденных $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

Получены из реэкстрактов (I)		Получены из растворов (II)	
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	Удельная поверхность S, м^2/г	$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	Удельная поверхность S, м^2/г
$y = 0{,}062$	2,6	$y = 0{,}068$	1,93
$y = 0{,}203$	2,38	$y = 0{,}2035$	2,00
y=0,3726	3,3	$Y = 0{,}3734$	2,15
$y = 0{,}703$	3,4	$y = 0{,}704$	2,85
y = 0842	3,62	$y = 0{,}843$	2,12

При сравнении результатов определения удельной поверхности порошков $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ (I) и (II) было обнаружено, что из реэкстрактов (I) получается более высокодисперсная шихта, что отражается на качестве керамических образцов и их механических характеристиках (рис. 2, табл. 2).

Микроструктура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ вне зависимости от генезиса растворов соосаждения существенно зависит от содержания тантала. Увеличение содержания тантала в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ от $y = 0{,}062$ до $y = 0{,}373$ приводит к заметному уменьшению среднего размер зерен: для образцов (I) ~ в 5 раз, а для (II) ~ в 1,5 раз.



а *б*

Рис. 2. Микроструктура керамики на основе соосажденных $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ состава $y = 0{,}373$, полученной:
а — из растворов (II) пентаоксидов ниобия и тантала;
б — с применением ниобиевых и танталовых реэкстрактов (I)

Таблица 2

Микротвердость и модуль Юнга керамических $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

С применением реэкстрактов (I)			С применением растворов (II)		
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	*H*, ГПа	E, ГПа	$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	*H*, ГПа	E, ГПа
$y = 0{,}062$	6,14 ± 0,5	150,5 ± 2,2	$y = 0{,}068$	6,10 ± 0,65	99,2 ± 0,8
$y = 0{,}2035$	5,26 ± 0,5	157,3 ± 1,5	y = 0,2035	4,24 ± 0,55	115,9 ± 0,5
$y = 0{,}3726$	5,57 ± 0,54	160,2 ± 2,3	$y = 0{,}3734$	4,73 ± 0,98	117,6 ± 0,4
$y = 0{,}842$	5,63 ± 0,92	154,5 ± 3,6	$y = 0{,}843$	4,9 ± 0,6	116,4 ± 0,8

Зона составов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ (предположительно от 40 до ~ 80 мол. %. Ta) обладает при температуре спекания 1400 ºС высокой рекристаллизационной способностью. При этом наблюдается аномальный рост зерен свыше ~ 40 мкм, что не позволяет получить качественные керамические образцы для исследования механических характеристик. Образцы керамики составов $y = 0{,}5818$, $y = 0{,}704$ хрупки и легко разрушаются. Следует отметить, что керамические образцы $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ состава, близкого $y = 0{,}843$, состоящие из крупных зерен ~ 10÷15 мкм, прочны и обладают достаточной микротвердостью.

Результаты исследования микротвердости (*H*) керамик $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ методом сравнительной склерометрии и модуля Юнга (*E*), определяемого по кривым подвода кантилевера, представлены в табл. 2.

По традиционной керамической технологии (ТКТ) [4] при температуре спекания 1400 ºС в течение 3 ч были приготовлены керамические образцы $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$. Для исследования микроструктуры керамик применялся сканирующий электронный микроскоп “SEM LEO 420”. Упругие и механические свойства керамик изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа — нанотвердомера “NANOSKAN” [5, 6]. Фазовый состав определяли на дифрактометре «ДРОН–2». Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS.

Изучение керамических образцов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ (I) и (II) методами рентгеновской дифракции показало, что при $y = 0{,}06$ обнаружены рефлексы, соответствующие только фазе Nb_2O_5 моноклинной сингонии (JCPDS 37–1486). Для образцов (II) до состава $y = 0{,}2035$ на дифрактограммах сохраняется преобладание рефлексов моноклинной фазы Nb_2O_5 (JCPDS 19–862, 37–1486, 71–0005). Дифрактограмма состава $y = 0{,}2035$ является результатом перекрытия дифрактограмм независимых фаз: моноклинной α–Nb_2O_5 (карточка JCPDS 37–1486) и орторомбической β-Ta_2O_5 (карточка JCPDS 19–1298). Для образцов (I), в отличие от (II), дифрактограмма композиции $y = 0{,}129$ — результат перекрытия независимых орторомбических фаз γ–Nb_2O_5 (JCPDS 27–1313) и β–Ta_2O_5 (JCPDS 19–1298, 27–1003), а для состава $y = 0{,}2035$ наличие на дифрактограмме одного пика для множества плоскостей 001 в промежуточном положении позволяет предположить образование твердого раствора замещения в орторомбической фазе. При $y = 0{,}373$ для образцов (I) и (II) обнаруживается фаза твердого раствора $Nb_4Ta_2O_{15}$, кристаллизующегося в тетрагональной сингонии (JCPDS 15–114). В композициях $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ $y = 0{,}471$÷$0{,}842$ фиксируется наличие ромбических фаз Ta_2O_5 и Nb_2O_5, а для образцов (I) еще и $Nb_{8{,}4}O_{21}$ (JCPDS 71–0336). То есть для этого случая возможно образование твердого раствора замещения.

Исследование микроструктуры показало, что керамика $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ из реэкстрактов (I) состоит из зерен существенно меньшего размера ~ 0,5÷5мкм, тогда как керамические образцы из растворов (II) имеют зерна размером ~ 10÷30 мкм (рис. 2).

Тенденция увеличения модуля Юнга и микротвердости с увеличением содержания Та одинаково справедлива для керамик $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ и (I) и (II). Однако более мелкозернистая керамика (I) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученная с применением реэкстрактов ниобия и тантала, обладает лучшими механическими характеристиками, чем керамика (II).

Таким образом, показано различие в структуре и свойствах керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной с применением растворов различного генезиса. Установлена зависимость прочностных характеристик (модуля Юнга) и микротвердости керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ от особенностей микроструктуры и состава керамических образцов.

Литература

1. Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г. Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-сернокислотной среде // Вестник МГТУ. 2010. Т. 13, № 4/2. С. 907–912.
2. Маслобоева С. М., Дубошин Г. Н., Арутюнян Л. Г. Исследования получения гептафтортанталата калия из фторидно-сернокислых растворов // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12, № 2. С. 279–285.
3. Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. М.: Химия, 1972. 280 с.
4. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2001. 302 с.
5. Усеинов А.С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа "НаноСкан" // Приборы и техника эксперимента. 2004. №1. С.134 – 138.
6. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С. С. Усеинов и др. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. 2010. № 2. С. 30–35.

Сведения об авторах

Щербина Ольга Борисовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Маслобоева Софья Михайловна
кандидат технических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; ФБГОУ ВПО АФ Мурманский арктический государственный университет, г. Апатиты, Россия
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Ефремов Вадим Викторович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Кузнецов Виктор Яковлевич
старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kuzne_vy@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Shcherbina Olga Borisovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Masloboeva Sofiya Mikhailovna
PhD (Engineering), Associate Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia; Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, Apatity, Russia
maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru
Efremov Vadim Viktorovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Kuznetsov Viktor Yakovlevich
Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.792-797
УДК 539.26 : 539.32 : 54-165.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$, ПОДВЕРГНУТЫХ ГИПЕРЗАКАЛКЕ

О. Б. Щербина[1], Л. А. Алешина[2], В. В. Ефремов[1], М. Н. Палатников[1], В. В. Пасичный[3]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Петрозаводский Государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
[3] Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАНУ, г. Киев, Украина

Аннотация

Исследовано влияние сверхбыстрой закалки на структурное состояние и механические свойства керамических твердых растворов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Установлено, что закаленные керамики $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ характеризуются наличием сложной текстуры и высокими значениями микроискажений. Показано, что сверхбыстрая закалка приводит к увеличению микротвердости и поверхностной прочности керамических образцов.

Ключевые слова:

гиперзакалка, твердые растворы, перовскитовая ячейка, микроструктура, текстура, микронапряжения, твердость, модуль Юнга.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMIC SOLID SOLUTIONS $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ AFTER HYPER-HARDENING

O. B. Shcherbina[1], L. A. Aleshina[2], V. V. Efremov[1] , M. N. Palatnikov[1], V. V.Pasichnyj[3]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
[3] I. M. Frantsevich Institute of Material Science Problems of NASU, Kiev, Ukraine

Abstract

Influence of extra-fast hardening on structure state and mechanical properties of ceramic solid solutions $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ has been researched, Hardened $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ceramics were detected to possess complex structure and high value of micro-deformations. Extra-fast hardening was shown to increase micro-hardness and surface strength of ceramic samples.

Key words:

hyper-hardening, solid solutions, perovskite cell, microstructure, texture, micro-straining, hardness, Yong modulus.

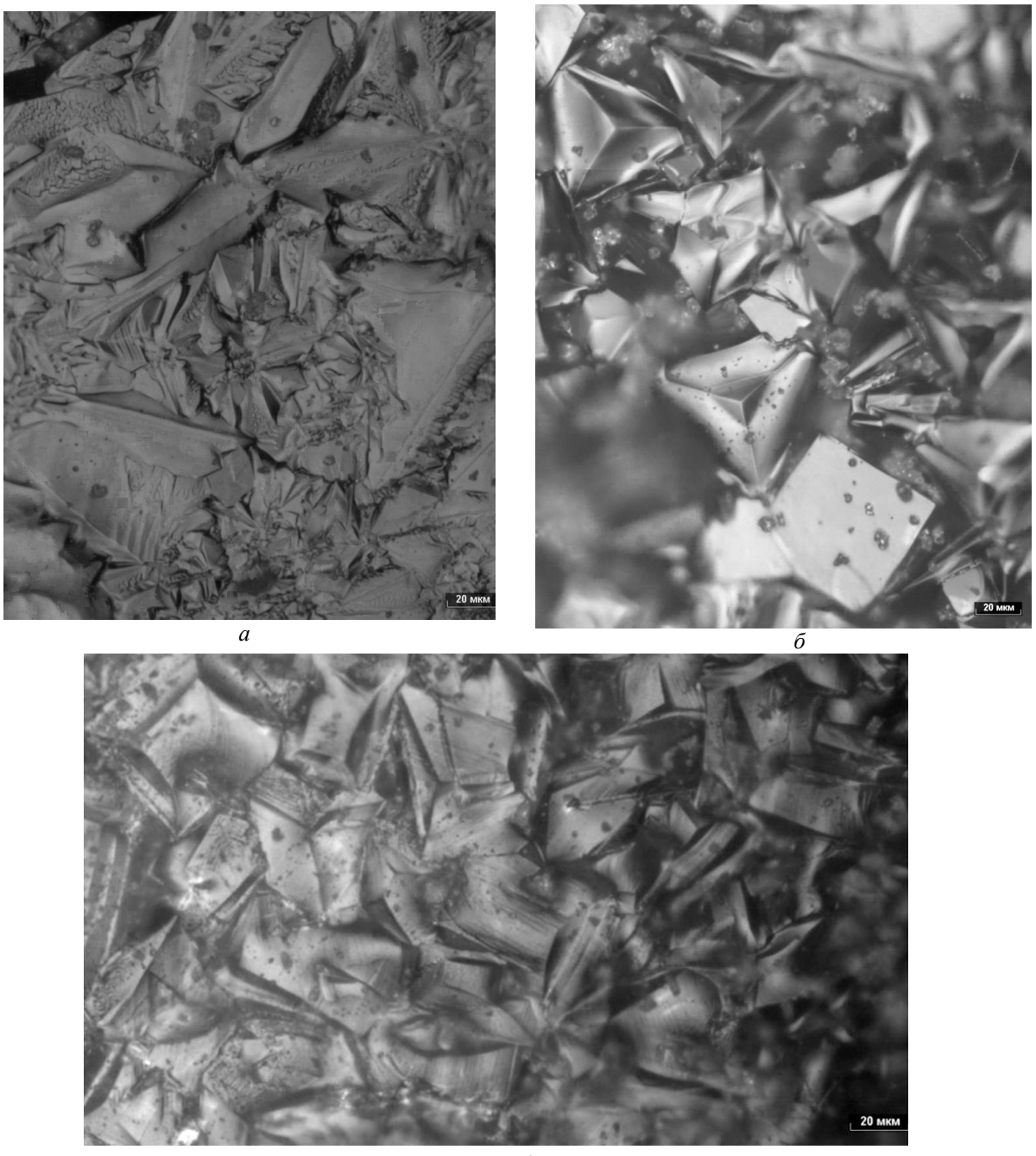
Твердые растворы (ТР) с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ (LNTN) и структурой перовскита являются важнейшими сегнетоэлектрическими материалами электронной техники. Для этих сложных соединений свойственно проявление трёх основных качеств: нестехиометрии, морфотропии и полиморфизма. Наиболее интересен квазибинарный ряд ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ [1, 2] с морфотропными областями, в которых, например, наблюдается высокотемпературная суперионная проводимость, а также проявляются другие особые физическими свойства. Как фазы переменного состава, они обнаруживают высокую чувствительность структуры и физических свойств к условиям, способам получения и концентрациям компонентов [1, 2]. В связи с этим несомненный интерес представляют сверхбыстрые закалки (гиперзакалки) как способы создания неравновестных условий синтеза оксидных материалов [3].

Цель данной работы состоит в исследовании влияния сверхбыстрой закалки расплава керамик $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ на их структурное состояние и свойства.

Керамические ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ составов $y = 0,05, 0,2, 1,0$ были получены твердофазным синтезом из оксидов Nb_2O_5, Ta_2O_5 с содержанием катионных примесей на уровне не выше $5\cdot10^{-4}$ вес. % и карбонатов Li_2CO_3 и Na_2CO_3 марки «ОсЧ». Температурно-временной режим синтеза ТР LNTN: нагрев гомогенизированной реакционной смеси Li_2CO_3 — Na_2CO_3 — Nb_2O_5 — Ta_2O_5 до 1100 °С со скоростью 200 °/ч с последующей выдержкой в течении 1 ч. Спекание образцов производили при температурах 1250–1380 °С в зависимости от состава ТР LNTN со скорость нагрева 200÷300 град·ч$^{-1}$. Подробно методика синтеза и приготовления образцов описана в [1, 2]. Фазовый состав и структура ТР LNTN контролировались методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализов.

Сверхбыстрая закалка образцов ТР LNTN осуществлялась на установке «Кристалл» — оптической печи, позволяющей получать в фокусном пятне концентратора лучистой энергии размером ~ 10–12 мм в воздушной атмосфере температуры до 3500 К. Для приготовления закаленных образцов применяли метод «молота и наковальни». Образец керамики ТР LNTN в виде таблетки размещался в центре фокального пятна на горизонтальной поверхности «наковальни», представляющей собой медное охлаждаемое проточной водой через каналы в «теле» наковальни блюдечко. Полученный расплав образца, подвергали сильному удару «молотом» — падающим массивным медным ударником, рабочая поверхность которого прилегала к поверхности наковальни. В результате удара расплав растекался тонким слоем (плёнкой) между двумя холодными поверхностями с высокой степенью теплоотдачи. Скорость охлаждения расплава в этом случае достигала значений 10^4—10^5 °С/с [4].

Микроструктура закаленных образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа “Axio Observer” и анализатора изображений “Tixomet^R”. Упругие и механические свойства образцов изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера “NANOSKAN” [5, 6]. Все образцы представляли собой очень хрупкие самостоятельные пленки толщиной от 200 мкм или тонкие пленки-чешуйки приблизительно такой же толщины на подложках из керамических твердых растворов.



а *б* *в*

Рис. 1. Микроструктура закаленных образцов:
а — $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,05}Nb_{0,95}O_3$; *б* — $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,2}Nb_{0,8}O_3$; *в* — $Li_{0,12}Na_{0,88}TaO_3$

Структуры ТР LNTN, полученные гиперзакалкой, отличаются отсутствием пор, а часто и четких границ зерен, хотя встречаются участки с выраженными элементами огранки и видимой преимущественной ориентацией кристаллитов (рис. 1, *б*, *в*). Для образцов с малым содержанием Та характерно присутствие дендритоподобных структур (рис. 1, *а*).

Рентгенограммы порошковых образцов регистрировались на дифрактометре «ДРОН–6» интервально. Съемка проходила на отражение на CuK_α-излучении, длина волны λ = 1,5418 Å, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах. Шаг счетчика в областях линий составлял 0,01 ˚, в областях фона — 0,1 ˚. Уточнение структуры керамик проводилось методом Ритвельда с помощью пакетов программ PDWin и MRIA [7, 8]. Для определения сингонии, структурного типа и пространственной группы симметрии использовалась база данных ICSD.

В процессе уточнения профильных параметров рентгенограмм было установлено, что для всех закаленных образцов характерно наличие текстуры. Анализ рентгенограмм на основе одноосной текстуры Марча — Долласа [8] показал, что осей текстуры по меньшей мере две — [110] и [112] — причем соотношение между ними зависит от состава керамики.

Отражения на рентгенограммах образцов, полученных сверхбыстрой закалкой, по сравнению с рентгенограммами исходной керамики размыты, и с ростом угла рассеяния ширина линий резко возрастает, что демонстрирует рис. 2.

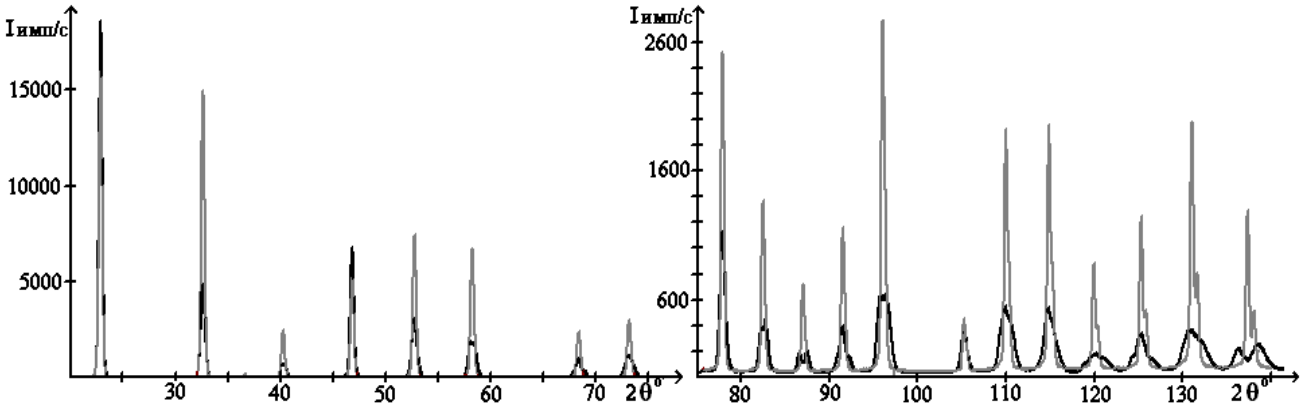
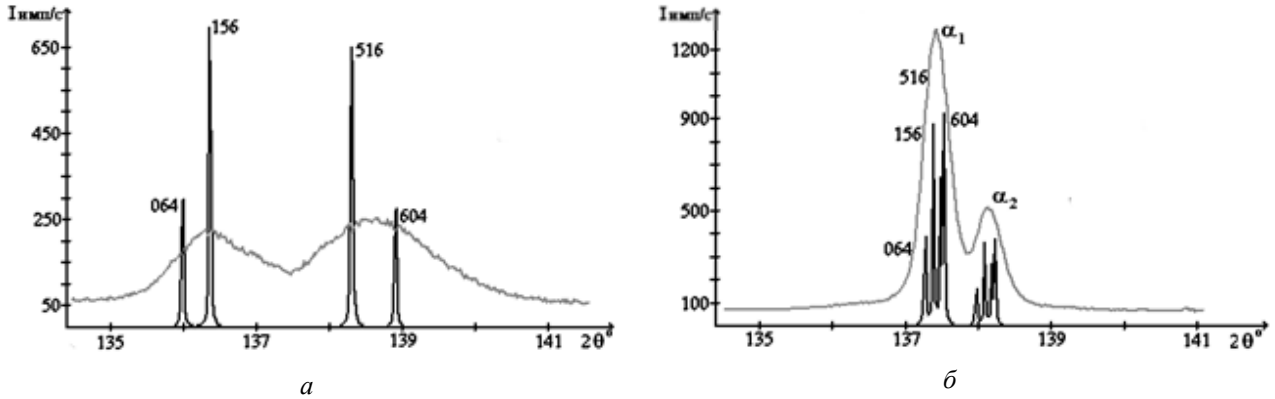


Рис. 2. Рентгенограммы керамических ТР LNTN $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$: исходных —, закаленных —

На рисунке 3 сравниваются распределения интенсивностей отражений, наблюдающихся на рентгенограммах исходной и закаленной керамик $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$, в области углов рассеяния 2θ = 130–141 °. Здесь же приводятся результаты расчета теоретических рентгенограмм при малых значениях ширины отражений.



а *б*

Рис. 3. Рентгенограммы керамик $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$ в области $2\theta_{Cu}$ от 130 до 141 °:
— теоретические и — экспериментальные; *а* — закаленная; *б* — исходная керамика

Размытие отражений на рентгенограммах закаленных керамик обусловлено как различием в периодах элементарной ячейки (табл. 1), так и возрастанием ширины дифракционных линий с ростом угла рассеяния: отражения на рентгенограмме образца, полученного сверхбыстрой закалкой, в несколько раз шире, так что дублет $\alpha_{1,2}$ не разрешается (рис. 3, *а*).

Анализ ширины отражений, выполненный методом аппроксимации в приближении Гаусса [7, 8], показал, что основной вклад в уширение отражений на рентгенограммах образцов, полученных сверхбыстрой закалкой, обусловлен микронапряжениями [9].

Методом Ритвельда было показано, что исследованным керамикам соответствует ромбическая решетка с пространственной группой Pbnm и четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку. Периоды *a* и *b* исходной керамики состава $Li_{0,12}Na_{0,88}TaO_3$ различаются в третьем знаке, то есть ее структура близка к тетрагональной. Соотношение указанных периодов для закаленного $Li_{0,12}Na_{0,88}TaO_3$ ближе к значениям, соответствующим ромбической фазе $NaTaO_3$ (табл. 1).

Результаты уточнения периодов элементарной ячейки и структурных параметров закаленных и исходных образцов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$ приведены в табл. 1, в которой сравниваются значения уточненных координат атомов, параметров теплового движения и коэффициентов заполнения позиций исходных и закаленных керамик $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$.

Таблица 1

Периоды элементарной ячейки и результаты уточнения структурных параметров образцов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$

Исходный, *a* = 5,483 (3), *b* = 5,488 (1), *c* = 7,748 (7) Å					
Атом	*G*	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	*B*(iso), Å^2
Na	0,86	0,997 (2)	0,019 (7)	0,2500	1,41 (3)
Li	0,14	0,997 (2)	0,019 (7)	0,2500	1,41 (3)
Ta	0,99	0,0000	0,5000	0,0000	0,15 (3)
O1	1	0,051 (2)	0,480 (5)	0,2500	1,78 (1)
O2	1	0,721 (3)	0,296 (7)	0,030(9)	2,10 (1)
	Rwp (%) = 10,8, *Rp* (%) = 12,1				
Закаленный, *a* = 5,449 (1), *b* = 5,515 (5), *c* = 7,764 (4) Å					
Атом	*G*	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	*B*(iso), Å^2
Na	0,84	0,993 (2)	0,013 (9)	0,2500	1,02
Li	0,16	0,993 (2)	0,013 (9)	0,2500	1,02
Ta	0,96	0,0000	0,5000	0,0000	0,21 (3)
O1	1	0,070 (2)	0,501 (2)	0,2500	0,50
O2	1	0,719 (3)	0,264 (8)	0,021 (9)	0,50
	Rwp (%) = 7,0, *Rp* (%) = 7,5				

Анализ значений межатомных расстояний (табл. 2) показывает, что частичное замещение натрия в $NaTaO_3$ с ромбической решеткой (пространственная группа Pbnm) литием приводит к уменьшению периодов искаженной перовскитовой подъячейки, изменению ориентации октаэдров TaO_6 относительно координатных осей (увеличивается угол связи Ta–O–Ta в направлении оси *c* и уменьшается в плоскости a^*, b^* перовскитовой подъячейки) и перераспределению длин связей Na–O.

Таблица 2

Размеры искаженной перовскитовой ячейки (a^*, b^*, c^*), углы связи между октаэдрами TaO_6 и межатомные расстояния Ta–O и Na–O в кристалле $NaTaO_3$ [10] и в исходной (исх.) и закаленной (закал.) керамиках $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$

	$NaTaO_3$	Исх.	Закал.	Атом	$NaTaO_3$	Исх.	Закал.
a^*, b^*, Å	3,891 (1)	3,879 (1)	3,876 (1)		r_{Na-O}, Å		
c*, Å	3,897 (1)	3,874 (1)	3,882 (1)	O1	2,66 (2)	2,54 (3)	2,72 (5)
Углы связи Ta–O–Ta				O1	2,42 (4)	2,49 (3)	2,38 (2)
a^*, b^*, Å	160,9	158,24	165,9	O1	2,91 (2)	3,01 (3)	2,85 (2)
c^*, Å	159,3	162,37	157,8	O1	3,07 (4)	3,01 (3)	3,07 (2)
Ta — O2, Å				O2 [2]	2,69 (2)	2,74 (3)	2,70 (3)
O1 [2]	1,981 (6)	1,960 (3)	1,978 (3)	O2 [2]	2,46 (2)	2,42 (3)	2,53 (3)
O2 [2]	1,93 (1)	1,91 (1)	2,02 (1)	O2 [2]	2,76 (2)	2,69 (3)	2,73 (3)
O2 [2]	2,02 (1)	2,040 (3)	1,89 (3)	O2 [2]	3,14 (2)	3,18 (3)	3,04 (3)

Примечание. В квадратных скобках указано число атомов O2, симметрично расположенных относительно Ta на данном расстоянии.

Сверхбыстрая закалка исходной керамики приводит к возрастанию периода c^* перовскитовой подъячейки, резкому возрастанию угла связи между октаэдрами TaO_6 в плоскости a^*, b^* перовскитовой подъячейки и уменьшению соответствующего угла в направлении оси *c*.

Длина связи Ta — O1 возрастает в направлении оси *c*, а в основании октаэдров TaO_6 длины связей Ta — O2 возрастают в направлении оси b^* и уменьшаются в направлении оси a^*. Расстояния Na — O в координационном многограннике натрия также изменяются (табл. 3). Следует заметить, что длины связей всех атомов удовлетворяют кристаллохимическим соотношениям.

Таблица 3

Микротвердость и модуль Юнга $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$

Вид керамики $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$	Микротвердость *H* (среднее значение), ГП		Модуль Юнга *E*, ГПа	
	ТКТ	закалка	ТКТ	закалка
Y = 0,05	9,64 ± 0,87	28,5 ± 3,6	112,9 ± 1,5	277,4 ± 4,0
Y = 0,2	6,35 ± 0,52	29,98 ± 4,3	109,4 ± 1,3	319,6 ± 7,2
Y = 1	5,34 ± 0,84	29,3 ± 1,86	96,6 ± 1,4	186,9 ± 2,9

Микротвердость (нанотвердость) закаленных образцов изучалась при нагрузках 25–30 мН, так как при меньших нагрузках царапины на образцах не появлялись. Модуль Юнга образцов определяли контактным методом, основанном на механическом взаимодействии индентора с поверхностью материала и являющегося прямым методом измерения [5].

Свойства закаленных $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ сравнивались со свойствами керамических образцов LNTN, полученных по традиционной керамической технологии (ТКТ). Результаты измерений твердости и модуля Юнга представлены в табл. 3. Следует отметить существенное повышение прочностных характеристик (*E*) и нанотвердости (*H*) закаленных образцов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$.

Исследованы микроструктура, структурные характеристики и механические свойства керамических образцов ТР LNTN, подвергнутых сверхбыстрой закалке. Показано, что высокоэнергетическое воздействие — сверхбыстрая закалка — повышает твердость и прочность керамических образцов. Методом Ритвельда выполнено уточнение структурных характеристик и показаны искаженния перовскитовой ячейки твердых растворов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_1O_3$, подвергнутых гиперзакалке.

Литература

1. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2001. 350 с.
2. Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Синтез, структура, свойства / Н. В. Сидорови др. М.: Наука, 2015. 231 с.
3. Калиниченко А. С. Применение неравновесных процессов затвердевания для получения материалов с улучшенными свойствами // Литье и металлургия. 2010. Т. 58, № 4. С. 49–53.
4. Traverse J. P. Contribution au dévelopment á temperature élevée. Application á l'étude du polymorphisme des sesqui-oxydes de terres rares et des changements de phases dans les systéms zircone – chaux et zircone – oxide de strontium // These de docteur es sciences physiques.1071.2009.Nd'enregistrement au CNRS: A.O. 5.879.
5. Усеинов А. С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа "НаноСкан" // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 1. С. 134–138.
6. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С. С. Усеинов и др. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. 2010. № 2. С. 30–35.
7. Программа "Уточнение методом Ритвельда" № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin 4.0. НПО "Буревестник". СПб., 2004. 24 с.
8. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V.: MRIA a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron diffraction time of flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 447–451.
9. Влияние сверхбыстрой закалки на структурное состояние керамики $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_YNb_{1-Y}O_3$, полученной методом твердофазного синтеза / Л. А. Алешина и др. // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 3. С. 401–407.
10. Алешина Л. А., Шиврин О. Н. Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований кристаллов. Palmarium Academic Publishing, 2012. 412 с.

Сведения об авторах

Щербина Ольга Борисовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Алешина Людмила Александровна
кандидат физико-математических наук, доцент, Петрозаводский Государственный университет, г. Петрозаводск, Россия
aleshina@psu.karelia.ru

Ефремов Вадим Викторович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru
Пасичный Владислав Васильевич
кандидат технических наук, Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАНУ, г. Киев, Украина
pasich.v.v@nas.gov.ua

Shcherbina Olga Borisovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru
Alyoshina Lyudmila Alexandrovna
PhD (Physics & Mathematics), assistant professor, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
aleshina@psu.karelia.ru
Efremov Vadim Viktorovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
efremov@chemy.kolasc.net.ru
Palatnikov Mikhail Nikolaevich
Dr. Sc (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru
Pasichny Vladislav Vasilyevich
PhD (Engineering), I. M. Frantsevich Institute of Material Science Problems of NASU, Kiev, Ukraine
pasich.v.v@nas.gov.ua

СЕКЦИЯ 5

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.798-803
УДК 669.849 : 669.273 : 669.25

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Л. Я. Агапова, Б. К. Кенжалиев, З. С. Абишева, С. К. Килибаева, Ж. Е. Яхияева, А. Н. Алтенова, Г. С. Рузахунова

АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

Аннотация

Рассмотрены вопросы получения никель-кобальтового концентрата из отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов. При электрохимической переработке отходов в сернокислые растворы переходит до 80–90 % Re, значительная часть Co, Cr, Al, немного меньше Ni. Из анодного шлама оставшуюся часть Re, Ni и Co растворяют в серной кислоте. Полученные растворы объединяют и методом экстракции извлекают из них Re. В рафинате остается практически все Ni и Co, которые гидроксидом натрия полностью осаждают в никель-кобальтовый концентрат.

Ключевые слова:

отходы жаропрочных никелевых сплавов, электрохимическая переработка, рафинат после экстракции рения, осаждение, раствор аммиака, раствор гидроксида натрия, никель-кобальтовый концентрат.

OBTAINING NICKEL-COBALT CONCENTRATE FROM WASTES OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

L. Ya. Agapova, B. K. Kenzhaliyev, Z. S. Abisheva, S. K. Kilibayeva, Zh. E. Yakhiyaeva, A. N. Altenova, G. S. Ruzakhunova

JSC “Institute of Metallurgy and Ore Benefication”, Almaty, Kazakhstan

Abstract

The paper considers the issues of obtaining nickel-cobalt concentrate from waste rhenium-containing heat-resistant nickel alloys. At electrochemical processing of a waste into sulphate solutions passes to 80–90 % Re, a considerable part of Co, Cr, Al, a little bit less Ni. The remaining part of Re, Ni and Co from the anode slime was dissolved in sulfuric acid. The solutions obtained were combined and Re was extracted from them by extraction method. Virtually all of the Ni and Co remains in the raffinate to be fully precipitated into nickel-cobalt concentrate by sodium hydroxide.

Keywords:

wastes of heat-resistant nickel alloys, electrochemical processing, raffinate after rhenium extraction, precipitation, ammonia solution, sodium hydroxide solution, nickel-cobalt concentrate.

Для изготовления лопастей турбин реактивных двигателей и энергетических турбин широко применяют жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), которые являются высокоплавкими, высокопрочными и очень устойчивыми к истиранию [1]. Отходы обработки и эксплуатации этих сплавов являются одним из наиболее перспективных видов вторичного сырья, так как содержат до 50–75 % никеля, до 3–15 % кобальта, хрома, алюминия, до 1–10 % одного или нескольких элементов из ряда тантала, ниобия, вольфрама, молибдена, рения, платины и гафния [2]. В первую очередь, эти отходы представляют интерес с точки зрения извлечения из них дорогостоящего и востребованного на рынке металлов рения [2–8]. В настоящее время для извлечения рения из

отходов ЖНС предложены технологии, сочетающие пиро- и гидрометаллургические методы, в том числе и электрохимические [4–12]. Наряду с дорогостоящим рением также представляет интерес извлечение других ценных цветных и редких металлов в плане комплексной переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов. В связи с природой ЖНС, определяющей их устойчивость к разного рода воздействиям, извлечение ценных металлов из отходов этих сплавов представляет значительные сложности.

Анализ литературы, посвященной вопросам переработки отходов ЖНС, показал, что главной проблемой является вскрытие крупных кусков этих отходов. Электрохимические способы переработки подобных отходов наиболее перспективны, так как при удачном выборе конструкции электролизера и электролита позволяют переводить металлы в раствор с достаточно высокими технологическими показателями.

В АО «Институт металлургии и обогащения» Республики Казахстан разработан способ электрохимической переработки техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах [2]. Способ включает анодное растворение крупнокусковых отходов ренийсодержащих ЖНС в сернокислых растворах без или с добавкой азотной кислоты под действием постоянного тока при плотности тока 500–1000 А/м^2 и температуре 25–30 ^{o}С. При этом в раствор может быть переведено до 80–90 % рения. Высокое извлечение в раствор наблюдается для кобальта, хрома, алюминия и немного меньше для никеля. Вольфрам и тантал практически полностью остаются в анодном шламе. Рений, никель и кобальт, оставшиеся в анодном шламе, можно перевести в раствор при химическом вскрытии шлама в сернокислых растворах с добавками пероксида водорода или азотной кислоты. Из объединенных растворов от анодного вскрытия отходов ЖНС и анодных шламов рений извлекается известным экстракционным методом в виде чернового перрената аммония. Сернокислый рафинат после экстракции рения содержит значительные количества никеля, кобальта, хрома, алюминия, которые растворами щелочей можно осадить в виде гидроксидов этих металлов в никель-кобальтовый концентрат с повышенным содержанием алюминия и хрома.

В данной работе представлены результаты исследований по получению никель-кобальтового концентрата из продуктов электрохимического вскрытия в сернокислом растворе отходов ЖНС, представляющих собой довольно крупные куски лома лопастей турбин.

Химический и фазовый состав отходов ЖНС изучали с использованием атомно-эмиссионного спектрального, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового методов анализа. В качестве объектов исследования использовали образцы материалов, представляющих собой компактные куски отходов жаропрочных сплавов (рабочие лопатки роторов турбин двигателей). Методами атомно-эмиссионного спектрального, рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что исследуемые отходы содержат, мас. %: 2,99 рения, 54,04 никеля, 11,54 кобальта, 7,25 алюминия, 6,27 хрома, 3,94 тантала, 4,38 вольфрама, 0,98 молибдена, 1,93 кремния и других элементов. По результатам рентгенофазового анализа основой сплавов является твердый раствор Re, W, Ta в никеле, имеющий кубическую решетку (параметр a = 0,3585 нм, $Ni_{эт.}$ = 0,3524 нм).

Компактные куски отходов сплавов анодно растворяли под действием постоянного тока в сернокислом растворе (100 г/дм^3 H_2SO_4) или в сернокислом растворе с добавкой азотной кислоты (100 г/дм^3 H_2SO_4 + 20 г/дм^3 HNO_3) при плотности тока 500–1000 А/м^2 и температуре 30 ºС в специально сконструированном лабораторном электролизере без разделения анодных и катодных пространств.

Результаты химического анализа растворов, полученных после вскрытия отходов сплавов, показали, что содержание рения в этих растворах может достигать 0,60–1,14 г/дм^3, никеля — 7,02–10,98 г/дм^3, кобальта — 1,52–2,54 г/дм^3.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа анодные шламы от вскрытия отходов жаропрочных никелевых сплавов содержат (мас. %) рения в пределах 0,54–0,96; никеля — 51–59; кобальта — 3,9–6,3; вольфрама — 10,5–16,4; тантала — 7,1–11,2; молибдена — 1,5–2,8; алюминия — 2,9–4,8; гафния — 1,7–3,4; кислорода –4,8–18,7.

Проведенные исследования по выбору способа вскрытия анодных шламов показали, что достаточно эффективными способами являются химические способы вскрытия анодных шламов в растворах серной кислоты с добавками пероксида водорода или концентрированной азотной кислоты. При этом степень перехода некоторых металлов в раствор в зависимости от условий вскрытия составляет, %: 69 — ~ 100 рения; 43–90 никеля; 2–4 вольфрама; 64–82 молибдена; 36–90 кобальта.

Из объединенных растворов после анодного вскрытия отходов сплавов и химического вскрытия анодных шламов экстракционным методом извлекали рений. Раствор содержал, г/дм^3: 0,35 рения; 3,93 никеля; 0,73 кобальта; 0,56 хрома; 0,49 алюминия, 0,14 молибдена; 0,02 вольфрама. В качестве экстрагента использовали триалкиламин с керосином и 2-этилгексанолом. Экстракцию рения проводили при О : В = 1 : 5, продолжительности контакта фаз 5 мин, температуре 30 °С. Расслоение фаз происходило быстро без образования взвеси. Содержание рения и примесей в экстракте составило, г/дм^3: 1,48 рения, 0,003 никеля, 0,05 вольфрама, степень извлечения рения в экстракт — 98,17 %. Рэкстракцию рения проводили раствором аммиака (с концентрацией 4 моль/дм^3) при соотношении О : В = 2 : 1. Степень извлечения рения в реэкстракт составила 98,96 %.

В целом можно отметить, что экстракция рения из сернокислого раствора после электрохимического растворения отходов жаропрочных сплавов протекает достаточно хорошо.

Из сернокислого рафината, оставшегося после экстракции рения, концентрированным раствором аммиака осаждали соединения никеля и кобальта. Раствор рафината содержал, г/дм^3: 7,60 никеля; 1,86 кобальта; 1,41

хрома; 0,07 молибдена; 0,48 алюминия; 0,05 железа; 0,12 кремния. После добавления в раствор рафината аммиака до установления значения pH = 8 и отстаивания раствора из него выпал осадок темно-серого цвета. По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой рентгено-аморфную фазу. Химический состав осадка (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), полученного из рафинатов после экстракции рения осаждением аммиаком, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав осадка, полученного из рафината осаждением раствором аммиака

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ni	30,37	Al	2,46	Si	0,12
Co	10,27	Mo	0,16	S	4,73
Cr	7,53	W	0,08	O	41,70

По данным химического анализа фильтрата в осадок из рафината перешли практически полностью никель, кобальт, хром, алюминий, 57 % молибдена и некоторое количество кремния и серы. Полученный осадок является никель-кобальтовым концентратом с повышенным содержанием хрома и алюминия.

С целью замены аммиака для осаждения из раствора рафината гидроксидов никеля, кобальта, хрома и др. использовали растворы гидроксида натрия.

Изучено влияние концентрации гидроксида натрия, значения pH, скорости перемешивания раствора, температуры и продолжительности процесса на осаждение Ni-Co-концентрата. Исходный раствор рафината содержал, г/дм^3: 7,60 никеля; 1,13 кобальта; 0,73 хрома; 0,02 молибдена; 0,83 алюминия; 0,01 вольфрама; 0,13 кремния.

Для осаждения из рафината гидроксидов металлов использовали растворы гидроксида натрия с концентрацией 60, 120, 200, 250, 300, 350, 400 г/дм^3. В каждом опыте в раствор рафината (50 мл) добавляли раствор гидроксида натрия определенной концентрации при температуре 30° С, скорости перемешивания раствора 200 об/мин, продолжительности процесса 1 ч до установления значения pH = 8. По окончании опытов получены осадки массой от 1,28 до 1,40 г темного синего цвета, которые были отфильтрованы. Объем фильтратов составил от 198 до 32 мл, все фильтраты бесцветные. В среднем химический состав полученных осадков (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав осадка, полученного из рафината осаждением раствором NaOH (350 г/дм^3)

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ni	32,59	Mo	0,05
Co	4,63	W	0,02
Cr	3,60	Si	0,10
Al	3,08	S	5,35
O	44,54	Na	5,35

Химический анализ фильтратов показал, что присутствующие в рафинате металлы практически полностью переходят в осадок, который можно считать никель-кобальтовым концентратом.

Изучали влияние значения pH раствора в процессе осаждения на химический состав осадков и фильтратов. В раствор рафината (50 мл) добавляли раствор гидроксида натрия (350 г/дм^3) при температуре 30 °С, скорости перемешивания раствора 200 об/мин, продолжительности процесса 1 ч до установления значения pH = 7 и 8. Получены осадки темно-синего цвета массой 1,16 г (pH = 7) и 1,34 г (pH = 8). После отделения осадков получены фильтраты бледно-зеленого цвета (pH = 7) и бесцветный (pH = 8). Химический состав осадков (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), полученных из рафинатов после экстракции рения осаждением раствором гидроксида натрия, приведен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав осадков, осажденных из рафината раствором NaOH, в зависимости от значений pH

Элемент	Содержание, мас. %		Элемент	Содержание, мас. %	
	pH = 7	pH = 8		pH = 7	pH = 8
Ni	32,77	32,59	W	0,06	–
Co	4,44	4,63	Si	0,09	0,10
Cr	4,65	3,60	S	4,52	5,35
Al	3,87	3,08	O	46,29	44,54
Mo	0,08	0,05	Na	2,39	5,35

Результаты химического анализа фильтратов в зависимости от pH раствора показали, что при pH = 7 в фильтрате остаточное содержание никеля, кобальта, хрома и алюминия на порядок выше, чем в фильтрате при pH = 8. Но при этом содержание натрия в осадке возрастает в 2 раза при переходе от pH = 7 к pH = 8.

Изучено влияние продолжительности процесса на получение Ni-Co-концентрата. Продолжительность процесса изменяли в интервале 0,5, 1,0, 1,5 и 2 ч. В раствор рафината (50 мл) при температуре 30 °С добавляли раствор гидроксида натрия (350 г/дм^3) до установления значения pH = 8 и перемешивали при скорости 200 об/мин при разной продолжительности процесса. Получены осадки темно-синего цвета массой 1,23 г (0,5 ч), 1,34 г (1,0 ч), 1,38 г (1,5 ч) и 1,40 г (2,0 ч). После отделения осадков все фильтраты бесцветные.

Химический состав осадков (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), полученных из рафинатов после экстракции рения осаждением раствором гидроксида натрия, в зависимости от продолжительности процесса осаждения приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав осадков, осажденных из рафината, в зависимости от продолжительности процесса

Элемент	Содержание, мас. %			Элемент	Содержание, мас. %		
	0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч		0,5 ч	1,0 ч	2,0 ч
Ni	32,49	32,59	36,88	W	–	–	–
Co	4,57	4,63	5,12	Si	0,10	0,10	0,10
Cr	3,74	3,60	4,04	S	5,53	5,35	3,68
Al	3,18	3,08	3,27	O	45,29	44,54	45,26
Mo	0,06	0,05	0,07	Na	4,35	5,35	0,90

Результаты анализа осадков Ni-Co-концентрата показывают, что увеличение продолжительности процесса осаждения повышает степень перехода гидроксидов металлов в осадок и снижает содержание в нем натрия.

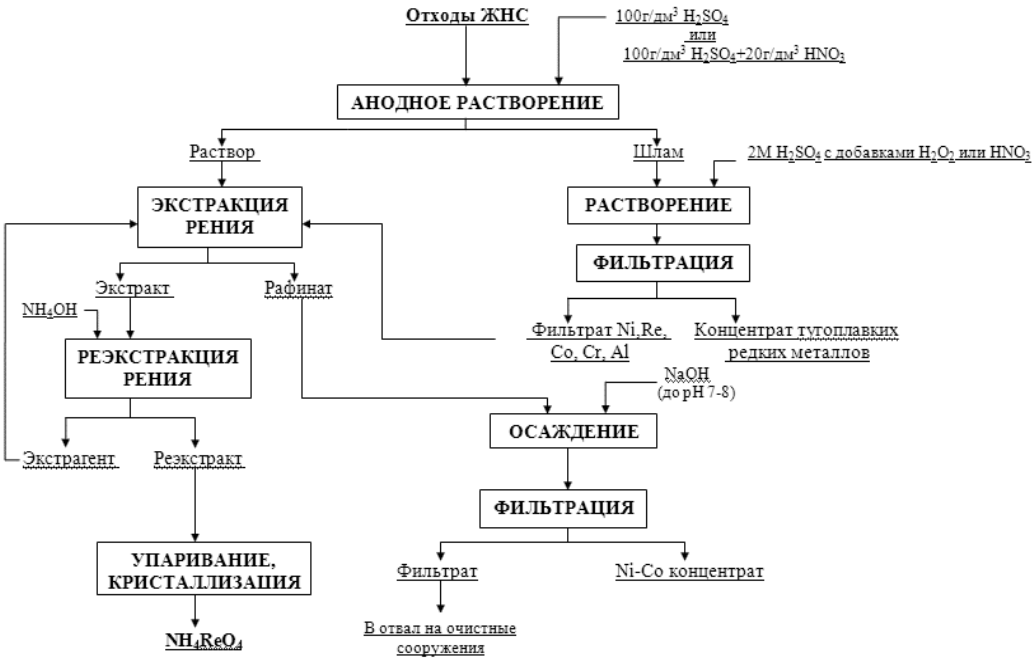
Изучено влияние скорости перемешивания (100, 200 и 400 об/мин) в процессе осаждения Ni-Co-концентрата. Результаты проведенных опытов показали, что особого влияния скорости перемешивания раствора на состав полученных осадков не выявлено.

Изучено влияние температуры в процессе осаждения Ni-Co-концентрата. Температуру процесса изменяли в интервале 20, 30 и 40 °С. В раствор рафината (50 мл) при заданной температуре добавляли раствор гидроксида натрия (350 г/дм^3) при скорости перемешивания раствора 200 об/мин, продолжительности процесса 1 ч до установления значения pH = 8. Получены осадки темно-синего цвета массой 1,26 г (20 °С), 1,34 г (30 °С) и 1,32 г (40 °С). После отделения осадков все фильтраты бесцветные. Химический состав осадков (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), полученных из рафинатов после экстракции рения осаждением раствором гидроксида натрия в указанном интервале температур, практически одинаков. Заметной разницы в остаточных содержаниях металлов в фильтратах в указанном интервале температур не выявлено.

Проведенные исследования показали, что из продуктов электрохимической переработки крупных кусков отходов ЖНС в сернокислых растворах после извлечения из них экстракционным методом рения возможно практически полностью путем осаждения растворами щелочей выделить никель и кобальт в концентрат. В данной работе показана возможность осаждения никель-кобальтового концентрата растворами аммиака и гидроксида натрия. Однако в производственных условиях более экономично использование гидроксида натрия. Кроме того, при осаждении аммиаком могут образовываться некоторые аммиакаты, что нежелательно и может привести к потерям некоторых ценных металлов.

Таким образом, операция осаждения гидроксидом натрия из сернокислого рафината после экстракции рения, содержащего значительные количества никеля, кобальта, хрома, алюминия и некоторых других металлов, никель-кобальтового концентрата входит в принципиальную технологическую схему переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов (рис.), разработанную сотрудниками Института металлургии и обогащения Республики Казахстан [12].

Схема включает анодное растворение крупнокусковых отходов ренийсодержащих ЖНС в сернокислых растворах без или с добавкой азотной кислоты под действием постоянного тока при плотности тока 500–1000 А/м^2 и температуре 25–30 ^{o}С. При этом в раствор может быть переведено до 80–90 % рения. Высокое извлечение в раствор наблюдается для кобальта, хрома, алюминия и немного меньше для никеля. В анодном шламе практически полностью остаются вольфрам и тантал. Оставшиеся в анодном шламе рений, никель и кобальт можно перевести в раствор при химическом вскрытии шлама в сернокислых растворах с добавками пероксида водорода или азотной кислоты. Из объединенных растворов от анодного вскрытия отходов ЖНС и анодных шламов рений извлекается известным экстракционным методом в виде чернового перрената аммония. Из сернокислого рафината после экстракции рения, содержащего значительные количества никеля, кобальта, хрома, алюминия, растворами щелочей можно осадить гидроксиды этих металлов в никель-кобальтовый концентрат с повышенным содержанием алюминия и хрома. Полученный концентрат может быть направлен на дальнейшую переработку с целью извлечения из него цветных металлов. Также никель-кобальтовый концентрат может быть использован для получения некоторых ферросплавов.



Принципиальная технологическая схема переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов [12]

Литература

1. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД / Е. Н. Каблов и др. // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6-16.
2. Пат. 2313589 Рос. Федерация. Способ выделения ценных металлов из суперсплавов / Штоллер В., Ольбрих А., Меезе-Марктшеффель Ю., Мати В. и др.;Х. К. ШТАРК ГМБХ (DE); заявл. 14.11.2001 DE 10155791.4; опубл. 10.08.2004.
3. Парецкий В. М., Бессер А. Д., Гедгагов Э. И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // Цветные металлы. 2008. № 10. С. 17–21.
4. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРАВ-М; Научная мысль, 2014. 95 с.
5. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля / А. М. Петрова и др. // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 39–43.
6. WO 08/000810. Recycling of superalloys with the aid of an alkali metal salt bath / Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Jahn M. et al.; filling 29.06.07; publ. 03.01.08.
7. Петрова А. М., Касиков А. Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 9–13.
8. Пат. 2061079 Рос. Федерация. Способ извлечения оксида рения из отходов / Гель Р. П., Дроботенко Г. А., Колосов В. Н., Нехорошев Н. Е. № 93026945/02; заявл. 14.05.93; опубл. 27.05.96, Бюл. № 5.
9. Пат. 5776329 США. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys / Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M.; publ. 07.07.98.
10. Палант А. А., Левчук О. М., Брюквин В. А. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений // Цветная металлургия. 2007. № 11. С. 11–12.
11. Пат. 2401312 Рос. Федерация. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений / Палант А. А., Брюквин В. А., Левчук О. М., Палант А. В., Левин А. М.; ИМЕТ РАН; заявл. 09.04.2009; опубл. 10.10.2010.
12. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах / Л. Я. Агапова и др. // Цветные металлы. 2017. № 10. С. 69–74.

Сведения об авторах

Агапова Людмила Яковлевна
доктор технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
rm.303.imo@mail.ru
Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич
доктор технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
bagdaulet_k@mail.ru
Абишева Зинеш Садыровна
доктор технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
abisheva_z@mail.ru

Килибаева Салиха Казбагамбетовна
кандидат технических наук,АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
k_salikha@mail.ru
Яхияева Жансая Ералиевна
магистр, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
j_a_n_s_i@mail.ru
Алтенова Аида Нусикеевна
инженер, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
Рузахунова Галия Сулейменовна
кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан
galiya_suleymen@mail.ru

Agapova Lyudmuila Yakovlevna
Dr. Sc. (Engineering), JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
rm.303.imo@mail.ru
Kenzhaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich
Dr. Sc. (Engineering), JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
bagdaulet_k@mail.ru
Abisheva Zinesh Sadyrovna
Dr. Sc. (Engineering), JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
abisheva_z@mail.ru
Kilibayeva Salikha Kazbagambetovna
PhD (Engineering), JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
k_salikha@mail.ru
Yakhiyaeva Zhansaya Eralievna
Master Student, JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
j_a_n_s_i@mail.ru
Altenova Aida Nusikeevna
Engineer, JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
Ruzakhunova Galiya Suleymenovna
PhD (Engineering), JSC "Institute of Metallurgy and Ore Benefication", Almaty, Kazakhstan
galiya_suleymen@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.803-808
УДК 666.974.2:691.27

РАЗРАБОТКА ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ТАЛЬКО-ХЛОРИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

С. В. Бастрыгина[1], Р. В. Конохов[1], А. С. Заверткин[2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Институт геологии ФИЦ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследований талько-хлоритовых сланцев различных месторождений Карелии и продуктов их обжига. Изучены их химический, дифференциально-термический и рентгенографический анализы и проведена сравнительная оценка. На основе заполнителя из термообработанных при разных температурах сланцев подобраны составы и изучены основные свойства жаростойких бетонов. Установлено, что бетоны на основе термообработанных при 1000 ºС сланцев месторождения Калиево-Муренанваара Сегозерской группы удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к жаростойким бетонам, и могут применяться в качестве футеровки тепловых агрегатов с нейтральной средой.

Ключевые слова:

талько-хлоритовые сланцы, жаростойкий бетон, состав, свойства.

DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT CONCRETES ON THE BASIS OF THE TALC-CHLORITE SHALES

S. V. Bastrygina[1], R. V. Konokhov[1], A. S. Zavertkin[2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Institute of Geology of the Federal Research Centre "Karelian Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Petrozavodsk, Russia

Abstract

The results of studies of talc-chlorite shales of various deposits of Karelia and their roasting products are presented. Their chemical, differential-thermal and X-ray analyzes have been studied and a comparative evaluation has been carried out. Based on aggregate from shales heat-treated at different temperatures, the compositions were selected and the main properties of heat-resistant concrete were studied. It has been established that concretes based on the shales of the Kalyevo-Murenanvaara Deposit of the Segozer Group, heat treated at 1000 °C, satisfy the basic requirements for heat-resistant concrete and can be used as a lining for thermal units with a neutral medium.

Keywords:

talcum-chlorite shales, fire-resistant concrete, composition, properties.

Промышленное производство, основанное на использовании тепловых агрегатов, постоянно испытывает дефицит в огнеупорных футеровочных материалах. Одной из причин, обуславливающих подобный дефицит, является низкая эффективность их использования. Также дефициту футеровочных материалов и снижению эффективности производства способствует уменьшение запасов сырья, ухудшение его качества и значительная удаленность сырьевой базы от потребителей. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание созданию технологий изготовления футеровочных материалов из нетрадиционных видов сырья, что позволило бы сократить потребление традиционных видов сырья и материалов, снизить затраты на производство новых.

Благодаря своим уникальным свойствам тальк-хлоритовые сланцы месторождений Республики Карелия являются ценным минеральным сырьем, которое широко применяется в различных отраслях промышленности: для футеровки вращающихся обжиговых печей и катодного устройства алюминиевых электролизеров, керамических материалов и ряда других [1–8]. ООО «Энергоресурс-т» (г. Петрозаводск) использует талькохлорит для изготовления теплоаккумулирующих изделий, а также печей и каминов. При их производстве образуется большое количество отходов фракции менее 40 мм, которые еще не нашли практического применения. Одним из возможных путей утилизации этих отходов является их использование в качестве заполнителя жаростойких бетонов. Указанные бетоны должны удовлетворять требованиям ГОСТ 20910-90 на жаростойкие бетоны и иметь температуру применения не менее 1000 °С. Для использования сланцев в качестве заполнителя бетонов необходимо предварительно изучить их основные физико-химические характеристики, а также продукты их обжига.

Для проведения исследований было отобрано 2 пробы тальковых пород с различных месторождений — одна проба (скв. 7) тальковых руд Центральной залежи Светлоозерского месторождения и одна проба тальк-хлоритовых сланцев (ТХС) месторождения Каллиево-Муренанваара Сегозерской группы.

Главными породообразующими минералами, входящими в состав тальксодержащих пород, являются тальк, хлорит, карбонаты, тремолит. Карбонатные минералы представлены, главным образом, доломитом, кроме того, в незначительном количестве присутствует брейнерит и кальцит. Рудными минералами являются магнетит и ильменит, среднее содержание которых обычно не превышает 3 %.

По химическому составу (табл. 1) проба ТХС отличается от пробы скв. 7 по содержанию оксидов алюминия, кальция, титана, а также потерь при прокаливании, что обусловлено присутствием в пробе ТХС большего количества хлоритов и карбонатов.

Таблица 1

Химический состав проб тальк-хлоритовых сланцев

Проба	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	C	П. п. п.
ТХС	36,23	0,30	6,23	9,91	4,40	0,16	24,60	7,72	0,02	0,01	5,35	9,78
Скв. 7	29,97	0,11	1,23	10,65	5,21	0,10	27,11	2,82	0,007	0,006	4,06	17,52

По данным ДТА в температурном интервале до 1000 ºС происходит дегидратация (эндоэффекты при 590 ºС — проба ТХС; 600 ºС — проба скв. 7) и перекристаллизация хлоритов (экзоэффекты при 840 ºС — проба ТХС, 900 ºС — проба скв. 7), разложение доломитов (эндоэффекты при 770–790 и 850 ºС — проба ТХС; 750–765 и 830 ºС — проба скв. 7), дегидратация талька (эндоэффекты при 890 ºС — проба ТХС; 980 ºС — проба скв. 7).

Рентгенофазовый анализ показал, что структура сланцев различных месторождений имеет некоторые отличительные особенности. У сланцев пробы скв. 7 при температуре выше 900 ºС интенсивность отражений талька уменьшается и появляется новая фаза с межплоскостными расстояниями 3,18 и 2,88 Å, которая идентифицируется как протоэнстатит. С ростом температуры обжига интенсивность отражений протоэнстатита возрастает, что обусловлено как увеличением его содержания в процессе преобразования талька, так и совершенствованием кристаллической структуры новой фазы. Интенсивность линий талька у пробы скв. 7 сохраняется до 1000 ºС, у сланцев пробы ТХС линий талька при температуре 900 ºС не обнаружено, что говорит о завершении процесса дегидратации при более низкой температуре.

С ростом температуры также снижается интенсивность линий хлорита, что обусловлено его дегидратацией и перекристаллизацией с образованием оливина, присутствие которого определяется появлением на

рентгенограммах соответствующих этому минералу дифракционных линий. Обычно оливин образуется при нагревании хлоритов при температурах около 800 °С, но в зависимости от соотношения в хлоритах окислов MgO и FeO образование оливина может сдвигаться в область более высоких температур, что наблюдается на рентгенограмме пробы скв. 7, где идентификационные линии хлорита, как и линии талька, сохраняются до 1000 ºС. На рентгенограмме пробы ТХС при температуре обжига 900 ºС линий хлорита не обнаружено.

С ростом температуры обжига в сланцах незначительно возрастает количество магнетита за счет окисления железа, которое изоморфно замещает кальций и магний в доломитах, а также за счет перехода закисного железа в окисное при нагревании хлорита. Для пробы ТХС, содержащей амфибол, установлено уменьшение его количества с ростом температуры обжига и при температуре 1050 ºС превращение амфибола в пироксен. Эффективная удельная активность сланцев составляет менее 13 Бк/кг, что позволяет использовать их в строительстве без ограничений.

Для получения щебня и песка пробы подвергались дроблению на лабораторной дробилке и фракционированию на классы крупностью 5–10 и менее 5 мм.

При разработке технологии получения жаростойких материалов из сланцев необходимо знать условия их термообработки, а также свойства, приобретаемые породой во время обжига. Предпосылкой проведения этих испытаний послужили результаты исследований свойств талько-хлоритовых сланцев и продуктов их обжига, которые показали, что сланцы, обожженные при температуре 900–1000 ºС, характеризуются высокой прочностью, термостойкостью и обладают хорошими теплозащитными свойствами [8].

Учитывая результаты предыдущих исследователей, обжиг сланцев вели при температурах от 900 до 1050 °С с интервалом в 50 °С. Физико-механические свойства щебня из термообработанных сланцев определяли по ГОСТ 23037-99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия» и по ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ». Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства щебня из обожженных талько-хлоритовых сланцев

Показатель	Температура обжига сланцев, ºС				
	исх.	900	950	1000	1050
Насыпная плотность, кг/см^3	1380 1340	1270 1055	1280 1070	1285 1080	1265 1120
Средняя плотность, г/см^3	2,87 2,84	2,42 2,20	2,43 2,23	2,45 2,24	2,44 2,30
Истинная плотность, г/см^3	2,90 2,88	3,20 2,48	3,18 2,63	3,14 2,99	3,17 3,15
Водопоглощение, %	1,40 4,50	7,10 12,9	8,80 9,10	5,70 11,4	8,60 14,3
Пористость, %	4,05 12,8	17,2 28,4	21,3 20,3	14,0 25,5	21,0 28,3
Содержание пластинчатых и игловатых зерен, %	42,6 37,3	46,7 40,4	51,8 45,7	52,5 46,9	52,7 48,0
Потеря массы после сжатия в цилиндре, %	12,81 13,34	14,57 14,89	13,46 12,57	11,69 13,72	12,62 14,77
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,265 0,259	0,214 0,209	0,184 0,179	0,181 0,180	0,184 0,182

Примечание. В числителе — проба ТХС, в знаменателе — скв. 7.

Полученные данные показывают, что насыпная плотность щебня из природных сланцев составляет 1380 и 1340 кг/м^3 для пробы ТХС и скв. 7 соответственно, что характеризует их как плотные заполнители (максимальная насыпная плотность пористых заполнителей составляет 1200 кг/м^3). Пустотность в уплотненном состоянии, зависящая в основном от формы зерен заполнителей, составляет 52,4 и 53,5 %, что свидетельствует о хорошей уплотняемости щебня. Водопоглощение заполнителей достаточно высокое и составляет 1,4 % у пробы ТХС и 4,5 % у пробы скв. 7, что обусловлено их пористостью. Показатели дробимости сланцев составляют 12,8 % для пробы ТХС и 13,3 % для пробы скв. 7, что соответствует марке щебня по прочности 1000.

В процессе обжига, как видно из табл. 2, вследствие преобразования минералов, плотность и пористость сланцев меняется. Характер изменения плотностных показателей сланцев обоих месторождений от температуры обжига практически одинаков. Однако по значениям насыпной плотности сланцы пробы скв. 7 можно отнести уже не к плотным, а к пористым заполнителям.

С увеличением температуры обжига с 900 до 1050 ºС за счет диссоциации и дегидратации минералов плотность сланцев уменьшается на 15–22 %, а пористость возрастает до 14–28 %. Некоторое сокращение пористости при температуре 1000 ºС для пробы ТХС и 950 ºС для пробы скв. 7 связано, скорее всего, с тем, что

при данном режиме обработки выделившаяся стеклофаза способствует росту объема порового пространства, представленного закрытыми порами.

Пористость термообработанных сланцев влияет также и на их водопоглощение. Наименьшее водопоглощение имеют сланцы, обожженные при 1000 ºС, в случае использования пробы ТХС и 950 ºС — при использовании пробы скв. 7. Изучение динамики процесса изменения водопоглощения от времени показало, что максимальная величина водопоглощения сланцев наблюдается в первые сутки после насыщения их водой.

Природные сланцы обладают в основном невысокой прочностью, что обусловлено степенью их рассланцевания и составом. Обжиг сланцев оказывает существенное влияние на их прочность. Увеличение предела прочности на сжатие при обжиге сланцев выше 800 ºС происходит за счет спекания из-за присутствия стеклофазы. Прочность сланцев как исходных, так и термообработанных оценивалась по показателю дробимости. Как показывают данные, максимальную прочность имеют сланцы, обожженные при 1000 ºС (проба ТХС) и 950 ºС (проба скв. 7), что, возможно, связано с протеканием химических реакций в твердой фазе, сопровождающихся образованием метасиликата магния при перестройке кристаллической решетки талька. При дальнейшем повышении температуры эта тенденция нарушается в результате разложения талька, что способствует увеличению пористости, ослаблению связей и уменьшению прочности. Слоистая структура сланцев оказывает влияние и на показатель лещадности щебня, который незначительно повышается с увеличением температуры обжига.

Исследования по определению теплопроводности исходных и обожженных при разных температурах сланцев пробы ТХС показали, что обжиг фракционированных сланцев приводит к значительному уменьшению значений теплопроводности, по сравнению с нефракционированными, что обусловлено изменением структуры молотых сланцев и увеличением пористости обожженных материалов. Зависимости теплопроводности сланцев фракций 0–5 и 5–10 мм от температуры обжига носят идентичный характер. Сланцы пробы скв. 7, ввиду их меньшей плотности и большей пористости, по сравнению с пробой ТХС имеют и меньшие значения теплопроводности, однако разница в результатах незначительная.

В качестве мелкого заполнителя в жаростойкий бетон использовалась фракция песка размером менее 5 мм как исходных, так и термообработанных при разных температурах сланцев проб ТХС и скв. 7 с модулем крупности 2,7–2,8. Насыпная плотность проб ТХС и скв. 7 до обжига составляла 1310 и 1260 кг/м^3, после обжига — 1200 и 1085 кг/м^3 соответственно. Температура обжига мелкой фракции сланцев не оказывает заметного влияния на изменения насыпной плотности. Разница в значениях не превышает 5 %.

Результаты проведенных исследований показывают, что талько-хлоритовые сланцы по своим физико-химическим характеристикам не уступают традиционному сырью для получения жаростойких бетонов. Они имеют высокую огнестойкость, высокую прочность и низкую теплопроводность после термообработки, не содержат вредных включений и их можно рассматривать как заполнитель в жаростойкие бетоны.

При подборе составов бетона в качестве заполнителя использовался щебень фракции 5–10 мм из талько-хлоритовых сланцев проб ТХС и скв. 7, обожженных при различных температурах, свойства которых приведены в табл. 2. Для бетона контрольного состава использовался необожженный талько-хлоритовый щебень того же зернового состава. Мелким заполнителем служили отсевы дробления сланцев фракции менее 5 мм, обожженные для основного состава, и необожженные — для контрольного. В качестве вяжущего использовался портландцемент Cem II/A–V 42,5 R с расходом 400 кг/м^3. С целью связывания $CaO_{св.}$ в состав бетонной смеси вводили золошлаковую смесь (ЗШС) в количестве 30 % от массы цемента. Разработанные бетоны испытывались на соответствие требованиям ГОСТ 20910-90 «Бетоны жаростойкие. Технические условия». Основными показателями качества бетона являются: средняя плотность, прочность на сжатие, усадка, остаточная прочность, термостойкость, коэффициент теплопроводности, предельно допустимая температура применения. После режимов твердения и сушки образцы термообрабатывали в силитовой печи при различных температурах в течение 4 ч. Основные свойства полученных бетонов приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, для пробы ТХС наибольшие прочностные показатели имеет состав с заполнителем из обожженных при 1000 °С сланцев. Класс бетона по прочности составляет В20. Также этот состав имеет самые высокие значения остаточной прочности (58,6 %) после нагрева до 800 °С по сравнению с исходными необожженными сланцами и сланцами, обожженными при более низких и более высоких температурах. Эти данные согласуются с результатами испытаний щебня, приведенными в табл. 2, согласно которым щебень из сланцев, обожженных при 1000 ºС, имеет наибольшую прочность, что обусловлено протеканием химических реакций в твердой фазе. Прочностные характеристики бетона со сланцами пробы скв. 7 показывают, что наибольшие значения прочности при сжатии и остаточной прочности имеют образцы, обожженные при 1050 ºС. Несмотря на то что проектная прочность образцов со сланцами скв. 7 значительно выше прочности бетона на ТХС, остаточную прочность они имеют меньшую. Максимальное значение составляет 42 % при температуре обжига сланцев 1050 ºС.

Усадка разработанных бетонов зависит как от вида используемых сланцев, так и температуры их обжига. Для бетона со сланцами пробы ТХС минимальные значения усадки имеет состав с обожженными при 1000 ºС сланцами, которые составляют 0,3 %, при 1050 ºС — 0,6 %. У остальных составов прослеживается аналогичная зависимость. Наименьшие значения усадки отмечаются у составов бетона, обожженных при 1000 ºС. При дальнейшем повышении температуры усадка увеличивается. При использовании в качестве заполнителя сланцев пробы скв. 7 повышение значений усадки на всех составах наблюдается вплоть до 1000 ºС, затем происходит ее

снижение. Минимальные значения усадки имеет состав со сланцами, обожженными при 1050 ºС. Усадка бетонов на исходных и термообработанных при 950 ºС сланцах при температуре обжига бетона свыше 900 ºС превышает значения, допускаемые ГОСТом (не более 1 %).

Таблица 3

Основные свойства жаростойких бетонов на основе термообработанных сланцев

Свойства бетона	Температура обжига сланцев, ºС							
	ТХС				скв. 7			
	исх.	950	1000	1050	исх.	950	1000	1050
Плотность бетона, кг/м^3								
после ТВО	2310	2180	2160	2160	2325	2110	2140	2170
в сухом состоянии	2220	2010	2060	1960	2155	1910	1920	1940
Прочность на сжатие, МПа								
после ТВО	20,3	16,4	19,9	17,4	24,9	22,0	28,9	31,0
после 28 сут	26,1	24,4	28,9	25,6	31,5	29,3	35,7	38,4
Остаточная прочность, % при 800 ºС	43,0	44,7	58,6	45,9	31,8	35,7	37,3	41,9
Усадка, %								
при 800 ºС	0,4	0,6	0,4	0,8	0,4	0,6	0,2	0,4
при 900 ºС	0,6	0,8	0,5	0,9	1,2	1,0	0,6	0,4
при 950 ºС	1,0	0,9	0,5	1,0	1,4	1,2	0,6	0,6
при 1000 ºС	0,8	0,8	0,3	0,9	2,0	1,7	1,2	1,0
при 1050 ºС	1,0	1,2	0,6	1,2	1,8	1,6	1,0	0,6
Термостойкость, циклы	5	7	8	7	6	7	7	8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,617	0,420	0,300	0,383	0,650	0,365	0,387	0,395

Результаты исследований по определению теплопроводности бетонов показали, что наименьший коэффициент теплопроводности имеют составы с заполнителем из обожженных при 1000 °С сланцев пробы ТХС и при 950 ºС сланцев пробы скв. 7, т. е. использование обожженных сланцев позволило снизить коэффициент теплопроводности бетона в 2 раза по сравнению с необожженным составом. Эти результаты согласуются с данными по теплопроводности исходных и обожженных сланцев, имеющих аналогичные зависимости, и обусловлены закрытой пористостью заполнителя.

По предельно допустимой температуре применения состав с ТХС соответствует классу И10, состав со сланцами скв. 7 — классу И10–И11.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что бетоны с заполнителем из сланцев пробы ТХС удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к жаростойким бетонам. Они имеют остаточную прочность не ниже 30 %, усадку не более 1 %, предельно допустимую температуру применения 1000 ºС и низкий коэффициент теплопроводности. Наилучшие характеристики имеет бетон с обожженным при 1000 ºС заполнителем. Учитывая полученные результаты, согласно требованиям [9] разработанные бетоны на этих сланцах могут найти применение в качестве футеровки тепловых агрегатов с нейтральной средой. Бетоны с термообработанными сланцами пробы скв. 7 имеют достаточно низкие значения остаточной прочности и высокие — усадочных деформаций после нагревания, рекомендовать их для получения жаростойких бетонов на данном этапе работы не целесообразно.

Литература

1. Соколов В. И., Рылеев А. В. Талько-хлоритовые сланцы для футеровки вращающихся печей // Огнеупоры. 1989. № 11. С. 35–36.
2. Соколов В. И., Славин В. В., Зуев Н. М. Исследование талько-хлоритовых сланцев для футеровки алюминиевых электролизеров // Цветные металлы. 1993. № 5. С. 33–35.
3. Талько-хлоритовый сланец как перспективный материал для футеровки алюминиевого электролизера / В. В. Славин и др. // Цветные металлы. 1988. № 11. С.. 56–57.
4. Соколов В. И., Славин В. В., Зуев Н. М. Талько-хлоритовые сланцы и шунгиты в качестве новых футеровочных материалов // Цветные металлы. 1995. № 2. С.. 31–34.
5. Соколов В. И. Свойства керамических материалов с наполнителем из талько-хлоритовых сланцев // Цветные металлы. 1995. № 7. С.. 18–19.
6. Талько-хлоритовые сланцы как сырье для получения керамической плитки / В. П. Ильина и др. // Материалы 2-й международной научной конференции «Использование природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2005. С. 80–82.

7. Ильина В. П., Заверткин А. С., Анисимов А. М. Разработка технологии получения новых теплоизоляционных материалов для стационарных теплоаккумуляторов СТЭ типа «Печь» // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7–8. С. 81–86.
8. Соколов В. И. Талько-хлоритовые сланцы Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1995. 128 с.
9. Технология изготовления жаростойких бетонов. Справочное пособие к СНиП 3.09.01-85 и СНиП 3.03.01-87. М.: Стройиздат, 1991. С. .87.

Сведения об авторах

Бастрыгина Светлана Валентиновна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
bastr_sv@chemy.kolasc.net.ru
Конохов Рудольф Валерьевич
инженер-технолог 2 категории, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Заверткин Александр Сергеевич
кандидат технических наук, Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия
zavertkin@igkrc.ru

Bastrigina Svetlana Valentinovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
bastr_sv@chemy.kolasc.net.ru
Konokhov Rudolf Valerevich
Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Zavertkin Aleksandr Sergeevich
PhD (Engineering), Institute of Geology of the Federal Research Centre "Karelian Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Petrozavodsk, Russia
zavertkin@igkrc.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.808-814
УДК 666.762.34

ОГНЕУПОРЫ ИЗ ФОРСТЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА КОВДОРСКОГО ГОРНООБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассматривается возможность получения термостойких форстеритоуглеродистых огнеупоров из сырья Ковдорского ГОКа. Оценена степень влияния химического и гранулометрического состава на свойства получаемых огнеупоров, рассматриваются особенности технологии.

Ключевые слова:

форстеритовый концентрат, антиоксидант, термостойкий форстеритоуглеродистый огнеупор.

REFRACTORIES FROM THE FORESTERITE CONCENTRATE OF KOVDORSKY MINING AND PROCESSING FACTORY

O. A. Belogurova, M. A. Savarina, T. V. Sharai

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have considered the production of heat-resistant forsterite-carbonaceous materials from the Kovdorsky Mining and Processing Factory raw materials. The effect of the chemical and granulometric compositions of the raw materials (concentrate, briquette and additives) on the properties of forsterite

refractories, has been assessed. The features of the technology of refractory materials based on forsterite concentrate, have been considered.

Keywords:

forsterite concentrate, antioxidant, heat-resistant forsterite-carbonaceous refractory.

Необходимость существенного расширения производства и применения форстеритовых огнеупоров обусловлена большими запасами магнезиальносиликатного сырья, низкой его стоимостью, высокой температурой плавления форстерита (1890 ºС), шлако- и металлоустойчивостью. Широкое использование этих огнеупоров в промышленности сдерживает их низкая термостойкость.

Цель работы — исследование форстеритового концентрата, полученного из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, для изготовления огнеупоров.

Задачи: оценить степень влияния химического и гранулометрического составов исходных материалов (концентрата, брикета и добавок) на свойства форстеритовых огнеупоров; получить термостойкий форстеритоуглеродистый материал и оценить влияние вида антиоксиданта на технические характеристики огнеупора; выявить особенности технологии огнеупорных материалов на основе форстеритового концентрата.

Обычно в магнезиальносиликатном сырье ограничивают содержание оксидов железа, алюминия и кальция. Допустимым содержанием для качественного сырья считают не более 6 % ($FeO + Fe_2O_3$), оксида алюминия не более 2–3 %, оксида кальция не более 1,5–2 %.

Химический анализ исходного форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства по главным оксидам, мас. %: MgO — 42,0; SiO_2 — 30,6; FeO — 5,30; Fe_2O_3 — 5,91, CaO — 2,40; п. п. п. — 0,11. В подчиненных количествах в структуру могут входить катионы Al^{3+}, Mn^{2+}. Важным показателем является потеря при прокаливании, указывающая на наличие как гидратов, так и карбонатов в сырье. Поведение магнезиальносиликатного сырья при обжиге зависит от степени его чистоты.

Размеры зерен форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства находятся в узком диапазоне значений, а именно 0,2–0 мм. В форстерите из апатито-форстерито-магнетитовых пород Ковдорского массива от 3 до 8% фаялитового компонента [1].

На рентгенограммах сырого, обожженного при 1450 °С и подшихтованного боем магнезиальных изделий форстеритового концентрата после термообработки практически все линии принадлежат форстериту. Изменения касаются области, связанной с аморфизацией вещества. Если форстеритовый концентрат обжигать без добавления боя магнезитовых изделий, то площадь этой области увеличивается, вероятно, это связано с плавлением примесных компонентов и появлением стеклофазы. Кроме того, при спектральном анализе обнаружены: бронзит, гиперстен, диопсид, пироп.

Бронзит, гиперстен, ферросилит относятся к ортопироксенам с общей формулой $(Mg, Fe)_2 Si_2O_6$, представляют собой непрерывный изоморфный ряд энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — ферросилит $Fe_2Si_2O_6$. Бронзит и гиперстен содержат от 12 до 50 молекулярных % ферросилита. Пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. Химический теоретический состав: MgO — 30,01, Al_2O_3 — 25,29, SiO_2 — 44,70. Наибольшее содержание MgO в природных пиропах — 21,24 %; обычно Mg в большей или меньшей степени замещен Fe^{2+} и Mn, Al замещен Fe^{3+} и Cr. Диопсид $CaMgSi_2O_6$. Содержание CaO составляет 25,9 %, MgO — 18,5 %; SiO_2 — 55,6 %.

При нагревании до 600–900 ºС из твердого раствора форстерита и фаялита выделяется форстерит, метасиликат магния и оксид железа.

Форстерит при взаимодействии с оксидом железа образует магнезиоферрит и метасиликат магния (1200 ºС) : $Mg_2 SiO_4 + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4 + MgSiO_3$.

Добавление в шихту оксида магния в том или ином виде приводит к тому, что неогнеупорные энстатит (1557 ºС) и оксид железа при наличии его в свободном состоянии переходят в форстерит (1890 ºС) и магнезиоферрит (1750 ºС): $MgSiO_3 + MgO = Mg_2SiO_4$; $Fe_2O_3 + MgO = MgFe_2O_4$.

Некоторый избыток оксида магния в системе MgO —F e_2O_3 — FeO — CaO — Al_2O_3 — SiO_2 обеспечивает переход в область форстерит — периклаз — магнезиоферрит. В ней существует тройная эвтектика с температурой плавления 1680 ºС. Для среднего содержания оксида железа в сырье содержание жидкой фазы при температуре эвтектики составит 22 %, а температура, при которой содержание жидкой фазы превысит 35 % — 1760ºС. Максимально допустимое значение содержания оксида железа, при котором критическое количество жидкой фазы образуется уже при температуре эвтектики, около 18 %, что выше верхнего предела содержания этого компонента в пробах форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства.

Бронзит и гиперстен при термообработке перейдут в форстерит и магнезиоферрит.

В системе диопсид — форстерит существует низкотемпературная эвтектика, отвечающая составу 87,5 % форстерита и 12,5 % диопсида, температура 1389 °С (без учета влияния других примесей). После корректировки сырья оксидом магния, например, боем магнезитовых изделий, он взаимодействует с диопсидом $CaMgSi_2O_6$ и образуются монтичеллит и энстатит: $CaMgSi_2O_6 + MgO = CaMgSiO_4 + MgSiO_3$.

При низких температурах форстерит и монтичеллит имеют ограниченную серию твердых растворов, которая с повышением температуры возрастает и достигает максимума при 1500 °С. При этой температуре в составе форстерита может содержаться до 30 % монтичеллитовой молекулы, т. е. больше, чем максимально возможно (7,2 %) в откорректированном оксидом магния сырье. Для такого состава появление жидкой фазы происходит при температуре выше 1700 °С.

Оксид алюминия реагирует с форстеритом с образованием шпинели, которая, образуя твердые растворы с магнезиоферритом, понижает температуру эксплуатации изделий: $2Al_2O_3 + Mg_2SiO_4 = 2MgAl_2O_4 + SiO_2$.

Для более равномерного распределения примесей в форстеритовом концентрате из отходов обогатительного производства и гомогенизации смеси с целью уменьшения объемных изменений при обжиге изделий применяют брикетную технологию с получением полуфабриката — спекшегося синтетического наполнителя (шамота). Технологическая схема получения брикета: шихта определенного состава из форстеритового концентрата фракции 0,2–0 мм и боя магнезитовых изделий фракции 3–0,2 мм перемешивается, вводится связка (поливиниловый спирт), прессуется под давлением 50–70 МПа, высушивается в естественных условиях в течение суток. Затем обжигается при температуре 1300, 1400, 1450 ºС. Полученный брикет дробят с получением фракций 3–0 мм, часть подвергают помолу в виброистирателе «ИВ 1», для получения фракции менее 0,063 мм. При получении брикета из форстеритового концентрата определяли влияние состава шихты и температуры обжига на его свойства. В наших работах [2, 3] было показано, что тонкое измельчение силикатной составляющей более интенсивно влияет на процесс спекания брикета, чем подобный помол магнезитового боя.

На рисунке 1 показана зависимость основных свойств брикета от состава шихты.

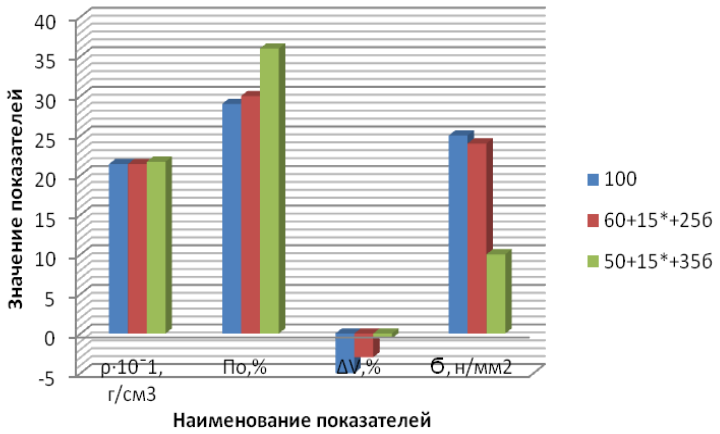


Рис. 1. Сравнительная гистограмма свойств брикета из форстеритового концентрата, обожженного при 1400 ºС. В легенде состав шихты из сырого форстеритового концентрата с добавлением вибромолотой фракции (*) и боя магнезитовых изделий (*б*), мас. %: ρ — плотность; По — пористость; ΔV — изменение объема; Б — прочность

Отметим, что образцы при полном отсутствии добавки оксида магния (бой магнезитовых изделий) в шихте достаточно сильно уменьшаются в объеме, особенно после введения тонкой фракции форстеритового концентрата, имеют повышенную плотность и прочность (температура обжига 1450 °С). Это может быть связано с увеличением количества жидкой фазы при обжиге. Введение оксида магния уменьшает прочность и плотность, стабилизирует изменение объема образца. При обжиге 1400 ºС брикет из чистого форстеритового концентрата становится менее плотным и прочным. Увеличение количества боя магнезитовых изделий сильнее сказывается на уменьшении прочности и увеличении пористости, кроме того, удаление фракции 0,2–0 мм ведет к росту плотности и прочности. При обжиге 1300 °С усадочные явления уменьшаются, судя по показателю изменения объема, показатели пористости и водопоглощения увеличиваются. Образцы становятся менее прочными.

Углерод обладает высокой температурой плавления и теплопроводностью, низким температурным коэффициентом линейного расширения, пластичностью, несмачиваемостью металлическим расплавом. Добавка углерода увеличивает теплопроводность и создает пластичную матрицу вокруг зерен форстерита, позволяя ему деформироваться под воздействием меняющихся температур, не разрушая окружающий материал. Он способен противодействовать проникающему в огнеупор шлаку, снижает объем пор, уменьшает угол смачивания, восстанавливает оксиды железа до металла. Введение углерода позволяет увеличить термостойкость.

Углеродизация огнеупоров — два взаимосвязанных процесса: введение углерода в изделие и предотвращение его выхода в процессе эксплуатации. В форстеритовый огнеупор углерод можно ввести в твердом (бой электродов, кокс, пек, отходы графитации и др.), жидком (лигносульфонат, смола, битум, этиленгликоль и др.), газообразном (обжиг огнеупоров в восстановительной среде) состоянии. Выгорание углерода является основным недостатком огнеупоров этого вида: $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $2C + O_2 \rightarrow 2CO$; $C + CO_2 \rightarrow 2CO$; $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$. В результате образуется тонкий обезуглероженный слой, который разупрочняется и осыпается под действием тепловых нагрузок. Окисление углерода происходит не только из-за кислорода среды и углекислого газа, но и за счет легко восстанавливаемых оксидов переходных металлов (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4). При высоких температурах окисление происходит вследствие окислительно-восстановительных реакций с огнеупорными оксидами.

Интенсивное окисление углерода, имеющее решающее влияние на износ подобных огнеупоров, можно преодолеть, используя в составе шихты антиоксидант, окисляющийся легче, чем углерод, например, металлические порошки алюминия, кремния, титана, циркония, железа, карбида кремния или их композиции.

Углерод в составы шихты для получения форстеритоуглеродистого огнеупора был введен в виде вибромолотого боя электродов и жидкого лигносульфоната (ЛСТ). Особое внимание следует обратить на перемешивание шихты. Разная плотность огнеупорного заполнителя и графита вызывает так называемое всплывание последнего. Пластичность графита уменьшает внутреннее трение частиц шихты, что способствует получению сырца хорошего качества. Хотя возможен некоторый рост пористости из-за его упругой деформации. Частично эти проблемы могут быть решены путем организации вылеживания массы для равномерного распределения связующего. Хранение массы не должно превышать 6 ч [4].

Обжиг форстеритоуглеродистых материалов реализуют в восстановительной среде, в данном случае в засыпке из коксика при 1450 °С.

При работе с оливиновым сырьем было отмечено, что с повышением содержания углерода в шихте необходимо увеличивать количество антиоксиданта [5]. Если в композицию введено 10 мас. % С, необходимо 7 мас. % алюминиевой пудры. При введении большего количества показатель термостойкости падает. При использовании 20–30 мас. % углерода количество алюминиевой пудры возрастает до 15 мас. %. Самая высокая термостойкость была получена в серии образцов, содержание углерода в которых было 25 %.

Для получения огнеупорных материалов брикет дробили до фракций 3–0 мм. В некоторые составы вводили брикет после помола в виброистирателе «ИВ 1». Из боя магнезитового кирпича отсеивали фракцию менее 0,2 мм. Углеродистый компонент — бой графитовых стержней. Антиоксиданты — алюминиевая пудра ПАП-1 или отход производства ферросилиция. Свойства образцов приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Состав шихты и свойства форстеритоуглеродистых огнеупоров на основе брикета из концентрата (обжиг 1400 °С)

Шихта	Состав шихты, мас. %						Физико-технические свойства					
	ФК 0,2–0 мм	ФК < 0,063 мм	Бой 3–0 мм	Бой 3–0,2 мм	ФБ 3–0 мм	ФБ < 0,063 мм	ρ, кг/м^3	*W*, %	По, %	Т	Б, н/мм^2	Δ*V*, %
25 % углерода, антиоксидант — алюминиевая пудра (15 %)												
1			10		50 (№ 1)		1929	15	30	14	21	+6,6
2				15	45 (№ 1)		1912	14	27	17	18	+4,7
3				20	40 (№ 1)		1875	18	34	28	17	+5,6
4				20	30 (№ 1)	10 (№ 1)	1973	15	30	31	15	+5,9
5					60 (№ 8)		1815	20	37	6	13	+6,1
6				10	50 (№ 8)		1901	18	34,5	9	15	+9,5
7				10	40 (№ 8)	10 (№ 8)	2052	11	23	23	31	+5,2
8	15			10	35 (№ 8)		1961	16	31	20	23	+5,6
9				10	50 (№ 8.1)		1872	18	34	33	19	+5,7
10				10	40 (№ 8.1)	10 (№ 8.1)	1955	13	25	33	19	+3,2
11	35	10	15				1889	16	30	6	8	+3,6
25 % углерода, антиоксидант — отход производства ферросилиция (15 %)												
12				10	40 (№ 1)	10 (№ 1)	2069	12	26	13	33	+1,3
13				15	35 (№ 1)	10 (№ 1)	2097	12	25	13	27	+1,7
14				20	30 (№ 1)	10 (№ 1)	2023	14	28	23	22	-0,5
15				20	25 (№ 1)	15 (№ 1)	1992	15	30	26	21	+0,25
16				10	40 (№ 8)	10 (№ 8)	2030	14	28	17	15	+0,26
17				15	35 (№ 8)	10 (№ 8)	2025	14	28	14	18	+0,26
18	15			10	35 (№ 8)		2080	12	25	8	23	+0,8
19				10	50 (№ 8.1)		2039	13	27	11	18	0
20				10	40 (№ 8.1)	10 (№ 8.1)	1999	14	28	10	19	0
21	35	10	15				2035	12,6	25	6–8	40	+0,7

Для образцов на основе брикета 1 (100 % форстеритовый концентрат), обожженного при 1400 °С, отмечено, что с увеличением содержания в шихте боя магнезитовых изделий без введения фракции менее 0,063 мм форстеритового брикета показатель термостойкости возрастает, показатель плотности и прочности падает. Плотность увеличилась при введении в шихту тонкой фракции брикета.

В состав шихты из брикета № 8 (60 % фр. 0,2–0 мм и 15 % фр. < 0,063 мм форстеритового концентрата и 25 % боя фр. 3–0,2 мм), обожженного при 1400 °С, дополнительно вводили 10 % боя магнезитовых изделий и

сырой форстеритовый концентрат. При возрастании количества боя магнезитовых изделий и введении фракции брикета менее 0,063 мм существенно увеличиваются показатели термостойкости, прочности и плотности, а при использовании сырого форстеритового концентрата в составе шихты эти показатели ухудшаются.

Таблица 2

Состав шихты и свойства форстеритоуглеродистых огнеупоров на основе брикета из концентрата (обжиг 1300 °С)

Брикет	Состав шихты, мас. %			Свойства образцов					
	ФБ 3–0,2 мм	в/п ФБ < 0,063 мм	Бой 3–0,2 мм	$\rho_{каж.}$, кг/м^3	*W*, %	По, %	Т	σ, н/мм^2	Δ*V*, %
25 мас. % графит + 15 мас. % Al пудра									
1	30	10	20	1914	18	34	20	15	+4,4
8	40	10	10	1932	17	33	17	11	+5,5
8.1	40	10	10	1960	17	33	13	13	+4,1

Брикет № 8.1 (50 % фр. 0,2–0 мм и 15 % фр. < 0,063 мм форстеритового концентрата и 35 % боя фр. 3–0,2 мм), обожженный при 1400 °С, использован в составе шихты фракции 3–0 мм и с добавлением вибромолотой составляющей (10 мас. %). Количество боя магнезитовых изделий в обоих случаях — 10 мас. %. Плотность образцов увеличивается при введении фракции 0,063 мм, пористость уменьшается, прочность практически неизменна, термостойкость для обоих составов — 33 теплосмены. Это максимальный результат, достигнутый в исследовании форстеритоуглеродистых огнеупоров из форстеритового концентрата.

Условные обозначения в таблицах: ФК — форстеритовый концентрат; ФБ — форстеритовый брикет, № состава которого указан в скобках; в/п — вибропомол; бой — фракция 3–0 и 3–0,2 мм магнезитовых изделий соответственно; ρ — плотность, кг/м^3; *W* — водопоглощение; По — пористость; Т — термостойкость, теплосмен (1300° — вода); Б — прочность; Δ*V* — изменение объема: (-) — усадка образца; (+) — рост образца.

На основании данных таблиц 1 и 2 построены графические зависимости для свойств (рис. 2–4). Для форстеритоуглеродистых образцов на основе брикета разного состава показатели плотности и изменения объема практически неизменны, открытой пористости и водопоглощения уменьшаются, термостойкости и прочности увеличиваются с повышением температуры обжига. Анализ данных показывает, что в форстеритовый концентрат необходимо вводить до 35 % боя магнезитовых изделий. Установлено, что состав шихты, а именно: количество фракции брикета из форстеритового концентрата менее 0,063 мм и фракции 3–0,2 мм боя магнезитовых изделий влияют достаточно эффективно на все физико-технические свойства (таблицы 1, 2, рис. 2–4). Максимальный показатель термостойкости был получен для форстеритоуглеродистых образцов из шихты, содержащей брикет на основе форстеритового концентрата, с введением его тонкомолотой составляющей и 35 мас. % боя магнезитовых изделий.

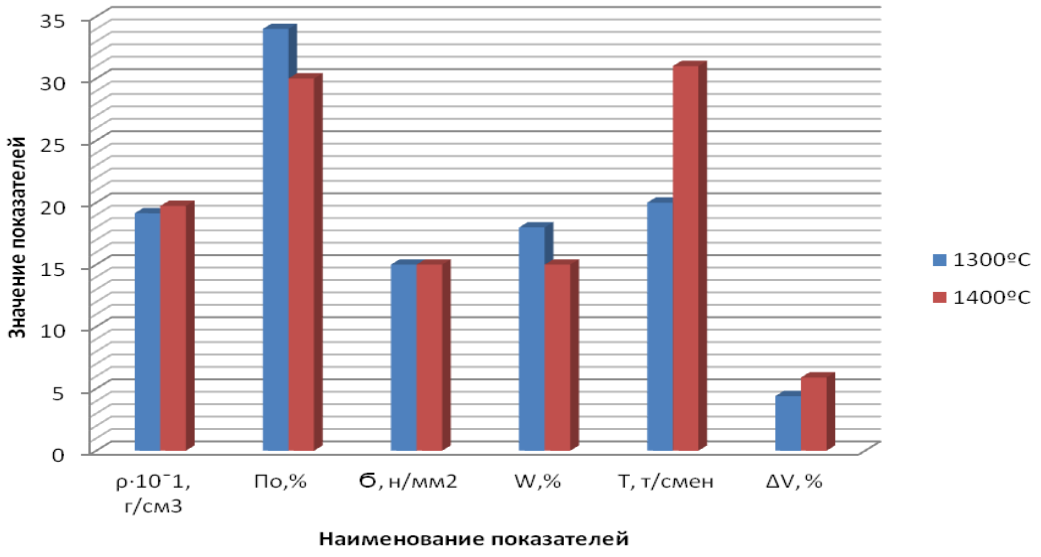


Рис. 2. Свойства форстеритоуглеродистых образцов на основе брикета № 1 после термообработки при 1300 и 1400 ºС

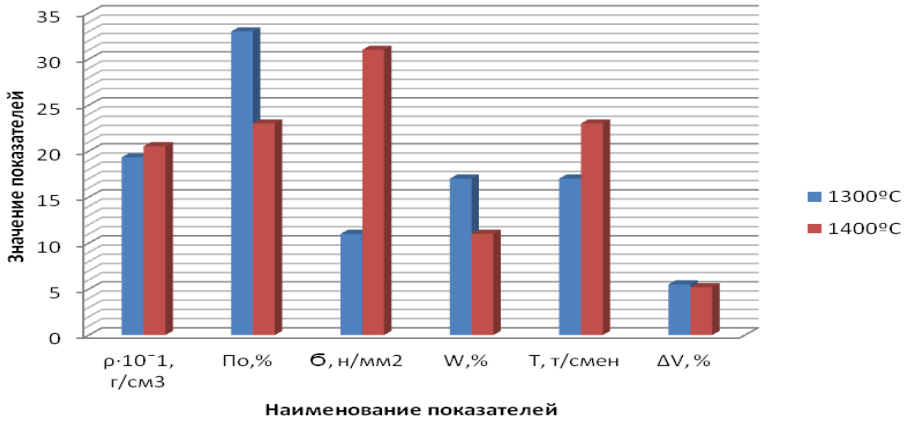


Рис. 3. Свойства форстеритоуглеродистых образцов
на основе брикета № 8 после термообработки при 1300 и 1400 ºС

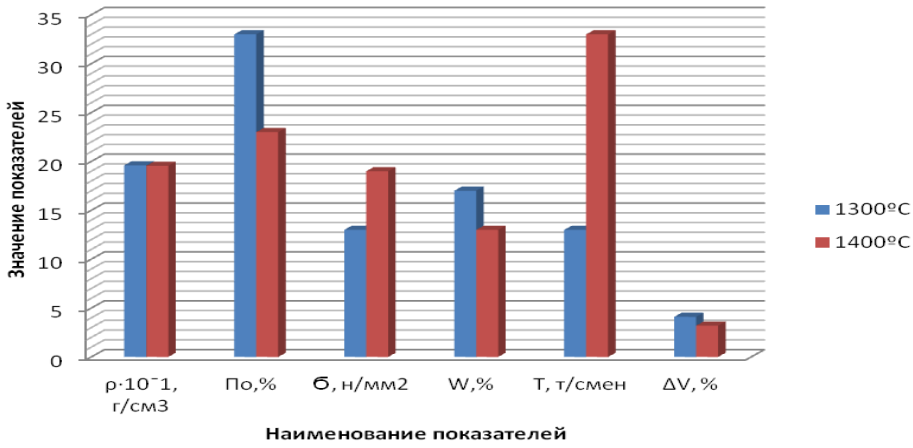


Рис. 4. Свойства форстеритоуглеродистых образцов
на основе брикета № 8.1 после термообработки при 1300 и 1400 ºС

Литература

1. Римская-Корсакова О. М., Краснова Н. И. Геология месторождений Ковдорского массива. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. 146 с.
2. Гришин Н. Н., Белогурова О. А. Разработка термостойкого форстеритового огнеупора на основании модели влияния теплопроводности на термическое разрушение футеровок // Новые огнеупоры. 2006. № 5. С. 32–35.
3. Белогурова О. А., Ракитина Е. Ю., Гришин Н. Н. Форстеритошпинельные огнеупоры из отходов первичной переработки хромитовых руд // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 8. С. 19–26.
4. Освоение и внедрение технологии производства периклазоуглеродистых огнеупоров / В. Н. Кунгурцев и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 1. С. 21.
5. Гришин, Н. Н., Белогурова О. А. Влияние структурирующих добавок на термостойкость форстеритовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 9. С. 3–8.

Сведения об авторах

Белогурова Ольга Александровна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
belog_oa@chemy.kolasc.net.ru
Саварина Марина Анатольевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Шарай Татьяна Валентиновна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Belogurova Olga Aleksandrovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
belog_oa@chemy.kolasc.net.ru
Savarina Marina Anatol'evna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Sharai Tatyana Valentinovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.814-818
УДК 620.91 : 666.74 : 552.086

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА И ЗОЛООТХОДОВ ОТ ЕГО СЖИГАНИЯ

Т. П. Белогурова[1], Ю. Н. Нерадовский[2], И. А. Миханошина[1]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Геологический институт ФИЦ Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассмотрены вопросы высокоэнергетического воздействия на уголь при его помоле на шаровой барабанной мельнице и последующего доизмельчения с помощью дезинтегратора или проведения кавитационной обработки водоугольной суспензии. Показано, что и дезинтеграция, и кавитационная обработка являются эффективными средствами управления характеристиками топлив. С помощью методов рудной микроскопии установлено, что более интенсивные процессы горения с образованием легкой сферообразной золы идут в пробах углей, подвергнутых кавитационной обработке.

Ключевые слова:

уголь, антрацит, измельчение, дезинтегратор, кавитация, золоотходы от сжигания водоугольного топлива.

INFLUENCE OF HIGH-ENERGY IMPACT ON PROPERTIES OF COAL FUEL AND ASH WASTE OF ITS BURNING

T. P. Belogurova[1], Y. N. Neradovsky[2], I. A. Mikhanoshina[1]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Geological Institute of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The article deals with the problems of high-energy impact on the coal during the milling of the coal in ball drum mills and the subsequent regrinding in disintegrators or the cavitation treatment of the coal-water slurries. It has been shown that both the disintegration and the cavitation treatment are efficient methods for controlling the fuel characteristics. Microscopic studies have revealed that combustion yielding light spherical ash is the most intensive in the coal samples preliminarily subjected to cavitational treatment.

Keywords:

coal, anthracite, grinding, disintegrator, cavitatie, ash waste of burnt coal-water fuel.

В настоящее время в угольной энергетике наиболее распространенным является способ сжигания углей в виде пылеугольного топлива (ПУТ). Альтернативным способом, позволяющим снизить отрицательное воздействие продуктов сгорания на окружающую среду, является способ сжигания угля в виде водоугольной суспензии (ВУС) [1]. В связи с этим все более приоритетными и востребованными становятся технологии микропомола, связанные с высокодисперсным измельчением углей [2]. Кроме того, при сжигании угля в виде ПУТ и ВУС образуются тонкодисперсные золоотходы, утилизация которых также является актуальной проблемой, требующей быстрого решения.

В работе рассмотрены вопросы высокоэнергетического воздействия на уголь в процессе приготовления ПУТ и ВУС путем помола на шаровой барабанной мельнице и последующего доизмельчения на дезинтеграторе (ПУТ) или на гравитационном генераторе кавитации (ВУС). Исследования выполнялись на образцах водоугольного топлива (ВУТ), приготовленного из антрацита АО «Сибирский антрацит» и бурого угля Беловского разреза (Кузбасс). Для проведения исследований пробы при различных способах обработки были подготовлены на экспериментальном стенде в Институте теплофизики СО РАН, с которым Институт химии ФИЦ КНЦ РАН проводит совместные исследования в рамках договора о сотрудничестве. Дезинтегратор, используемый в эксперименте, описан в работе [2]. Кавитационная обработка ВУС производилась на гидродинамическом генераторе кавитации роторного типа, разработчиками которого являются сотрудники ИТ СО РАН [3]. Наряду с изучением влияния способов помола на свойства угля, проводился сравнительный анализ золоотходов от сжигания ВУТ, приготовленного из двух видов угля по различным технологиям подготовки.

При исследованиях исходного ВУТ пробы по виду угля и способу его подготовки были промаркированы следующим образом: А и У — антрацит и уголь Беловского разреза, измельченные на шаровой барабанной мельнице; АД и УД — антрацит и беловский уголь с доизмельчением на дезинтеграторе; АК и УК — антрацит и беловский уголь с доизмельчением на генераторе кавитации.

Для исследования неорганической минеральной части угля и золоотходов применялись методы минералогического, физико-химического, электронно-зондового, рентгенометрического и электронно-микроскопического анализа. В данной работе представлены результаты изучения проб угля и золоотходов методами рудной микроскопии, позволяющими исследовать механизм формирования тонких частиц как при подготовке топлива, так и оценке качества его сгорания. К ним относятся оптические методы исследования в отраженном поляризованном свете, широко применяемые для анализа минерального сырья [4]. Данные минералогические исследования обладают рядом преимуществ перед «слепыми» методами. Во-первых, они позволяют диагностировать все минеральные фазы, как неорганические, так и органические, с высоким разрешением, во-вторых, изучать морфологию частиц и минеральных агрегатов, в-третьих, систематизировать минеральные органические минеральные фазы по степени углефикации и т. д. Исследования выполнялись на микроскопах отраженного света «ПОЛАМ Р–312» (ЛОМО), “Ultrapho–3” (Opton) и др. с увеличением до 1500, разрешением до 0,2 мкм. Диагностика минералов основывалась на применении оптических и других физических свойств, а также сопоставлении с эталонными минералами [5, 6].

На рисунке 1 представлены основные минеральные фазы проб ВУТ из антрацита и угля Беловского разреза при различных видах обработки.

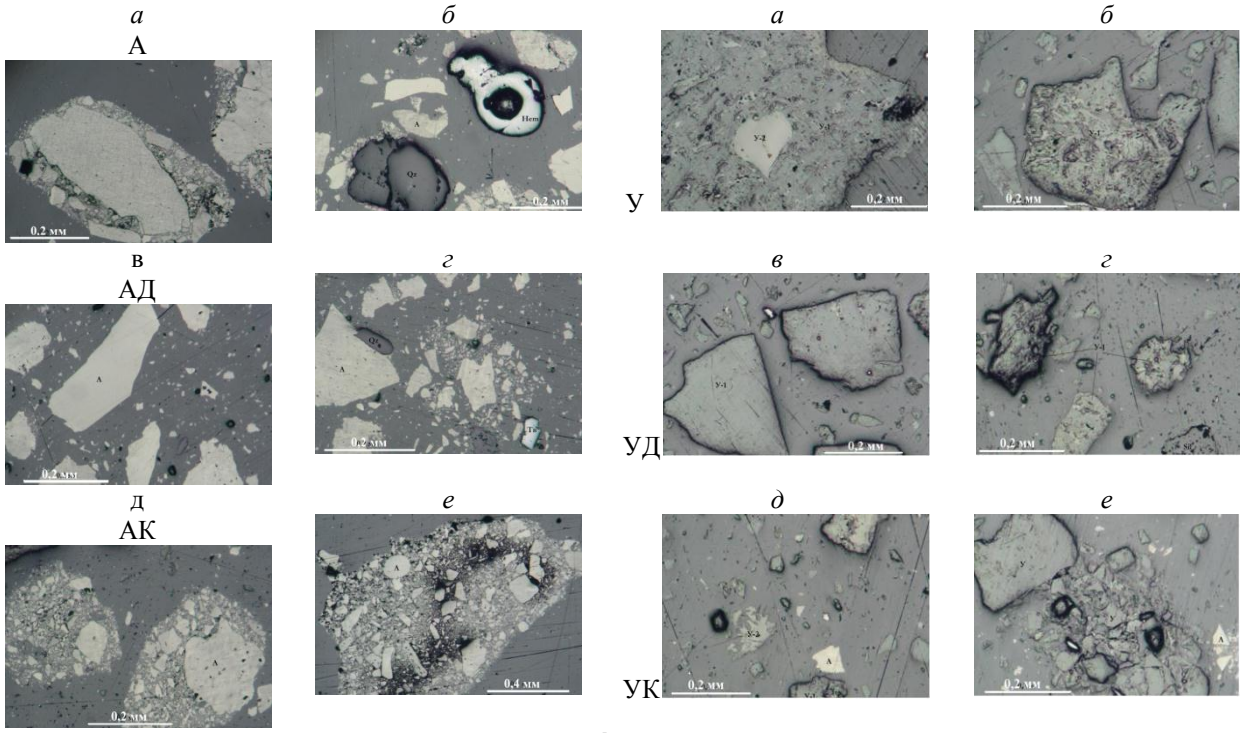


Рис. 1. Минеральные фазы углей: А–*а* — крупные зерна антрацита с налипшими пылевидными частицами; А–*б* — частицы силикатов и гематита в антраците; АД–*в* — крупные зерна антрацита; АД–*г* — мелкие зерна антрацита; АК–*д* — комочки пылевидных частиц антрацита (флокулы); АК–*е* — комок мелких частиц антрацита; У–*а* — частица угля высокой степени метаморфизма в обломке бурого угля; У–*б* — неоднородные частицы угля Беловского разреза с примесью силикатов; УД–*в* — однородные частицы угля Беловского разреза; УД–*г* — обломки угля Беловского разреза с примесью силикатов; УК–*д* — обломки угля Беловского разреза с разной степенью углефикации; УК–*е* — комочки пылевидных частиц бурого угля

Проба А представлена графитоподобным веществом с размером зерен 0,05–1,00 мм. Присутствующая в незначительном количестве фракция менее 0,05 мм образует каемки на более крупных зернах (рис. 1, А–*а*). Кроме антрацита в пробе также имеются примеси кварца, гематита, пирита и твердой фазы в объеме 1–3 % (рис. 1, А–*б*).

Для пробы АД характерно уменьшение по сравнению с пробой А максимального размера зерен до 0,6 мм (рис. 1, АД–*в*). При этом значительно увеличивается общее количество частиц мелких классов. Примеси в пробе аналогичны примесям пробы А, их количество не превышает 3 % по объему. Мелкие зерна антрацита склонны агрегироваться в небольшие комочки, но массовой флокуляции не наблюдается (рис. АД–*г*).

Проба АК характеризуется большим количеством тонких частиц, проявляющих тенденцию к образованию флокул размером менее 50 мкм (рис. 1, АК–*д*). Эти флокулы либо налипают на крупные частицы антрацита, либо образуют самостоятельные комочки (рис. 1, АК–*е*). Вероятно, это объясняется тем, что частицы графита обладают высокой электропроводностью и способностью электризоваться.

Проба У относится к бурому углю, если судить по низкому коэффициенту отражения витринита и остаткам растительного происхождения. В составе бурого угля в незначительном количестве присутствуют частицы более высокой степени метаморфизма (рис. 1, У–*а*). В целом уголь достаточно однородный и чистый, с небольшим содержанием (≈ 1 %) неоднородных частиц с примесью силикатов, сульфидов и оксидов (рис. 1, У–*б*).

Проба угля УД характеризуется, по сравнению с пробой У, резким уменьшением размера частиц. Наибольшая крупность их составляет 0,2 мм. Частицы угля в основном однородные (рис. 1, УД–*в*), но в небольшом количестве присутствуют обломки с примесью силикатов (рис. 1, УД–*г*). Существенного окомкования частиц в пробе не наблюдается, что может свидетельствовать о рациональном способе измельчения угля.

Проба УК представляет собой тонкодисперсный материал с большим количеством пылевидной фракции. В пробе встречаются частицы угля с различной степенью углефикации (рис. 1, УК–*д*). Особенностью измельчения является интенсивное образование пылевидных частиц размером менее 0,05 мм, которые образуют многочисленные комочки (флокулы), как и в пробе АК— антрацита после кавитационной обработки (рис. 1, УК–*е*).

На основании проведенных минералогических исследований с помощью методов рудной микроскопии установлено, что и дезинтеграция, и кавитационная обработка являются эффективными способами измельчения угля. Оба способа позволяют повысить дисперсность угля до уровня микропомола. При этом при доизмельчении угольной суспензии кавитацией содержание частиц малых размеров значительно выше, чем при использовании дезинтегратора. С помощью методов рудной микроскопии также выявлено, что после кавитационной обработки большинство частиц обеих проб угля приобретают форму скола, для которой характерно термодинамически неравновесное состояние. На основании этого можно сделать вывод о том, что под воздействием температуры морфологические особенности таких частиц угля будут изменяться быстрее, поэтому горение топлива будет происходить более эффективно.

Вторым этапом исследований являлось изучение золоотходов от сжигания ВУТ, приготовленного из двух видов угля по различными технологиям подготовки.

Для получения золоотходов шесть образцов водоугольного топлива подвергались сжиганию в электрической муфельной печи при температуре 1200 °С в течение 1 ч с трехразовым перемешиванием. Их сжигание при более высоких температурах приводило к частичному оплавлению золы. Необходимо отметить, что при сжигании одинаковых навесок образцов в одном режиме максимальное количество золы получалось от проб А (антрацита) и У (беловского угля), измельченных на шаровой барабанной мельнице. В пробах ВУТ с маркировками АД и УД с доизмельчением на дезинтеграторе золы образовывалось гораздо меньше, а пробы АК и УК после кавитационной обработки сгорали практически полностью с минимальным количеством золы. Это свидетельствует о том, что для ВУТ с кавитационной обработкой процесс горения характеризуется наибольшей полнотой выгорания топлива.

Золоотходам от сжигания шести проб ВУТ были присвоены следующие обозначения: ЗА и ЗУ — золы из антрацита и беловского угля, измельченных на шаровой барабанной мельнице; ЗАД и ЗУД — золы из антрацита и беловского угля, доизмельченных на дезинтеграторе; ЗАК и ЗУК — золы из антрацита и беловского угля с доизмельчением на генераторе кавитации. Золоотходы подвергались комплексному исследованию с применением минералогических, физико-химических методов исследования и растровой микроскопии. В работе приведены исследования золоотходов методами рудной микроскопии.

Перед исследованием на микроскопе золоотходы просеивались сквозь сито 1,0 мм для разделения на крупную > 1 мм и мелкую < 1 мм фракции. Измерение размеров зерен выполнялось насадкой «МОВ–1–15» к оптическим микроскопам, минимальный размер измеряемого зерна составлял 0,0025 мм. Определение количества минералов проводилось на основе стандартных таблиц по методу С. А. Вахромеева. Фотографирование выполнялось цифровой камерой “Canon Pover Shot A520” с компьютерной обработкой изображения.

На рисунке 2 представлены основные минеральные фазы шести проб золоотходов от сжигания ВУТ на основе антрацита и угля Беловского разреза при различных видах обработки.

Проба ЗА представляет собой смесь силикатных частиц шлака и остатков несгоревшего антрацита, количество которых составляет 35–40 %. В шлаковых частицах фиксируется появление восстановленного металлического железа и разных силикатов, кроме стекла. Большое количество несгоревшего антрацита свидетельствует о некачественном сгорании пробы. Крупная фракция частиц золы представлена сложными по структуре частицами шлака (рис. 2, ЗА–*а*) и остатками сгорания антрацита (рис. 2, ЗА–*б*). Количество антрацита

в крупной фракции золы достигает 70 %, т. е. по сравнению с мелкой фракцией крупные частицы антрацита сгорали хуже.

Проба ЗАД характеризуется уменьшением количества несгоревшего антрацита до 15–20 %, что указывает на более эффективное сгорание, связанное, вероятно, с уменьшением размеров частиц. Крупная фракция золы от сжигания антрацита после измельчения на дезинтеграторе отличается от мелкой фракции увеличением количества несгоревшего антрацита до 50 % (рис. 2, ЗАД–*г*), т. е. крупные частицы сгорали хуже, как и в предыдущей пробе. Следует отметить образование в крупной фракции золы шарообразных частиц шлака типа полых стеклянных шаров, очень легких, всплывающих даже в эпоксидной смоле (рис. 2, ЗАД–*в*).

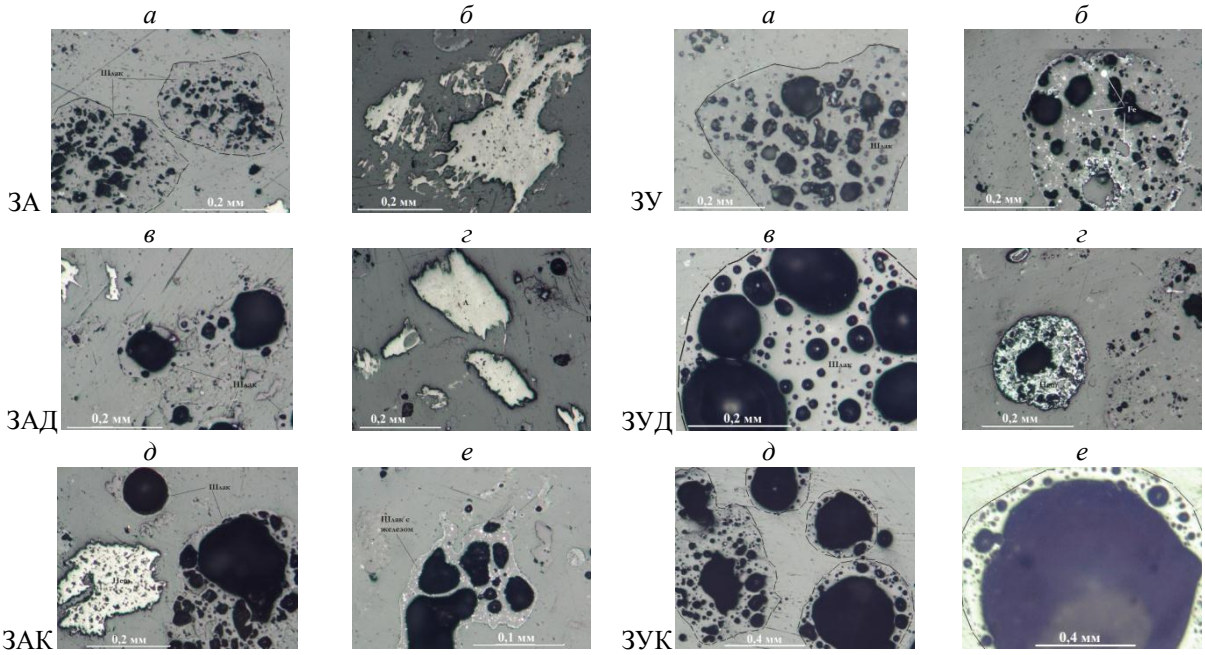


Рис. 2. Основные минеральные фазы золоотходов: ЗА–*а* — шлак силикатный с неправильными контурами зерен; ЗА–*б* — остаточная форма сгорания антрацита; ЗАД–*в* — шлаковые частицы шарообразной пузырчатой формы в золе; ЗАД–*г* — остатки от сгорания антрацита; ЗАК–*д* — частицы шлака сложной формы и гематита в золе; ЗАК–*е* — частицы шлака с включениями мелкого железа; ЗУ–*а* — типичный шлак после сгорания бурого угля; ЗУ–*б* — шлак с примесью металлического железа после сгорания бурого угля; ЗУД–*в* — шарообразная пузырчатая частица шлака; ЗУД–*г* — шарообразная частица гематита; ЗУК–*д* — частицы шлака различной структуры; ЗУК–*е* — пузырчатая форма частицы шлака

В пробе ЗАК наблюдается дальнейшее уменьшение содержания остатков сгорания антрацита до 5–10 %, что может расцениваться как более качественное сгорание. В пробе наблюдается большое количество силикатных шлаковых частиц, которые имеют преимущественно пузырчатые формы, т. е. представляют очень легкие воздушные шарики. Кроме того, в золе отмечается присутствие частиц оксида железа — гематита (рис. 2, ЗАК–*д*) и восстановленного металлического железа в виде тонкой вкрапленности в стекле (рис. 2, ЗАК–*е*). Крупная фракция частиц золы представлена преимущественно частицами шлака сложного пузырчатого строения и частицами несгоревшего антрацита (около 20–30 %). По сравнению с мелкой фракцией наблюдается увеличение количества остатков антрацита, что подтверждает общую тенденцию плохого сгорания крупных частиц антрацита.

Проба ЗУ представлена шлаком — 85–90 % (рис. 2, ЗУ–*а*) и частицами остатков сгорания бурого угля — 10–15 %. В крупной фракции золы содержание несгоревших остатков угля не превышает 20 %. По сравнению с золой из антрацита уголь Беловского разреза сгорает лучше. В шлаке отмечаются примеси металлического железа (рис. 2, ЗУ–*б*).

Проба ЗУД характеризуется высокой степенью сгорания и образованием хорошо оформленных шарообразных высокопористых частиц шлака (рис. 2, ЗУД–*в*). Количество шлака достигает 97–98 %, около 2–3 % составляют частицы силикатов, железа и гематита (рис. 2, ЗУД–*г*).

Проба ЗУК представлена почти чистым шлаковым материалом (98 %) мелкопористого строения с примесью металлического железа, без остатков сгорания. Крупная фракция золоотходов представляет частицы шлака различной структуры (рис. 2, ЗУК–*д*). Преобладают пузырчатые шарообразные частицы, всплывающие в эпоксидной смоле (90–80 %; рис. 2, ЗУК–*е*). Тяжелые частицы составляют 10–20 %. Остатков сгорания угля не наблюдается, т. е. уголь сгорает полностью.

Анализ полученных результатов показывает, что при сжигании как антрацита, так и угля Беловского разреза более интенсивные процессы горения идут в пробах углей, подвергнутых дополнительной обработке путем дезинтегрирования и кавитирования. Наилучшие результаты отмечаются при горении кавитированного угля Беловского разреза, имеющего повышенное содержание мелких частиц. При кавитационной обработке исходного угля в золоотходах образуется большое количество мелких шарообразных легких пузырьков, что является характерным отличием золы от сжигания ВУТ и делает ее особенно ценной при использовании в качестве микронаполнителя в легких бетонах.

Таким образом, с помощью методов рудной микроскопии можно с большой степенью достоверности определять рациональную технологию подготовки сырья и прогнозировать свойства полученных материалов.

Литература

1. Производство и использование водоугольного топлива / В. Е. Зайденварг и др. М.: Изд-во академии горных наук, 2001. 176 с.
2. Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А. П. Бурдуков и др. // Ползуновский вестник. 2010. № 1. С. 93–98.
3. Пат. 2346733 Рос. Федерация, МПК B 01 F 3/12, B 01 F 11/00 (2006.01). Генератор кавитации / Мальцев Л. И., Петрова И. А., Самахов А. А., Парфенов А. Н. № 2007130043/28; заявл. 06.08.2007; опубл. 20.02.2009, Бюл. № 5.
4. Гинзбрук А. И. Методы минералогических исследований: справочник / под ред. А. И. Гинзбрука. М.: Недра, 1985. 480 с.
5. Диагностические свойства рудных минералов / С. А. Юшко и др. М.: Недра, 1975. 285 с.
6. Нерадовский Ю. Н. Рудная минераграфия: уч. пособие. Мурманск: МГТУ, 2009. 84 с.

Сведения об авторах

Белогурова Татьяна Павловна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
belog_tp@chemy.kolasc.net.ru
Нерадовский Юрий Николаевич
кандидат технических наук, Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
nerad@geoksc.apatity.ru
Миханошина Ирина Анатольевна
инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
mihan_ia@chemy.kolasc.net.ru

Belogurova Tatyana Pavlovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
belog_tp@chemy.kolasc.net.ru
Neradovsky Yuri Nikolaevich
PhD (Engineering), Geological Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
nerad@geoksc.apatity.ru
Mikhanoshina Irina Anatolyevna
Ingineer,I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
mihan_ia@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.818-821
УДК 669.712/546.161

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. А. Бибанаева[1], Л. А. Пасечник[1], В. М. Скачков[1], Н. А. Сабирзянов[1], Э. М. Лебедева[1], В. Н. Корюков[2]

[1] ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
[2] Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация

Приведены результаты экспериментального изучения влияния кальцийсодержащих реагентов на процесс довыщелачивания красных шламов, полученных из бокситов Тиманского месторождения по параллельному способу Байер-спекание. Методами РФА и ЭДРА определен фазовый состав продуктов взаимодействия.

Ключевые слова:

красные шламы, переработка, довыщелачивание, оксид кальция.

PHYSICO-CHEMICAL FUNDAMENTALS OF LEACHING OF RED MUD OF ALUMINOUS PRODUCTION

S. A. Bibanaeva[1], L. A. Pasechnik[1], V. M. Skachkov[1], N. A. Sabirzyanov[1], E. M. Lebedeva[1], V. N. Koryukov[2]

[1] Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
[2] Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Abstract

The results of the experimental study of the effect of calcium-containing reagents on the additional leaching of red muds obtained from Timan bauxites by a parallel of Bayer sintering method, are presented. The phase composition of interaction products is determined by X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray analysis.

Keywords:

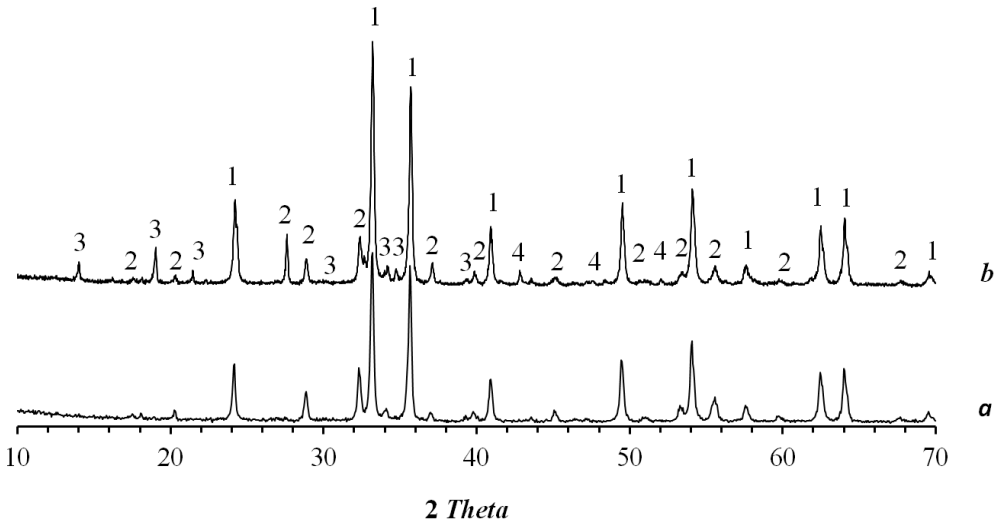
red mud, processing, leaching, calcium oxide.

За время многолетней эксплуатации глиноземного цеха Уральского алюминиевого завода построено три шламохранилища, в которых накоплено более 63 млн т красных шламов. Шламоотвал 1 занимает площадь 80 га, он полностью рекультивирован, покрыт слоем плодородной почвы толщиной не менее 0,5 м и засеян травой. Шламоотвал 2 состоит из двух карт общей площадью 190 га. Карта 1 — 90 га полностью отработана, шлам намыт до отметки 26 м. Начата рекультивация карты: шлам покрывают строительным мусором, вскрышными породами щебеночного карьера, шламом очистных сооружений бытовой канализации и почвой со строительства шламоотвала. Шламоотвал 3 — планируемая площадь 247 га, планируется заполнить за 30–35 лет. Примерно подобная же картина и на Богословском алюминиевом заводе: шламохранилища занимают площадь более 400 га, накоплено в них более 40 млн т красных шламов. Шламохранилища, как мины замедленного действия, таят в себе постоянную экологическую угрозу. Они аккумулируют дождевые стоки, постоянно есть опасность проникновения ядовитых стоков в окружающую среду. Поэтому от службы эксплуатации требуется постоянный контроль за состоянием шламовых полей и обеспечение баланса шламохранилищ по воде и шламу. Поля занимают огромные площади, сотни гектаров земли, которые нередко превосходят площади заводов, а затраты на строительство каждого шламохранилища исчисляются десятками миллионов рублей. И пока экологи подсчитывают урон, наносимый шламовыми полями окружающей среде, ученые пытаются найти способ утилизации красных шламов, так как эти отходы представляют собой огромный источник многих ценных компонентов, они содержат в своем составе железо (до 40 %), алюминий (до 16 %), а также кальций, кремний, титан, цирконий, ниобий, галлий, скандий, иттрий и даже золото [1].

В работе представлены результаты исследования по изучению влияния кальцийсодержащих добавок на степень извлечения алюминия в раствор при автоклавном выщелачивании красных шламов глиноземного производства. Для эксперимента применяли красный шлам, полученный из бокситов Тиманского месторождения, оборотный раствор, в качестве кальцийсодержащих добавок использовали известь марки «ч. д. а» [2] и поверхностно-карбонизированную известь (ПКИ) [3] в количестве 3 мас. %. Ранее проведены исследования по изучению влияния добавки ПКИ на показатели процесса автоклавного выщелачивания бокситов [4]. Показано, что использование ПКИ в качестве активной добавки позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор и увеличить кремневый модуль алюминатного раствора.

Эксперименты проводились в лабораторном автоклаве серии 4560 компании "Parr" при температуре 250 °С в течение 2 ч. Полученные продукты взаимодействия исследовались различными физико-химическими методами.

По результатам РФА установлено различие фазовых составов полученных твердых осадков (рис.). Основная фаза твердых осадков представлена гематитом. В осадках с добавлением извести марки «ч. д. а.» содержание гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН) значительно превышает его содержание в осадках с использованием ПКИ. Тогда как в осадках с добавлением ПКИ преобладают кальциевые гидроалюмосиликаты, что является положительным моментом, снижая потери натрия из раствора с твердым осадком шлама.



РФА твердого осадка после довыщелачивания красных шламов с различными активирующими добавками: *a* — с добавкой ПКИ; *b* — с добавкой извести марки «ч. д. а.». Фазы: *1* — Fe_2O_3; *2* — $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$; *3* — $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 0{,}5H_2O$; *4* — $Ca(OH)_2$

В алюминатных растворах контролировали содержание алюминия и натрия. Установлено, что в растворах с добавление ПКИ содержание алюминия значительно выше. В целом показано положительное влияние ПКИ на процесс довыщелачивания красных шламов. Установлено, что в зависимости от условий получения и вида активизирующей добавки получаемые красные шламы глиноземного производства существенно изменяют свой химический и фазовый состав.

Прием использования поверхностно-карбонизированной извести в качестве интенсифицирующей добавки в процессе автоклавного довыщелачивания красных шламов позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор и является перспективной для промышленного применения, так как позволит проводить более полное использование техногенных ресурсов. Кроме того, такие исследования позволяют расширить представление о физикохимии направленного фазообразования в многокомпонентных гетерогенных оксидно-гидроксидных системах.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810213-2).

Литература

1. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. 384 с.
2. Реактивы. Кальция оксид. Технические условия: ГОСТ 8677-76. Взамен ГОСТ 8677-66; введ. 30.06.1977.
3. Пат. 2287496 Рос. Федерация, МПК C04B2/10, F27B21/00. Способ получения извести и установка для его осуществления / Уфимцев В. М.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет — УПИ. № 2005112824/03; заявл. 27.04.2005; опубл. 20.11.2006, Бюл. №32. 10 с.
4. Технология получения извести и использование ее при производстве глинозема / С. А. Бибанаева и др. // Естественные и технические науки. 2014. № 5 (73). С. 164–170.

Сведения об авторах

Бибанаева Светлана Александровна
научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
bibanaeva@mail.ru.
Пасечник Лилия Александровна
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
pasechnik@ihim.uran.ru
Скачков Владимир Михайлович
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
vms@weburg.me
Сабирзянов Наиль Аделевич
доктор технических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
sabirzyanov@ihim.uran.ru
Лебедева Эльвира Михайловна
ведущий инженер, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
bibanaeva@mail.ru

Корюков Владимир Николаевич
кандидат технических наук, доцент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
bibanaeva@mail.ru

Bibanaeva Svetlana Aleksandrovna
Researcher, Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
bibanaeva@mail.ru
Pasechnik Liliya Aleksandrovna
PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
pasechnik@ihim.uran.ru
Skachkov Vladimir Mikhailovich
PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
vms@weburg.me
Sabirzyanov Nail Adelebich
Dr. Sc. (Engineering), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
sabirzyanov@ihim.uran.ru
Lebedeva Elvira Mikhailovna
Leading Engineer, Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
bibanaeva@mail.ru
Koryukov Vladimir Nikolaevich
PhD (Engineering), Associate Professor, Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.821-824
УДК 622.7

ХВОСТЫ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД АО «КОЛЬСКАЯ ГМК» И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Ю. Л. Денисова, А. В. Светлов

Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассмотрены проблемы складирования, хранения, опасности для окружающей среды и возможные пути использования медно-никелевых хвостов обогащения подразделения АО «Кольская горно-металлургическая компания» (Кольская ГМК) в г. Заполярный.

Ключевые слова:

медно-никелевые хвосты обогащения, флотация, грануляция, кучное выщелачивание, геохимические барьеры.

COPPER-NICKEL ORE DRESSING TAILINGS OF KOLSKAYA MMC, JSC AND POSSIBLE USING WAYS

Yu. L. Denisova, A. V. Svetlov

Institute of North Industrial Ecology Problems — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Center of the RAS", Apatity, Russia

Abstract

The problems of storing, keeping, environmental hazards and possible ways of using copper-nickel ore dressing tailings of Kolskaya Mining and Metallurgical Company, JSC (Kola MMC) in town of Zapolyarny, have been considered.

***Keywords*:**

copper-nickel ore dressing tailings, flotation, granulation, heap leaching, geochemical barriers.

Экологическая опасность хвостов обогащения сульфидных руд заключается в загрязнении окружающей среды за счет фильтрации поровых растворов через тело дамбы и дно хвостохранилища. Также стоит отметить и

размерные характеристики подобных объектов: они уступают по площади вскрышным породам, но все равно требуют изъятия значительной площади из естественной природной среды. На примере производственной площадки в г. Заполярный, АО «Кольская горно-металлургическая компания» (Кольская ГМК), по отчетной информации [1], хвостохранилище медно-никелевых руд занимает площадь порядка 1033 га. Общие запасы данного вида техногенных отходов составляют свыше 160 млн т., приблизительное среднее содержание, %: никель — 0,16; медь — 0,08. Хвостохранилище обогатительной фабрики № 1 (ОФ) образовано в 1965 г., годовой прирост составляет около 7 млн т.

Тип минеральных ассоциаций является одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость и последствия окислительных процессов в сульфидсодержащих отходах. Статистический анализ показал, что по соотношению в составе горнопромышленных отходов сульфидов и нерудных минералов все месторождения подразделяются на две неравные группы [2]. Первая — месторождения, в составе руд которых главную роль играют сульфиды железа, а общее содержание сульфидов сопоставимо с суммарным содержанием нерудных минералов (около 10 % от общего числа проанализированных месторождений). Хвосты обогащения таких руд характеризуются высоким содержанием сульфидов. К этой группе относятся колчеданные руды (главным образом, медные или полиметаллические). Вследствие высокого содержания сульфидов независимо от состава нерудной части горнопромышленных отходов, благодаря образующимся в процессе окисления сульфидов железа кислым солям и свободной серной кислоте, поровые растворы будут характеризоваться устойчивой кислой реакцией. Вторая группа — месторождения, в хвостах обогащения руд которых содержания сульфидов составляют доли процента или первые проценты. Состав нерудных минералов будет определять величину pH поровых растворов, соотношение в них сульфат- и гидрокарбонат-ионов. Нерудные компоненты в значительной степени определяют интенсивность, последовательность окисления сульфидов и в конечном итоге экологическую опасность отходов.

Первоначально всегда возникает вопрос о возможности включить отходы в переработку посредством существующих технологических схем, задействованных на производственной площадке. Данный тип переработки позволяет снизить опасность отходов, посредством доизвлечения тяжелых металлов, оставив после только песок мелкой фракции, который затем можно направлять на производство строительных материалов. В лабораторных условиях выполнена флотация текущих хвостов обогащения Кольской ГМК, было применено две схемы (максимально близких к производственным режимам):

1) измельчение хвостов в шаровой мельнице до 90 % класса -71 мкм с последующей флотацией;

2) обесшламливание хвостов на гидроциклоне по классу 20 мкм, доизмельчение песков гидроциклона до 90 % -71 мкм с последующей флотацией.

Для первой схемы, содержащей одну операцию флотации, расход реагентов был следующим: медный купорос — 30 г/т; БКс (бутиловый ксантогенат) — 160 г/т; МИБК (метилизобутилкарбинол) — 70 г/т.

Вторая схема включала три операции, для которых расход реагентов составил:

флотация 1: медный купорос — 30 г/т; БКс — 100 г/т, МИБК — 50 г/т;

1-я контрольная флотация: БКс — 50 г/т, МИБК — 20 г/т;

2-я контрольная флотация: БКс — 50 г/т, МИБК — 20 г/т..

Результаты флотации хвостов обогащения медно-никелевых руд показали: в первой схеме извлечение Ni и Cu в концентрат составило 33,7 и 44 % соответственно; вторая схема показала более высокие значения — 41,2 и 58,6 %. Для анализа причин недостаточного извлечения никеля и меди в концентрат, особенно по первой схеме, выполнено детальное исследование концентрата и хвостов флотации. Основу концентрата составляют обломки нерудных минералов с включениями сульфидов. Присутствуют магнетит, хромит, ильменит. Среди сульфидов преобладает пирротин, в подчиненном количестве присутствует пентландит. Отмечены халькопирит, ковеллин, единичные зерна пирита. По сравнению с концентратом, в хвостах значительно меньше сульфидов. Основная масса хвостов представлена обломками нерудных минералов с мелкими включениями сульфидов и магнетитом. Анализ показывает, что для более полного извлечения рудных минералов в концентрат необходимо совершенствование схем флотации, более тонкое измельчение и применение селективной флокуляции сульфидов. Вместе с тем полученные концентраты пригодны для последующей гидрометаллургической переработки.

Следующим шагом в поиске возможностей использования такого вида отхода, как хвосты обогащения медно-никелевых руд, являются технологии кучного выщелачивания [3]. Здесь стоит отметить ряд объективных трудностей. При переработке тонкодисперсных техногенных продуктов или природного сырья с высоким содержанием слоистых гидросиликатов (глинистых минералов) возникают проблемы кольматации, приводящие к ухудшению проницаемости штабеля выщелачивающими растворами и к остановке процесса. Данные явления наблюдаются при хранении хвостов обогащения медно-никелевых руд. Появление в лежалых хвостах хлоритов, а также смешаннослойных образований с чередованием хлоритовых и смектитовых слоев приводит к образованию глиноподобных искусственных грунтов и снижению коэффициента фильтрации более чем в 100 раз. Одним из путей решения этой проблемы является грануляция материала с использованием вяжущих. Наиболее часто в качестве вяжущих применяют известь и портландцемент. С учетом избытка производимой предприятиями Кольской ГМК серной кислоты и проблем с ее реализацией, представляется перспективным процесс гранульной сульфатизации, где серная кислота используется в качестве связующего [4].

Гранулы были получены при соотношении Т : Ж = 3 : 1. В качестве связующего применяли 10 %-й раствор H_2SO_4. Диаметр гранул для испытаний составил 0,8–1 см. Хвосты содержали, %: Ni 0,17, Cu 0,07, Co 0,01. Перколяционное выщелачивание вели 1%-й серной кислотой в колонках диаметром 45 мм и высотой 0,2 м в течение 110 сут. Предварительно проводили влагонасыщение гранул водой. Загрузка гранул составляла 150 г. Пауза между орошениями составляла 2–3 сут, объем подаваемой кислоты — 25 мл. Динамика выщелачивания металлов в эксперименте свидетельствует, что процесс протекает достаточно интенсивно. Концентрации никеля в растворе стабильны и находятся в диапазоне 0,1–0,35 г/л. Эти показатели приемлемы для промышленной реализации метода при условии оборота растворов. С учетом растворения части силикатных минералов концентрации железа достигают 0,9 г/л. Таким образом, необходима проработка технических решений селективного удаления железа из продуктивных растворов. Обращают на себя внимание относительно высокие концентрации меди. Показатели для кобальта также достаточно стабильны. Кинетика выщелачивания металлов из гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд показывает, что наиболее интенсивно, как и следовало ожидать, выщелачивается никель. За 110 сут в раствор перешло около 60 % содержащегося в гранулах металла. Более низкие показатели для меди (44 %) объясняются тем, что металл присутствует в составе халькопирита. Относительно низкие показатели для кобальта (41 %) связаны, вероятно, с нахождением части металла в виде изоморфной примеси в магнетите.

Третьим шагом на пути решения проблемы складирования и хранения хвостов может стать использование их в качестве геохимического барьера. Формирование искусственных геохимических барьеров позволит эффективно защищать поверхностные и подземные воды от загрязняющих веществ, попадающих в результате сброса сточных вод предприятий горнодобывающей промышленности, растворения горных пород отвалов, хвостохранилищ и т. д. [5]. В качестве материалов для создания геохимических барьеров можно использовать: отходы горнопромышленного комплекса (вскрышные породы, хвосты обогащения); искусственные смеси или модифицированные различным образом минералы; продукты глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов [6].

Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» состоят из серпентина (60 %) и магнетита (13 %). Материал предварительно измельчали до крупности -0,063 мм. Гранулирование проводили методом окатывания с использованием лигносульфоната. Полученные гранулы обжигали в течение 2 ч при температурах 650 и 700 °С. Для проведения экспериментов в динамических условиях гранулы массой 150 г помещали в колонки высотой 0,2 м и увлажняли сульфатным раствором, содержащим 0,1 г/л Ni^{2+}, 0,05 г/л Cu^{2+} и 0,1 г/л Fe^{2+}. Данные концентрации металлов были выбраны для ускорения времени экспериментов и диагностирования новообразованных фаз. Величины pH модельного раствора составляли 3,84. Эксперименты продолжали в течение 300 сут. Суточный расход раствора составлял 75 мл. Периодичность подачи исходного раствора осуществляли через каждые 2 ч в течение 8 ч, объем исходного раствора — 15 мл.

По истечении 300 сут эксперимента на хвостах обогащения, обожженных при температурах 650 и 700 °С, извлечено: железа 55 и 61 %, меди 46 и 60 %, никеля 21 и 35 %. Осаждение меди, никеля и железа происходит в результате действия одновременно протекающих реакций. На дифрактограммах минеральных фаз хвостов обогащения, обожженных при температурах 650 и 700 °С, после взаимодействия с сульфатными растворами металлов фиксируются рефлексы новообразованного серпентина. Это объясняется тем, что при взаимодействии ионов металлов с метастабильной фазой образуются силикатные соединения, близкие по структуре к серпентину. Дополнительными центрами сорбции выступают соосажденные гидроксиды железа и гидратированная поверхность гематита. Применение геохимических барьеров на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля позволяет значительно увеличить содержание полезных компонентов по сравнению с исходными значениями. По истечении 300 сут эксперимента средние содержания металлов в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650 и 700 °С, составляют: железа 20 и 21 %, никеля 0,4 и 0,7 %, меди 0,35 и 0,5 % соответственно. Среднее содержание магния уменьшилось по сравнению с исходным значением (17 %) до 7,5 и 7,3 % в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650 и 700 °С [7].

При моделировании возможности добавления вещества барьеров использовали шахтные воды рудника «Северный» Кольской ГМК. Вода содержала, мг/л: никеля — 0,808, меди — 0,078, железа — 1,215, уровень pH — 9.6. При соотношениях смеси реагент : раствор 5 г/л остаточные концентрации металлов в растворе не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов (ПДКрбх, мг/л: Cu — 0,001, Ni — 0,01, Fe — 0,1). Продолжительность взаимодействия 3 ч. Степень очистки шахтных вод от металлов превышает 99 %.

Полученные средние содержания ценных компонентов в материале геохимического барьера сопоставимы с содержаниями металлов в перерабатываемой руде на ОФ № 1 Кольской ГМК (г. Заполярный). Таким образом, может быть перспективным доизвлечение металлов уже из самих фильтрующих систем, после выработки емкости сорбента. В настоящее время отечественными и зарубежными исследователями разработаны экономически выгодные и эффективные гидрометаллургические методы переработки некондиционных медно-никелевых руд. С другой стороны, использование барьеров позволяет эффективно очищать сточные воды от ионов меди, никеля и железа до ПДКрбх.

Литература

1. Кадастр отходов горно-металлургического производства Мурманской области (по состоянию на 01.01.99 г.) /составители: Козырев А. А., Калашник А. И., Вишняков И. А. и др. Мурманск; Апатиты, 1999. 96 с.

2. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки сульфидных руд цветных металлов / В. А. Маслобоев и др. // Проблемы разработки полезных ископаемых и стратегия устойчивого развития регионов России (на примере Воронежской области): мат-лы науч. конф. Воронеж: Элист. 2014. С. 24–51.
3. Simulated heap leaching and recovery of multiple elements from a mineralised black shale / H. R. Watling et al. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 167. P. 48–57.
4. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области / А. В. Светлов и др. // Экология промышленного производства: межотр. науч.-практич. журн. / ФГУП «ВИМИ». 2015. Вып. 3. С. 65–70.
5. Баюрова Ю. Л. Отходы горнодобывающей промышленности для создания геохимических барьеров и очистки сточных вод // Проблемы освоения недр в XXII веке глазами молодых: мат-лы 12-го междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов (23–27 ноября 2015 г.). М.: ИПКОН РАН, 2015. С. 367–369.
6. Физико-химические геотехнологии извлечения цветных металлов из некондиционных руд и техногенных отходов / А. В. Светлов и др. // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона: тр. IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвящённой 60-летию Геологического института КНЦ РАН (Апатиты, 2–3 апреля 2012 г.) / ред. Ю. Л. Войтеховский. Апатиты: K&M, 2012. С. 360–363.
7. Баюрова Ю. Л. Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод и доизвлечения цветных металлов // Плаксинские чтения — 2016 (26–30 сентября 2016 г.). СПб., 2016. С. 375–377.

Сведения об авторах

Денисова Юлия Леонидовна
Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия
juliabajurova@mail.ru
Светлов Антон Викторович
Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия
svetlov@inep.ksc.ru

Denisova Yulia Leonidovna
Institute of North Industrial Ecology Problems — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Center of the RAS”, Apatity, Russia
juliabajurova@mail.ru
Svetlov Anton Viktorovitch
Institute of North Industrial Ecology Problems — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Center of the RAS”, Apatity, Russia
svetlov@inep.ksc.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.824-828
УДК 691.3

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОРОДЫ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ВСПУЧЕННОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Н. В. Гургенян[1], И. Б. Хачанова[2]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения
[2] Национальный университет архитектуры и строительства Армении, г. Ереван, Армения

Аннотация

Исследования показали, что классификация перлитовой породы по средней плотности и крупности фракций сырья позволяет расширить ассортимент получаемых вспученных песков и тем самым создает возможность выбора наиболее оптимального заполнителя для получения теплоизоляционных перлитовых изделий с требуемыми и качественно улучшенными характеристиками.

Ключевые слова:

перлитовая порода, заполнитель, удельная поверхность, коэффициент теплопроводности, прочность, водопоглощение.

INFLUENCE OF THE ROCK PROPERTIES ON THE SPECIFIC SURFACE OF THE EXPANDED FILLER AND MATERIALS ON ITS BASIS

N. V. Gurgenyan[1], I. B. Khachanova[2]

[1] Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
[2] National University of Architecture and Construction of Armenia, Yerevan, Armenia

Abstract

The studies have shown that the classification of perlite rock by the density and size of the fractions makes it possible to widen the assortment of obtained expanded sands and thereby creates the possibility of choosing the most optimal aggregate for obtaining heat-insulating perlite products with required and qualitatively improved characteristics.

***Keywords*:**

perlite rock, filler, specific surface, coefficient of thermal conductivity, strength, water absorption.

При разработке составов теплоизоляционных материалов особое внимание уделяется межзерновой пористости, которая зависит от гранулометрического состава, формы зерен и удельной поверхности зернистого компонента. Межзерновая пустотность величина непостоянная и зависит от степени уплотнения, например, при получении изделий методом прессования. Влияние формы зерен на межзерновую пустотность сложно оценить однозначно. Принципиально наибольшую пустотность должны давать зерна сферической формы. Однако при подпрессовке хрупкие зерна вспученного перлита подвергаются разрушению, и даже в случае предварительно сферической формы происходит изменение формы зерен. При этом имеет место уменьшение межзерновой пустотности и увеличение удельной поверхности зерен [1].

Ниже, на рис. 1, приводятся данные для сравнения показателей удельной поверхности перлита, вспученного при 950 °С из фракции 0,63–1,25 мм перлитового сырья, классифицированного по плотности.

Рис. 1. Показатели удельной поверхности перлита, вспученного из сырья фракции 0,63–1,25мм в зависимости от плотности породы, где данные определены:
1 — методом Клячко — Гурвича; *2* — методом Товарова

Как видно из данных, полученных разными методами, несмотря на отличающиеся значения показателей, тенденция изменения удельной поверхности вспученных перлитов в зависимости от плотности породы носит следующий характер: с повышением плотности перлитов удельная поверхность вспученных перлитовых песков снижается.

Классификация сырья по плотности и крупности фракций создает возможность получения из одного и того же сырья вспученный перлит с различными значениями удельной поверхности, что значительно расширяет ассортимент полученных вспученных песков. Особое значение проводимые исследования имеют при использовании вспученного перлита в засыпной теплоизоляции [2–4].

Проведены также исследования влияния режимов термообработки на насыпные плотности вспученных перлитов, полученных из сырья разной плотности, показатели водопоглощения, коэффициенты теплопроводности. Все исследования показаны на примере перлита, вспученного из фракции сырья 0,63–1,25 из

породы Арагацкого месторождения, классифицированной по плотности [5, 6]. На рис. 2 приводятся сравнительные характеристики продукта, вспученного при температурах 950 и 850 °С. Как и следовало ожидать, данные таблицы свидетельствуют о преимуществе перлита, вспученного при температуре 950 °С. Вспучивание перлитового сырья в шахтной печи в условиях резкого нагрева-термоудара, сопровождающегося выбросом летучей фазы, приводит к интенсивной поризации перлита и разрыхлению гранул. В зависимости от условий формирования ячеистой структуры, в данном случае в зависимости от температуры вспучивания, припоровый слой может быть рыхлым и глянцевым (оплавленным).

Формирование глянцевой поверхности пор в ячеистых материалах существенно повышает прочность поризованной системы, причем тем значительнее, чем выше пористость материала. Продукт, полученный при низкой температуре (850 °С), имеет рванную, шероховатую поверхность, что отрицательно влияет на свойства вспученного перлита. В случае высокой температуры удельная поверхность вспученного перлита больше, но показатели водопоглощения , коюффициенты теплопроводности и насыпные плотности значительно ниже.

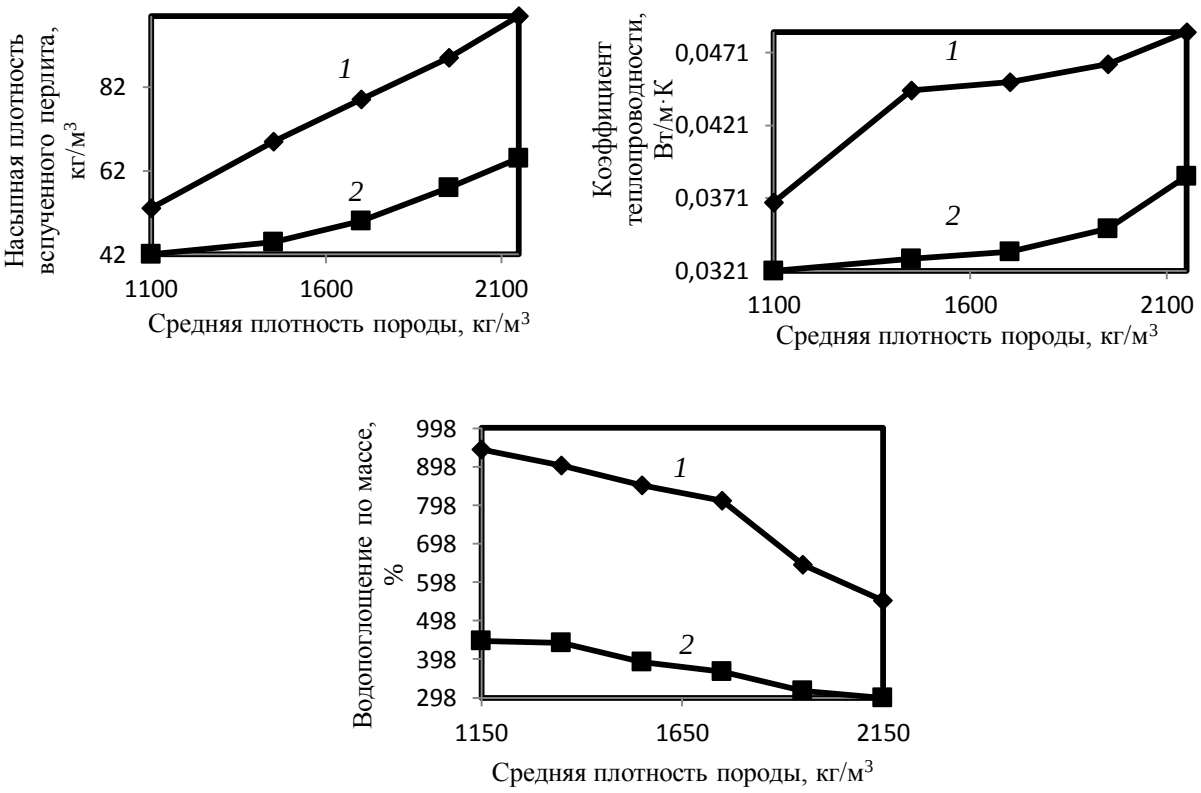


Рис. 2. Зависимость физико-технических характеристик вспученного перлита от режимов термообработки: *1* — температура вспучивания 850 °С; *2* — 950 °С

Использование вспученного перлита в изделиях ведет к его частичному разрушению в процессе формовки материала, в связи с чем изучен процесс разрушения вспученного перлита в зависимости от плотности и крупности сырья, из которого он получен. Конечно, надо отметить, что полученные показатели носят относительный характер. В частности, исследованы перлиты, вспученные из породы плотностью 714, 1450, 1550 и 1750 кг/м^3 и фракций 0,63–1,25 и 1,25–2,50 мм. Эксперименты проводились по следующей методике: определенный объем вспученного перлита с модулем крупности ($М_{кр}$) помещался в дубовый ящик размерами 300 х 300 х 300 мм, заполненный 23 дубовыми кубиками размрерами 2 х 2 х 2 см. Ящик вращался со скоростью 24 об/мин в течение 5 мин. Затем вспученный перлит извлекался из ящика и определялся $М_{кр}$ измельченного продукта. Полученные значения приведены в таблице.

Как видно из приведенных данных, с нарастанием плотности породы и укрупнением размера сырья наблюдается тенденция повышения прочности вспученного перлита.

Известно, что характеристики легкого заполнителя играют определенную роль в формировании физико-механических свойств теплоизоляционных изделий. В частности, для перлитовых изделий с использованием органической и неорганической связки зависимость прочности от характеристик заполнителя носит следующий характер (рис. 3 и 4).

Зависимость показателя измельчения вспученного перлита от плотности и крупности породы

Плотность породы, кг/м^3	Размер фракций сырья, мм	Насыпная плотность вспученного перлита, кг/м^3	Модуль ($М_{кр}$) крупности вспученного перлита		Снижение величины $М_{кр}$, %	
			до испытания	после испытания	абсолютное	относительное
714	0,63–1,25	48	1,86	1,28	0,58	31,2
	1,25–2,50	47	1,84	1,21	0,63	34,2
1450	0,63–1,25	56	1,72	1,31	0,41	23,8
	1,25–2,50	62	3,78	3,26	0,52	13,8
1550	0,63–1,25	50	2,49	2,00	0,49	19,7
	1,25–2,50	63	3,18	2,78	0,40	12,6
1650	0,63–1,25	55	3,41	2,86	0,55	16,1
	1,25–2,50	65	4,39	3,80	0,59	13,4
1750	0,63–1,25	59	2,88	2,51	0,37	12,4
	1,25–2,50	65	3,2	2,77	0,43	13,4
1850	0,63–1,25	60	2,44	2,13	0,31	12,7
	1,25–2,50	62	2,68	2,37	0,31	11,6
1950	0,63–1,25	54	3,53	3,16	0,37	10,5
	1,25–2,50	72	4,51	4,05	0,46	10,2
> 2000	0,63–1,25	67	3,65	3,31	0,34	9,3
	1,25–2,50	75	3,63	3,30	0,33	9,1

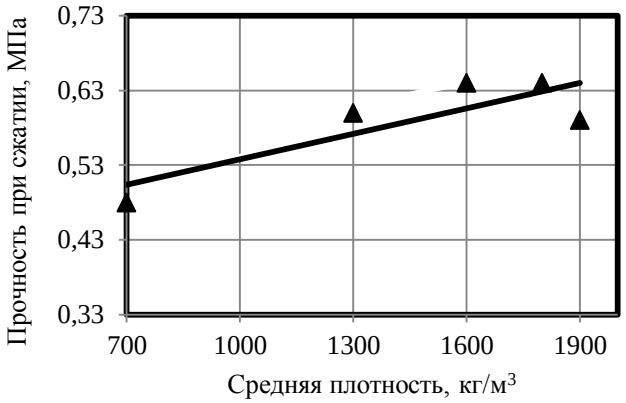


Рис. 3. Зависимость прочности при 10 %-й линейной деформации перлитоволокнистого материала (30 % волокна и 70 % перлита, вспученного из фракции сырья 0,63–1,25 мм) от средней плотности породы

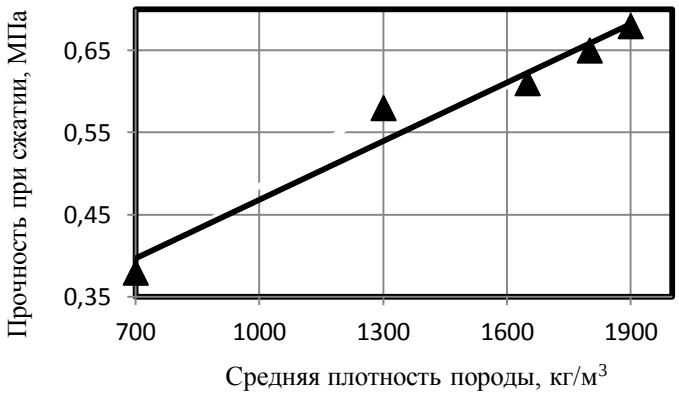


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии изделий (30 % жидкого стекла и 70 % перлита, вспученного из фракции сырья 0,63–1,25 мм) от средней плотности породы

Таким образом, на свойства вспученного заполнителя огромное влияние оказывают плотность породы, крупность вспучиваемого сырья, а также режимы термообработки. Полученные показатели наглядно демострируют зависимость свойств заполнителя и изделий на его основе от плотности породы (ранее были исследованы перлиты, вспученные из перлитового сырья всех гостовских (ГОСТ 25226–96) фракций и исследованы их физико-технические показатели в зависимости от плотности породы) [7, 8]. Поскольку в исследованных теплоизоляционных изделиях содержание вспученного заполнителя составляет 70 %, то, как и следовало ожидать, физико-технические характеристики изделий, в данном случае прочность, зависят от свойств заполнителя и плотности породы, из которого он получен.

Литература

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1979. 384 с.
2. Алексеева Л. В. Технологические особенности производства вспученного перлита из сырья различных месторождений // Строительные материалы и изделия. 2005. № 6. С. 25–29.
3. file:///C:/Users/asusH81/Downloads/smii_2013_5-6_12%20(2).pdf.
4. Алексеева Л. В. Сравнительные исследования свойств вспученного перлита из перлитового сырья месторождения Фогош Украины и месторождений Греции, Армении, Турции, Грузии // Строительные материалы и изделия. 2016. № 2, 3. С. 92–95.
5. Гургенян Н. В., Бурначян Г. А., Хачанова И. Б. Повышение функциональных свойств перлитовых изделий при использовании заполнителя, полученного из классифицированного сырья // Информационные технологии и управление. Ереван, 2007. № 11. С. 8–16.
6. Экономическая эффективность применения вспученного перлита, полученного из классифицированного по плотности и крупности сырья / А. М. Меликсетян и др. // Всесоюзный журнал научных публикаций. М., 2012. С. 16–18.
7. Гургенян Н. В., Бурначян Г. А., Хачанова И. Б. Повышение функциональных свойств перлитовых изделий при использовании заполнителя, полученного из классифицированного сырья // Информационные технологии и управление. Ереван, 2007. № 11. С. 8–16.
8. Взаимосвязи основных физико-технических свойств перлитовой породы и вспученного перлита / Н. В. Гургенян и др. // Информационные технологии и управление. Ереван, 1999. № 1. С. 91–96.

Сведения об авторах

Гургенян Нинель Вагинаковна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения
gurnelius@gmail.com
Хачанова Инесса Багратовна
доцент, Национальный университет архитектуры и строительства Армении, г. Ереван, Армения
inessbag@yahoo.com

Gurgenyan Ninel Vaginakovna
PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
gurnelius@gmail.com
Khachanova Inessa Bagratovna
Associate Professor, National University of Architecture and Construction of Armenia, Yerevan, Armenia
inessbag@yahoo.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.828-832
УДК 666.9 + 53.091 + 691.263.5

КОМПОЗИЦИОННОЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА

Б. И. Гуревич, А. М. Калинкин, Е. В. Калинкина, В. В. Тюкавкина

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Исследованы вяжущие свойства механоактивированной композиции, состоящей из природного двуводного гипса и минеральной добавки — нефелинового концентрата. Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в композиции составляло до 70 мас. %. Прочность при сжатии цементного камня на основе механоактивированной композиции, твердеющей в сухих условиях, через 1 сут достигает ~ 10 МПа, а через 28 сут увеличивается до 48 МПа, что существенно выше соответствующих показателей для традиционного безобжигового гипсового цемента.

Ключевые слова:

природный гипс, нефелиновый концентрат, механоактивация, вяжущие свойства.

BLENDED MECHANICALLY ACTIVATED BINDING MATERIAL BASED ON CALCIUM SULFATE DIHYDRATE

B. I. Gurevich, A. M. Kalinkin, E. V. Kalinkina, V. V. Tyukavkina

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

Binding properties of mechanically activated mixture involving natural calcium sulfate dihydrate and nepheline concentrate as a mineral additive, have been studied. The content of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in the mixture has been up to 70 mas. %. Compressive strength of the cement stone based on the mechanically activated mixture that is hardened in dry conditions has been ~ 10 MPa after 1 day of curing. Curing for 28 days results in increasing the compressive strength up to 48 MPa. This is considerably higher than the corresponding values for the common roasting free gypsum cement.

Keywords:

natural gypsum, nepheline concentrate, mechanical activation, binding properties.

Целью данной работы является изучение вяжущих свойств механоактивированной композиции, состоящей из природного гипса Звозского месторождения (Архангельская обл.) и минеральной добавки (нефелинового концентрата — НК) производства АО «Апатит» (Мурманская обл.). Минеральный состав НК, мас. %: нефелин 75–80; полевые шпаты 8–16; вторичные минералы по нефелину 1,5–10; эгирин 1,5–5; титаномагнетит 0,4–0,6; апатит 0,2–0,8; сфен 0,5–1,0. Природный гипс представлен двуводным сульфатом кальция. Химические составы компонентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав компонентов, мас. %

Компонент	Нефелиновый концентрат	Гипс*
SiO_2	43,37	–
Al_2O_3	29,48	–
FeO	–	–
Fe_2O_3	2,90	–
CaO	0,84	35,96
MgO	0,27	–
Na_2O	12,7	–
K_2O	9,01	–
TiO_2	0,27	–
P_2O_5	0,03	–
SO_3	–	43,37
П. п. п.	1,13	–
Прочие	–	1,24

* Помимо указанных компонентов содержание H_2O — 18,9 %.

Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в смеси гипс — НК составляло от 5 до 70 мас. %. Механоактивацию (МА) смеси гипса и НК проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО–2 [1] в воздушной среде при центробежном факторе 40 g с применением стальных барабанов и стальных шаров диаметром 8 мм в течение 270 с. Соотношение масса шаров : масса загрузки равнялось 6.

Использование в составе композиционных вяжущих двуводного гипса позволяет исключить операцию обжига по сравнению с известной технологией, поскольку для получения традиционного строительного гипса необходима операция термической обработки исходного сырья. Возможности твердения систем на основе двуводного сульфата кальция по безгидратационному механизму в результате перекристаллизации за счет присутствия тонких фракций $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с применением прессования образцов обсуждаются в работе [2].

При совместной механоактивации наряду с диспергированием компонентов композиции согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) происходит уменьшение интенсивностей пиков и их уширение. Причем для более мягкого гипса (твердость по шкале Мооса — 2) этот процесс выражен в большей степени, чем для нефелина (твердость — 5,5–6,0).

Кроме того, по данным термического анализа МА приводит к частичной дегидратации гипса. После 270 с МА содержание кристаллизационной воды составляет 40–45 мас. % от ее содержания в исходном гипсе. Эти факторы способствуют повышению растворимости гипса и его дальнейшей перекристаллизации. О перекристаллизации

двуводного гипса свидетельствует рост интенсивностей и уменьшение ширины его рефлексов в рентгенограмме образца твердения по сравнению с рефлексами $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в механоактивированной смеси (рис. 1).

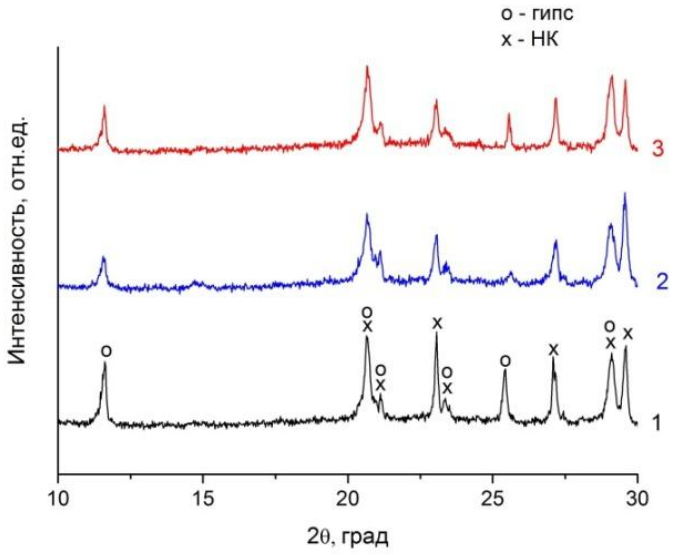


Рис. 1. Рентгенограммы: *1* — исходная смесь (50 % НК + 50 % гипс);
2 — смесь (50 % НК + 50 % гипс) после 270 с МА; *3* — образец после твердения механоактивированной смеси на воздухе (влажность 60–70 %) в течение 1 сут

С использованием формулы Шеррера по изменению полуширины дифракционного максимума $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $2\theta = 11{,}60^{\circ}$ (d = 0,7630 нм), был рассчитан средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) двуводного гипса в зависимости от продолжительности твердения на воздухе механоактивированной смеси (50 % НК + 50 % гипс). В течение первых 7 сут твердения размер кристаллитов гипса в результате перекристаллизации увеличивается в 1,7 раза и в дальнейшем практически не изменяется (рис. 2), что согласуется с данными по прочности соответствующих образцов (табл. 2).

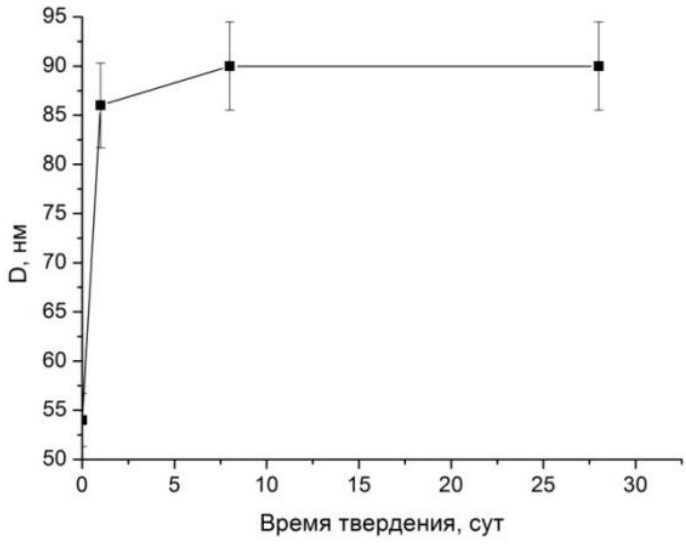


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллитов (D) двуводного гипса от продолжительности твердения на воздухе (влажность 60–70 %) механоактивированной смеси (50 % НК + 50 % гипс)

Композиция гипс — НК согласно полученным результатам является воздушным вяжущим. Прочность при сжатии цементного камня на основе механоактивированных смесей гипса и нефелина при их массовом отношении 1 : 1, твердеющих при влажности 60–70 %, через 1 сут достигает ~ 10 МПа, а через 28 сут увеличивается до 48 МПа (табл. 2). Прочность марочного строительного гипса не превышает 25 МПа (марка «Г25»).

Таблица 2

Влияние количества двуводного гипса на прочность при сжатии композиции «НК — гипс — вода» при твердении на воздухе

Состав, мас. %		Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа				$R_{сж7}$ / $R_{сж1}$	$R_{сж180}$ / $R_{сж1}$
Гипс	НК	1 сут	7 сут	28 сут	180 сут		
Влажность 60–70 %							
–	100	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0
5	95	1,4	1,4	2,0	2,2	1,0	1,6
10	90	1,9	3,3	3,9	4,4	1,74	2,3
20	80	7,0	18,2	21,6	22,5	2,6	3,2
30	70	8,0	21,7	22,8	27,9	2,7	3,5
50	50	10,7	44,3	47,8	46,3	4,1	4,3
70	30	6,5	39,7	45,5	46,5	6,1	7,2
Влажность 95–100 %							
20	80	0,8	0,8	0,8	3,8	1,0	4,8
30	70	0,6	0,6	0,6	4,6	1,0	7,6
50	50	0,8	0,9	1,9	10,3	1,0	12,8
70	30	0,9	0,9	4,3	18,4	1,0	20,4

Примечание. Температура 20 ± 2 ºС, время МА 270 с, В / Т = 0,25.

При твердении во влажных условиях (влажность 95–100 %) прочность существенно ниже, но через полгода может достигнуть 18 МПа. Высокие показатели по прочности получены для составов, содержащих 50–70 % гипса. Следует отметить, что косвенным подтверждением влияния НК на перекристаллизацию и твердение гипса в составе механоактивированной смеси служит заметная прочность образцов при твердении во влажной среде.

Таким образом, в результате МА смеси двуводного гипса и НК получено воздушное вяжущее, которое может найти применение в строительстве. Данная разработка защищена патентом РФ [3].

Авторы благодарят Е. С. Серову за помощь в экспериментальных исследованиях.

Литература

1. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
2. О возможности твердения систем на основе двугидрата сульфата кальция / А. Ф. Полак и др. // Изв. вузов. Строительство. 1987. № 10. С. 55–59.
3. Пат. 2612287 Рос. Федерация, МПК С 04 В 11/28, 18/04 (2006.01). Способ получения гипсового вяжущего / Гуревич Б. И., Калинкин А. М., Калинкина Е. В., Тюкавкина В. В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2016107886/03; заявл. 03.03.16; опубл. 06.03.2017, Бюл. № 7.

Сведения об авторах

Гуревич Бася Израильевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Калинкин Александр Михайлович
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Калинкина Елена Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Тюкавкина Вера Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

Gurevich Basya Izrail'evna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Kalinkin Aleksandr Mikhailovich
Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Kalinkina Elena Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Tyukavkina Vera Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.832-837
УДК 666.9 : 53.091

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ШЛАКОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ НА ИХ ГИДРАТАЦИЮ

А. М. Калинкин[1], Санжай Кумар[2], Б. И. Гуревич[1], Т. К. Алекс[2], Е. В. Калинкина[1], С. К. Нат[2], В. В. Тюкавкина[1], Ракеш Кумар[2]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Национальная металлургическая лаборатория, г. Джамшедпур, Индия

Аннотация

Представлены результаты исследований, направленных на повышение реакционной способности гранулированного Cu–Ni-шлака комбината «Печенганикель» и Zn-шлака предприятия "Hindustan Zinc Ltd." с целью получения на их основе геополимеров и других вяжущих веществ. С применением данных изотермической калориметрии показано, что механоактивация шлаков в атмосфере CO_2 заметно повышает скорость их гидратации по сравнению с механоактивацией в воздушной среде. Механоактивация шлаков в углекислом газе способствует также росту прочности при сжатии цементного камня.

Ключевые слова:
шлаки цветной металлургии, гидратация, механоактивация, углекислый газ, калориметрия.

INFLUENCE OF ATMOSPHERE OF MECHANICAL ACTIVATION OF NON-FERROUS METALLURGY SLAGS ON THEIR HYDRATION

A. M. Kalinkin[1], Sanjay Kumar[2], B. I. Gurevich[1], T. C. Alex[2], E. V. Kalinkina[1], S. K. Nath[2], V. V. Tyukavkina[1], Rakesh Kumar[2]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

Abstract

Results of investigation towards increasing the reactivity of granulated Cu–Ni slag from "Pechenganickel" smelter plant and Zn slag from M/s Hindustan Zinc Ltd. in order to prepare geopolymers and other binding materials on their basis have been presented. With the use of isothermal calorimetry data it has been shown that mechanical activation of the slags in CO_2 atmosphere notably increases the rate of their hydration in comparison to mechanical activation in air. Mechanical activation of the slags in carbon dioxide promotes also the development of compressive strength of the cement stone.

***Keywords*:**
non-ferrous metallurgy slags, hydration, mechanical activation, carbon dioxide, calorimetry.

Ежегодно в мире в качестве отходов переработки различных руд производится огромное количество металлургических шлаков, исчисляемое сотнями миллионов тонн [1]. Наиболее рациональным способом утилизации шлаков является получение композиционных вяжущих на основе традиционного портландцемента, а также применение в составе относительно новых видов цементов, таких как вяжущие щелочной активации [2, 3]. Вяжущие щелочной активации или геополимеры - перспективный класс материалов, которые получают в результате взаимодействия природных и синтетических силикатов и алюмосиликатов со щелочными агентами. Их отличают высокие физико-механические характеристики, а также сравнительная простота процесса получения, при котором существенно снижены выбросы CO_2 в окружающую среду. Вяжущие щелочной активации могут применяться не только в строительстве, но и

как матрицы для иммобилизации токсичных отходов [4–8]. Шлакощелочные вяжущие являются подклассом вяжущих щелочной активации. Шлакощелочные вяжущие синтезируют при взаимодействии шлакового прекурсора (как правило, измельченный гранулированный доменный шлак) и щелочного активизатора (например, раствор гидроксида натрия или жидкое стекло). По сравнению с доменным шлаком шлаки цветной металлургии характеризуются пониженным содержанием кальция и повышенным содержанием железа [1, 8]. Вследствие этого гидравлическая активность шлаков цветной металлургии меньше, чем доменных.

В данной работе представлены результаты исследований по влиянию механоактивации (МА) шлаков цветной металлургии (медно-никелевого и цинкового) в воздушной среде и в атмосфере углекислого газа на их гидравлическую активность. Использование CO_2 как среды МА обусловлено следующими обстоятельствами. Известно, что реакционная способность поверхностных слоев частиц порошков может заметно изменяться при механической обработке. Важным фактором, влияющим на состояние поверхности порошка, является газовая среда, в которой производится МА [9–11]. Ранее обнаружено, что длительное истирание Ca,Mg-содержащих силикатов сопровождается поглощением ими больших количеств (более 10 мас. %) атмосферного CO_2 [12]. Эффект карбонизации усиливается при МА в атмосфере чистого CO_2 [13].

Объектами исследования являлись гранулированный магнезиально-железистый шлак (Cu–Ni-шлак) комбината «Печенганикель» (Мурманская обл.) и цинковый шлак компании “Hindustan Zinc Ltd.” (Читторгарх, штат Раджастан, Индия). Химические составы шлаков приведены в таблице.

Химический состав шлаков, мас. %

Компонент	SiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	S	Co	Ni	Cu	ZnO	PbO
Cu–Ni шлак	36,87	5,44	2,47	31,08	2,11	11,92	1,18	0,76	0,10	0,24	0,16	–	–
Zn шлак	18,08	8,17	34,28	–	17,91	1,93	0,68	1,41	–	–	–	9,21	1,22

Механоактивацию шлаков проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице «АГО–2» в воздушной среде и атмосфере CO_2. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. В результате затворения молотых шлаков жидким стеклом или раствором гидроксида натрия изготавливались образцы геополимеров размером 1,41 х 1,41 х 1,41 см, которые твердели во влажных условиях при температуре 20–22 °С. Подробно методика МА и приготовления образцов описана в [14, 15].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра “Shimadzu XRD 6000” (CuK_α-излучение). ИК-спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре “Nicolet 6700 FTIR” в таблетках бромида калия. Содержание CO_2 в образцах определяли с помощью анализатора “ELTRA CS–2000”. Удельная поверхность измерялась методом воздухопроницаемости, а также методом БЭТ на установке “FlowSorb II 2300” (Micromeritics).

Калориметрические измерения тепловыделения при гидратации образцов проводили с помощью изотермических калориметров “TAM Air” и “TAM III”.

Данные РФА Cu–Ni-шлака после 10 мин МА в воздушной среде и в CO_2 (центробежный фактор 20 g) представлены на рис. 1. Рентгенограммы для обоих образцов подобны: на фоне аморфного гало в них присутствуют рефлексы скелетных кристаллов оливина (PDF N76–554).

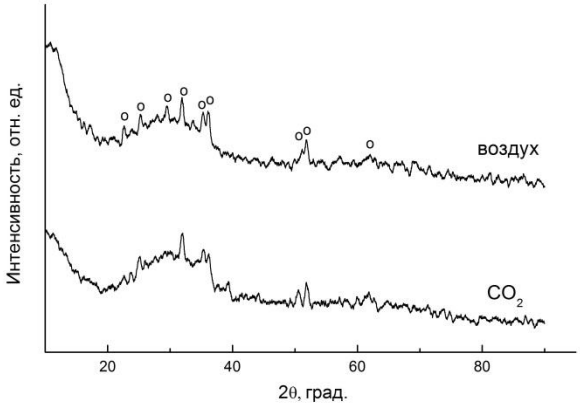


Рис. 1. Рентгенограммы Cu–Ni-шлака после МА в воздушной среде и в CO_2 (о — рефлексы оливина)

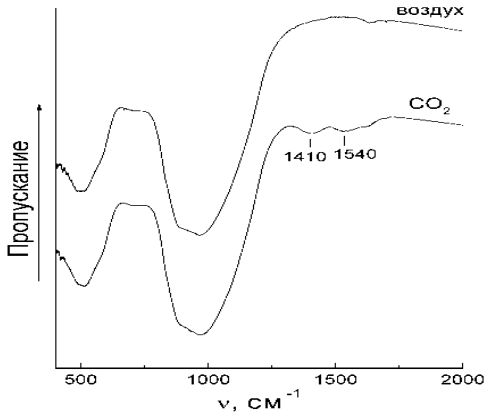


Рис. 2. ИК-спектры Cu–Ni-шлака после МА в воздушной среде и в CO_2

Согласно данным анализа среднее содержание CO_2 в исходном Cu–Ni-шлаке составило 0,015 ± 0,005 %. Для образцов этого шлака после МА в воздушной среде и углекислом газе содержание CO_2 составило 0,12 ± 0,02 и 0,81 ± 0,03 % соответственно. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии, которые приведены на рис. 2. Отчетливо видно, что в ИК-спектре Cu–Ni-шлака, измельченного в углекислом газе, присутствует двойная полоса с максимумами при 1410 и 1540 $см^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям карбонатной группы, образующейся в результате механосорбции CO_2 [12, 13].

Результаты калориметрического исследования гидратации образцов механоактивированного Cu–Ni-шлака, затворенного растворами жидкого стекла с модулем 1,5 и 2,0, представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Измерения проводились с помощью изотермического теплопроводящего калориметра "TAM Air" при 27 °C, масса образцов геополимеров составила 7 г. Из приведенных на рис. 3 и 4 данных следует, что гидратация Cu–Ni-шлака, механоактивированного в CO_2, начинается раньше и протекает более интенсивно по сравнению со шлаком после МА в воздушной среде.

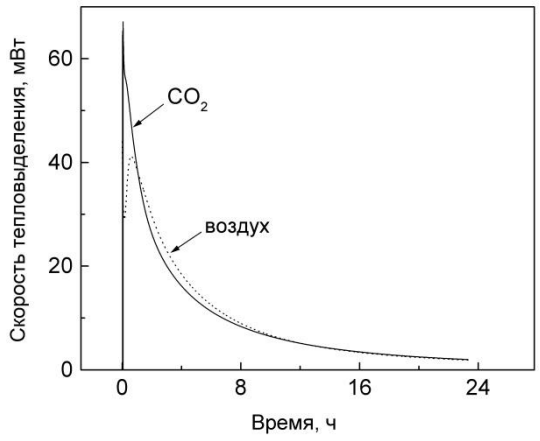


Рис. 3. Скорость тепловыделения при гидратации образцов Cu–Ni-шлака, механоактивированного в воздушной среде и в CO_2, затворенного раствором жидкого стекла с модулем 1,5

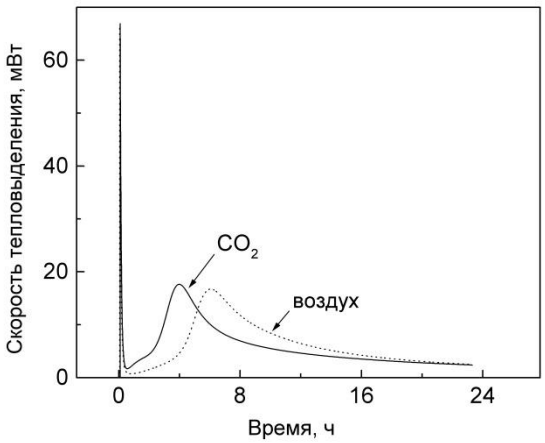


Рис. 4. Скорость тепловыделения при гидратации образцов Cu–Ni-шлака, механоактивированного в воздушной среде и в CO_2, затворенного раствором жидкого стекла с модулем 2,0

Ускоренная гидратация механохимически карбонизированного Cu–Ni-шлака способствует росту прочности геополимеров на его основе. Образцы геополимеров готовились смешением механоактивированного шлака и жидкого стекла с модулем 1,5. Расход щелочного активизатора составил 3 мас. % Na_2O в составе жидкого стекла по отношению к массе шлака. Для шлака после МА в CO_2 прочность геополимеров при сжатии в возрасте 1, 7 и 28 сут составила 54, 77 и 94 МПа соответственно. Прочность для шлака после МА в воздушной среде равнялась 51, 75 и 81 МПа соответственно.

Аналогичные данные получены при изучении гидратации Zn-шлака, механоактивированного в воздушной среде и в CO_2 в течение 3 мин (центробежный фактор 40 g). По данным РФА в составе Zn-шлака присутствует значительная доля аморфной фазы, а основной кристаллической фазой является вюстит FeO (PDF N6–615) — рис. 5. Как и в случае Cu–Ni-шлака (рис. 1), вид рентгенограмм механоактивированного Zn-шлака для двух сред МА практически одинаков. В ИК-спектре Zn-шлака после МА в CO_2 (не приведен) также появляется двойная полоса поглощения карбонатной группы с максимумами при 1535 и 1415 $см^{-1}$.

Скорость тепловыделения при гидратации образцов Zn-шлака, механоактивированного в CO_2 и затворенного 6 М раствором NaOH, заметно выше, чем для шлака после МА в воздушной среде (рис. 6). Данные получены с использованием калориметра "TAM Air" при 27 °C. Образцы готовили смешением 7 г шлака с 3,5 мл раствора гидроксида натрия. Как следует из рис. 6, МА Zn-шлака в углекислом газе приводит также к ощутимому росту интегральной теплоты гидратации. Это указывает на повышение реакционной способности Zn-шлака в результате его механохимической карбонизации.

С использованием Zn-шлака, механоактивированного в воздушной среде и в CO_2, и 6 М раствора NaOH были приготовлены образцы геополимеров (расход щелочного агента — 3 мас. % Na_2O). Как и в случае Cu–Ni-шлака, МА Zn-шлака в углекислом газе привела к повышению вяжущих свойств геополимера. Прочность при сжатии в возрасте 1, 7, 28 сут составила 11, 57, 74 МПа (МА в воздушной среде) и 23, 59, 88 МПа (МА в CO_2) соответственно.

Для Cu–Ni-шлака было проведено также исследование влияния атмосферы МА на его гидратацию без применения химических активизаторов. Образцы готовились с использованием шлака, механоактивированного на воздухе и в CO_2 в течение 5 мин, и дистиллированной воды. Соотношение вода : шлак составило 0,23. Как и следовало ожидать, без использования щелочного активизатора гидратация шлака по данным калориметрических измерений (рис. 7) протекает существенно медленнее по сравнению с гидратацией в составе

геополимера (рис. 3 и 4). Измерения проводились с помощью изотермического калориметра «TAM III» при 25 °C в течение 100 сут. Вместе с тем отчетливо проявляется обнаруженная тенденция: МА в CO_2 ощутимо ускоряет гидратацию шлака, поскольку основной экзопик на кривой скорости тепловыделения в этом случае появляется примерно на 20 сут раньше, чем для шлака после МА в воздушной среде (рис. 7). Ранее было показано, прочность при сжатии образцов на основе Cu–Ni-шлака, механоактивированного в CO_2, без использования щелочного активизатора в возрасте 180 и 360 сут достигает 20 и 24 МПа соответственно, что на порядок больше аналогичной величины для шлака, механоактивированного в воздушной среде [15].

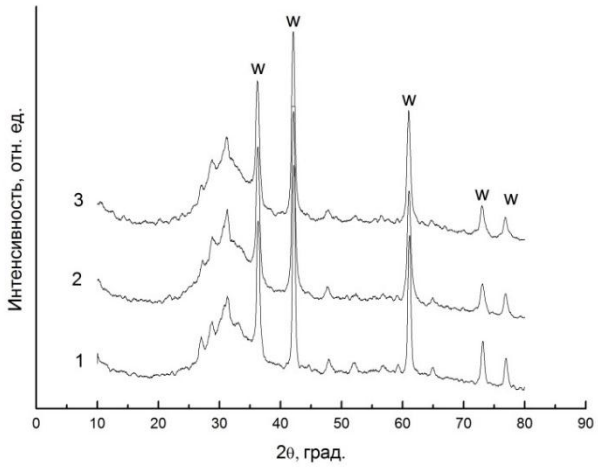


Рис. 5. Рентгенограммы Zn-шлака:
1 — исходный; *2* — после МА в CO_2; *3* — после МА в воздушной среде (*w* — рефлексы вюстита)

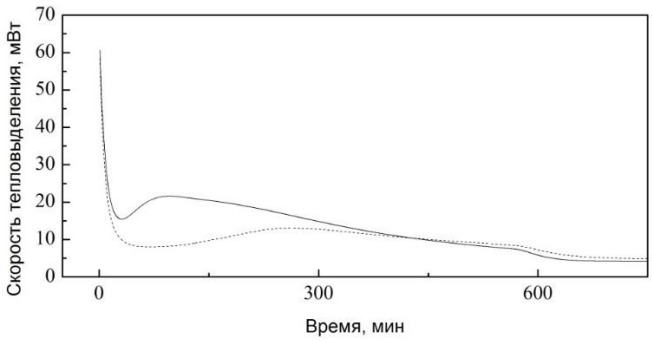


Рис. 6. Скорость тепловыделения при гидратации образцов Zn-шлака, механоактивированного в воздушной среде (пунктир) и в CO_2 (сплошная линия), затворенного 6 М-м раствором NaOH

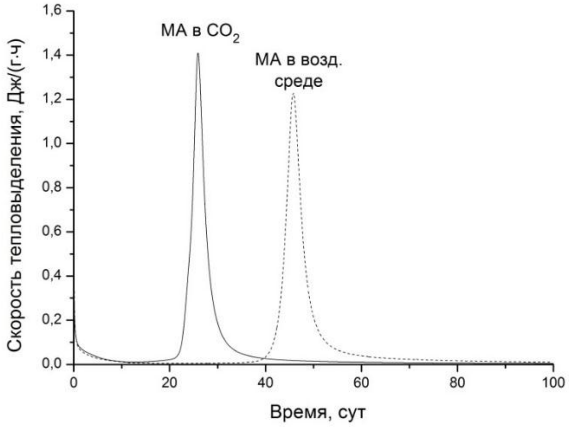


Рис. 7. Скорость тепловыделения при гидратации образцов Cu–Ni-шлака, механоактивированного в воздушной среде (пунктир) и в CO_2 (сплошная линия), затворенного водой

Таким образом, предварительная МА шлаков цветной металлургии (медно-никелевого и цинкового) в атмосфере углекислого газа существенно повышает их гидравлическую активность по сравнению с МА в воздушной среде. Механизм влияния углекислого газа как среды МА на гидратацию шлаков, вероятно, заключается в следующем. Молекулы CO_2 под влиянием механических воздействий проникают в объем структурно разупорядоченной силикатной матрицы с образованием искаженных карбонатных групп [12–15]. При этом существенно изменяется не только структура, но и химический состав наружных слоев частиц, непосредственно участвующих в реакциях гидратации. В результате реакционная способность шлака повышается, интенсифицируется его растворение при взаимодействии с затворителем и последующее формирование цементного камня.

Авторы благодарят И. А. Звереву и М. С. Мышенкова за проведение измерений с использованием калориметра «ТАМ III», а также Е. С. Серову за помощь в экспериментальных исследованиях.

Литература

1. Piatak N. M., Parsons M. B., Seal R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review // Appl. Geochem. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
2. Shi C., Qian J. High performance cementing materials from industrial slags — a review // Resour. Conserv. Recycl. 2000. Vol. 29. P. 195–207.
3. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries // Resour. Conserv. Recycl. 2006. Vol. 48. P. 301–314.
4. Davidovits J. Geopolymers — inorganic polymeric new materials // J. Therm Anal. 1991. Vol. 37. P. 1633–1656.
5. Alkali-activated materials: state of the art report of RILEM TC 224-AAM / editors: J. L. Provis, J. S. J. van Deventer. Dordrecht: RILEM/Springer, 2014.
6. Provis J. L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials // Cem. Concr. Res. 2015. Vol. 78 A. P. 110–125.
7. Shi C., Krivenko P. V., Roy D. M. Alkali-activated cements and concretes. Abingdon: Taylor & Francis, 2006.
8. Гуревич Б. И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 179 с.
9. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
10. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
11. Ходаков Г. С. Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов // Колл. журнал. 1994. Т. 56, № 1. С. 113–128.
12. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding. I. Diopside / E. V. Kalinkina et al. // Int. J. Miner. Process. 2001. Vol. 61, № 4. P. 273–288.
13. Эффект глубокой карбонизации диопсида при механической активации в среде CO_2 / А. М. Калинкин и др. // Доклады РАН. 2001. Т. 378, № 2. С. 233–237.
14. Geopolymerisation behavior of Cu–Ni slag mechanically activated in air and in CO_2 atmosphere / A. M. Kalinkin et al. // Int. J. Miner. Process. 2012. Vol. 112–113. P. 101–106.
15. Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere / T. C. Alex et al. // Int. J. Miner. Process. 2013. Vol. 123. P. 102–107.
16. Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина / Б. И. Гуревич и др. // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 63–71.

Сведения об авторах

Калинкин Александр Михайлович
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Кумар Санжай
PhD, Национальная металлургическая лаборатория, г. Джамшедпур, Индия
sanjay_kumar_nml@yahoo.com
Гуревич Бася Израильевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Алекс Томас К.
PhD, Национальная металлургическая лаборатория, г. Джамшедпур, Индия
tc_alex@yahoo.com
Калинкина Елена Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Нат Сусанта К.
PhD, Национальная металлургическая лаборатория, г. Джамшедпур, Индия
nathsusanta@gmail.com

Тюкавкина Вера Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Кумар Ракеш
PhD, Национальная металлургическая лаборатория, г. Джамшедпур, Индия
rakesh_kumar_nml@yahoo.com

Kalinkin Aleksandr Mikhailovich
Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Kumar Sanjay
PhD, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
sanjay_kumar_nml@yahoo.com
Gurevich Basya Izrail'evna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Alex Thomas C.
PhD, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
tc_alex@yahoo.com
Kalinkina Elena Vladimirovna
PhD (Engineering), I I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Nath Susanta K.
PhD, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
nathsusanta@gmail.com
Tyukavkina Vera Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Kumar Rakesh
PhD, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
rakesh_kumar_nml@yahoo.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.837-842
УДК 666.9 + 53.091

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК

Е. В. Калинкина, Б. И. Гуревич, А. М. Калинкин, В. В. Тюкавкина, Е. С. Серова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изучены вяжущие свойства механоактивированных композиций на основе портландцемента и минеральных добавок, в качестве которых использованы горнопромышленные отходы предприятий Мурманской области, а также минеральные концентраты. На примере минеральных добавок (магнезиально-железистого шлака и нефелинового концентрата) методом рентгеновской дифракции in situ в сочетании с методом Ритвельда исследована динамика фазообразования на ранних стадиях гидратации механоактивированных смешанных вяжущих.

Ключевые слова:

портландцемент, минеральные добавки, механоактивация, вяжущие свойства.

MECHANICALLY ACTIVATED BLENDS BASED ON PORTLAND CEMENT AND MINERAL ADDITIVES

E. V. Kalinkina, B. I. Gurevich, A. M. Kalinkin, V. V. Tyukavkina, E. S. Serova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

Binding properties of mechanically activated blends based on Portland cement and mineral additives, have been studied. Mining wastes of the Murmansk Region enterprises and mineral concentrates have been used as the mineral additives. By the example of magnesia ferriferous slag and nepheline concentrate as the mineral additives, phase formation dynamics during the early stage of hydration of mechanically activated blends, has been investigated.

***Keywords*:**

Portland cement, mineral additives, mechanical activation, binding properties.

В соответствии с мировыми тенденциями развития цементных технологий согласно прогнозам [1] в обозримом будущем основным вяжущим материалом станет классический портландцемент (ПЦ) общего назначения с содержанием клинкера в нем на уровне примерно 70 %. Остальные 30 % будут представлены минеральными добавками природного, техногенного и искусственного происхождения, наиболее распространенными из которых в настоящее время являются гранулированный доменный шлак, низкокальциевая зола-унос и известняк. Изготовление цементов с участием минеральных добавок в виде бесклинкерных компонентов ведет к расширению ассортимента цементов, позволяя получать высококачественные морозо- и химически стойкие, а также высокопрочные бетоны при низком содержании цементного клинкера, и этим облегчает решение экологических и экономических вопросов, связанных с производством клинкера.

На сегодняшний день уже есть достаточно большое количество разработок, связанных с получением таких высокоэффективных композиционных вяжущих веществ. Однако расширение номенклатуры доступных бесклинкерных добавок к цементу, базирующихся на местных природных и техногенных ресурсах, является крайне востребованным. Одним из примеров разработанной и внедренной ИХТРЭМС КНЦ РАН технологии получения композиционного цемента является шлакопортландцемент с использованием гранулированного магнезиально-железистого шлака комбината «Печенганикель» [2]. Дополнительный положительный эффект с точки зрения повышения прочности цементного камня может быть достигнут за счет применения механоактивации (МА) компонентов вяжущих [3–5]. В данной работе представлены результаты наших исследований по изучению вяжущих свойств механоактивированных композиций на основе ПЦ и минеральных добавок. В качестве минеральных добавок использовали: магнезиально-железистый шлак комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская горно-металлургическая компания», железорудный концентрат (ЖРК) ОАО «Олкон» и хвосты обогащения (ХО) этого же предприятия, а также нефелиновый (НК) и титаномагнетитовый (ТК) концентраты АО «Апатит».

Для приготовления композиций применяли портландцементный клинкер Савинского завода и природный гипс (Архангельская обл.). Химические составы клинкера, гипса, а также минеральных добавок приведены в таблице. Минеральный состав ЖРК, мас. %: магнетит — 91,0–92,0, гематит — 1,0–2,0, кварц — 2,0–3,0, амфибол — 0,5–1,0, пироксен — 0,3–0,5, полевой шпат — 0,5–1,0, прочие — 0,2–0,5, Минеральный состав ХО, мас, %: магнетит — 4,4; гематит — 15,9, кварц — 65–70. Минеральный состав НК, мас. %: нефелин 75–80, полевые шпаты 8–16, вторичные минералы по нефелину 1,5–10, эгирин 1,5–5, титаномагнетит 0,4–0,6, апатит 0,2–0,8, сфен 0,5–1. Минеральный состав шлака, мас. %: магнезиально-железистое стекло 95–98, кристаллическая фаза (скелетные кристаллы оливина) 2–5, рудные минералы 1–3. ТК содержал 90–95 мас. % титаномагнетита, остальное — примеси нефелина, эгирина и др.

Химический состав компонентов композиционных цементов, мас. %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3
Клинкер	22,65	4,96	–	3,27	63,35	2,12	1,0	0,67	–	0,30	1,14
Гипс*	–	–	–	–	25,25	–	–	–	–	–	43,37
Шлак	40,88	6,90	35,40	–	2,65	10,71	1,5	0,6	–	–	1,77
ЖРК	7,75	0,40	26,70	63,40	0,60	0,80	0,06	0,06	0,05	0,02	–
ХО	67,00	4,48	1,34	18,63	4,37	3,39	–	0,81	1,00	–	0,32
НК	43,37	29,48	–	2,90	0,84	0,27	12,7	9,01	0,27	0,03	–
ТК	2,50	1,15	40,50	34,50	1,65	0,65	0,60	0,40	15,50	0,40	–

* Помимо указанных компонентов содержание H_2O — 18,9 %.

Совместную МА композиций (ПЦ + минеральная добавка) проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице «АГО–2» в воздушной среде при центробежном факторе 40 g. Продолжительность МА композиций 270 с, (для смеси ПЦ с НК — 150 с). Удельную поверхность ($S_{уд.}$) порошков определяли методом воздухопроницаемости. Образцы размером 1,41 х 1,41 х 1,41 см твердели на воздухе при влажности 95–100 % и температуре 20 ± 2 ºС, Соотношение В/Ц для большинства составов находилось в пределах 0,25–0,31. Более подробно условия приготовления образцов и испытания их на прочность описаны в [6–8].

При изучении динамики фазообразования на начальных стадиях гидратации непрерывную съемку рентгенограмм твердеющих цементов проводили на дифрактометре высокого разрешения Rigaku “Ultima IV” в интервале углов 2θ от 5 до 60 ° со скоростью 2 °/мин в автоматическом режиме в течение 22 ч. Температура образцов во время съемки составляла 22–24 ºС. Количественный фазовый анализ твердеющих смесей выполняли методом Ритвельда с помощью программы Topas 4.2 [9].

На рисунке 1 представлены зависимости удельной поверхности ($S_{уд.}$) ПЦ и минеральных добавок от продолжительности их раздельной МА. Степень диспергирования изученных компонентов изменяется в ряду: НК > ХО > ТК ≈ ПЦ ≈ шлак > ЖРК.

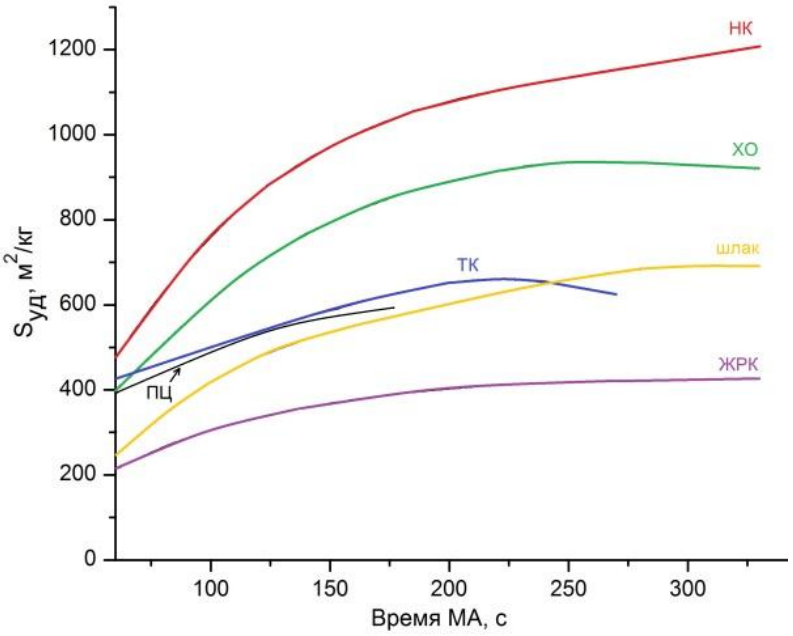


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд.}$) ПЦ и минеральных добавок от времени раздельной МА

Изменение $S_{уд.}$ порошков зависит от скоростей двух противоположно направленных процессов — разрушения частиц и их агрегации [10]. Скорость диспергирования для всех компонентов композиций закономерно снижается с увеличением продолжительности МА (рис. 1), что свидетельствует об усилении процессов агрегации. Известно, что при МА в аппаратах повышенной мощности кинетика диспергирования имеет свои особенности. На начальном этапе МА скорость роста $S_{уд.}$ обратно пропорциональна твердости и прочности веществ. Однако при больших энергонапряженностях, что характерно для планетарных мельниц, очень быстро размер частиц снижается до значений, при которых образование трещин и хрупкое разрушение прекращается. В результате начинает усиливаться образование агрегатов частиц и связанный с этим переход в состояние пластического течения, в ходе которого интенсивно генерируются дефекты, ответственные за реакционную способность материала (дислокации, точечные дефекты и др.) [11]. Твердости всех главных компонентов смешанных цементов находятся в достаточно узком интервале 5,5–7,0. Это означает, что ход кривых $S_{уд.}$ (рис.1) в основном определяется процессами агрегации и пластического течения, которые зависят от структурно-химических особенностей минеральных фаз. Наибольшей склонностью к агрегации, по-видимому, обладает ЖРК, а наименьшей — НК.

При МА всех изученных композиций по данным рентгенофазового анализа происходит снижение интенсивностей и уширение рефлексов исходных твердых фаз, новых соединений не обнаружено. На рис. 2 для примера приведена рентгенограмма исходного и механоактивированного ТК. Степень аморфизации после механической обработки, оцененная по соотношению высоты пиков исходного и механоактивированного ТК, составляет приблизительно 50 %.

Зависимости относительной прочности при сжатии ($R_{сж}$) образцов композиций, включающих ТК, шлак и НК, в средние (28 сут) и дальние (360 или 220 сут) сроки твердения от содержания в ней минеральной добавки приведены на рис. 3–5 соответственно. Прочность выражена в процентах по отношению к прочности образца бездобавочного ПЦ, механоактивированного в таких же условиях и твердевшего в течение такого же времени. Выявлены следующие тенденции. Для композиций, содержащих шлак (рис. 4), НК (рис. 5) и ХО (данные не приведены), при определенных соотношениях компонентов наблюдаются значения $R_{сж}$ выше 100 %. Другими словами, несмотря на «разбавление» ПЦ, прочность в абсолютном значении возрастает. Наиболее отчетливо это выражено для композиции с НК (рис. 5), для которой синэргетический эффект проявляется как в случае средних, так и дальних сроков твердения, а оптимальное содержание добавки составляют 20–30 %.

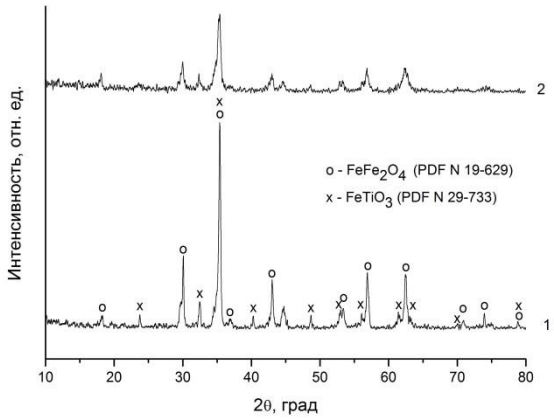


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (*1*) и механоактивированного (*2*) ТК

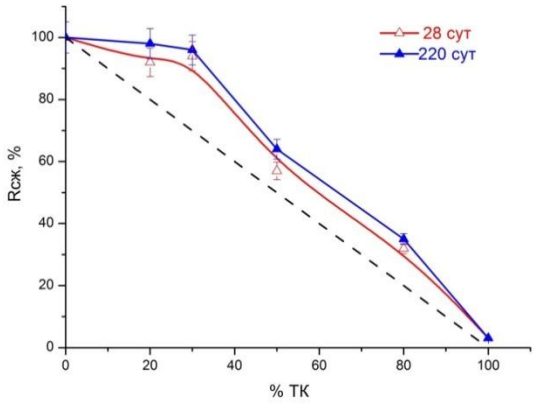


Рис. 3. Зависимость относительной прочности при сжатии композиции (ПЦ + ТК) в возрасте 28 и 220 сут от содержания ТК (пунктир — см. текст)

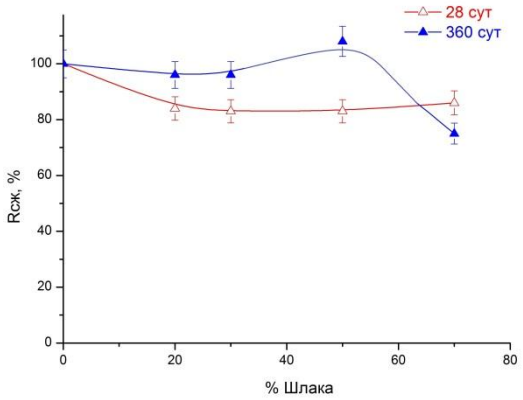


Рис. 4. Зависимость относительной прочности при сжатии композиции (ПЦ + шлак) в возрасте 28 и 360 сут от содержания шлака

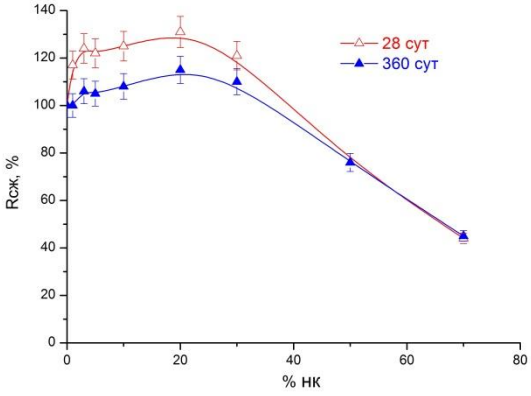


Рис. 5. Зависимость относительной прочности при сжатии композиции (ПЦ +НК) в возрасте 28 и 360 сут от содержания НК

Что касается твердения смешанных вяжущих с применением ТК (рис. 3) и ЖРК (данные не приведены), то для всех составов и сроков твердения получаем прочность, превосходящую расчетную величину $R_{сж}$, в первом приближении условно считая, что прочность продуктов твердения цемента линейно зависит от содержания добавки. Соответствующая такому расчету пунктирная линия полностью лежит ниже данных эксперимента (рис. 3).

Помимо высоких прочностных показателей композиция, содержащая ТК, обладает специальными характеристиками: средняя плотность образцов (28 сут) возрастает с увеличением доли ТК в смеси от 2280 кг/м^3 (0 % ТК) до 2810 кг/м^3 (50 % ТК). В сочетании с применением ТК как микронаполнителя [12] полученное композиционное вяжущее будет способствовать получению особо тяжелых бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Следует отметить также отсутствие роста или даже некоторое понижение относительной прочности при дальних сроках твердения по сравнению со средними. Эта тенденция не характерна лишь для композиции (ПЦ + шлак), для которой для большинства исследованных составов относительные значения $R_{сж}$ в возрасте 360 сут превышают таковые в возрасте 28 сут (рис. 4). Обращает на себя внимание также весьма «стабильный» ход зависимостей относительной прочности при сжатии в широком интервале замещения в композиции ПЦ шлаком (вплоть до 70 %). Вероятно, одной из причин этого является стеклообразное состояние шлака, обладающее, как известно, избыточной энергией и повышенной реакционной способностью по сравнению с кристаллическим.

Одним из инструментов, позволяющим изучать динамику фазообразования на ранних стадиях твердения композиционых вяжущих на основе ПЦ и минеральных добавок, является метод рентгеновской дифракции in situ в сочетании с методом Ритвельда [13]. Изменения содержания Ca_3SiO_5 (алита)) и $Ca(OH)_2$ (портландита) как продукта гидратации клинкера в механоактивированных композициях (ПЦ + шлак) и (ПЦ + НК) представлены на рис. 6 и 7 соответственно. Содержание минеральной добавки в обоих составах равнялось 30 %.

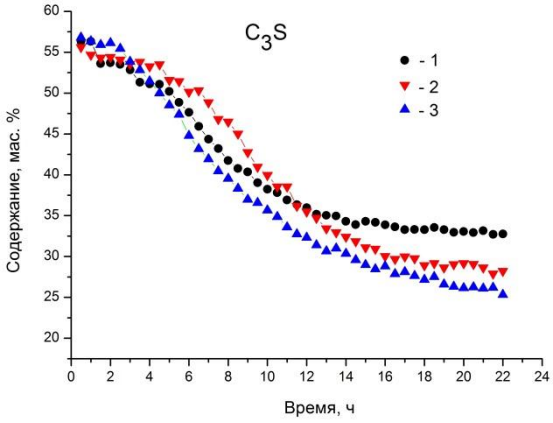


Рис. 6. Зависимость содержания алита в образцах от продолжительности твердения: *1* — ПЦ без добавок; *2* — (ПЦ + шлак); *3* — (ПЦ + НК)

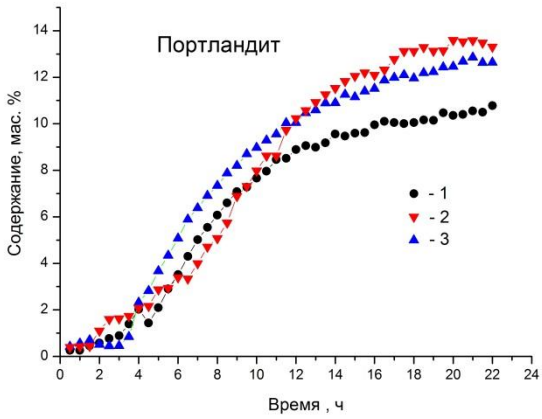


Рис. 7. Зависимость содержания портландита в образцах от продолжительности твердения: *1* — ПЦ без добавок; *2* — (ПЦ + шлак); *3* — (ПЦ + НК)

В соответствии с реакцией гидратации Ca_3SiO_5 [13]: $Ca_3SiO_5 + 3{,}9\ H_2O \rightarrow (CaO)_{1{,}7}\cdot SiO_2\cdot 2{,}6H_2O$ (C–S–H гель) + $1{,}3Ca(OH)_2$ ход кривых на рис. 6 и 7 имеет согласованный характер: снижение скорости (ускорение) убыли содержания алита происходит одновременно со снижением скорости (ускорением) роста содержания портландита. Для смешанных цементов к концу первых суток твердения степень протекания реакции гидратации заметно выше этой величины для чистого ПЦ. Прочность при сжатии в возрасте 1 сут составила 37,7, 32,9 и 34,1МПа для бездобавочного ПЦ, композиций (ПЦ + шлак) и (ПЦ + НК) соответственно. Полученные значения $R_{сж}$ превышают рассчитанные величины с учетом «разбавления» ПЦ (в предположении инертности добавки) для шлака и НК на 25 и 29 % соответственно. Это согласуется с данными динамики фазообразования (рис. 6 и 7) и результатами определения прочности при более длительных сроках твердения (рис. 4 и 5).

Таким образом, проведенные исследования показали, что при условии проведения предварительной совместной МА твердых компонентов композиций исследованные добавки на основе природного и техногенного минерального сырья Кольского полуострова являются активизаторами твердения ПЦ. Механизм влияния добавок, вероятно, связан с увеличением удельной поверхности компонентов при интенсивной механической обработке и генерацией дефектов на поверхности частиц, которые являются активными центрами, ускоряющими образование зародышей продуктов гидратации клинкерных минералов. В частности, это подтверждается результатами изучения динамики фазообразования, полученными с помощью метода рентгеновской дифракции in situ в сочетании с методом Ритвельда для ранней стадии твердения композиций (ПЦ + шлак) и (ПЦ + НК).

Литература

1. Георгичны З. Новые цементы и технологии производства альтернативных вяжущих // Цемент и его применение. 2013. № 2. С. 40–45.
2. Гуревич Б. И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 179 с.
3. Бикбау М. Я., Молчанов В. Н., Чень Лун. Производство механохимически активированных цементов (вяжущих) низкой водопотребности // Цемент и его применение. 2008. № 3. С. 80–87.
4. Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
5. Improved processing of blended slag cement through mechanical activation / S. Kumar et al. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39, no. 10. P. 3449–3452.
6. Влияние механоактивации нефелинового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов / Б. И. Гуревич и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, № 7. С. 1030–1035.
7. Использование железорудного концентрата в качестве компонента специальных материалов / Б. И. Гуревич и др. // Труды XII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 80-летию со дня рождения академика РАН Ф. П. Митрофанова (с междунар. участием). Апатиты: K & M, 2015. С. 346–348.
8. Механоактивированные цементы с минеральными добавками на основе сырья Кольского полуострова / А. М. Калинкин и др. // Цемент и его применение. 2017. № 1. С. 106–111.
9. Гидратация механоактивированных смешанных цементов: исследование методом рентгеновской дифракции in situ / А. М. Калинкин и др. // Неорг. материалы. 2015. Т. 51, № 8. С. 901–907.
10. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
11. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.

12. Титаномагентитовый концентрат как микронаполнитель для особо тяжелых бетонов / А. И. Калугин и др. // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов: мат-лы V всерос. науч. конф. с междунар. участием. Апатиты: КНЦ РАН, 2013. С. 88–90.
13. Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures / C. Hesse et al. // Powder Diffr. 2009. Vol. 24, no. 2. P. 112–115.

Сведения об авторах

Калинкина Елена Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Гуревич Бася Израильевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Калинкин Александр Михайлович
доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Тюкавкина Вера Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Серова Екатерина Сергеевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

Kalinkina Elena Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kalinkina@chemy.kolasc.net.ru
Gurevich Basya Izrail’evna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Kalinkin Aleksandr Mikhailovich
Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kalinkin@chemy.kolasc.net.ru
Tyukavkina Vera Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Serova Ekaterina Sergeevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.842-847
УДК 661.183.2

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

К. К. Кишибаев[1], С. В. Нечипуренко[1], Р. Р. Токпаев[1], А. А. Атчабарова[1], Ж. Т. Умирбекова[1], Х. С. Тасибеков[1], С. А. Ефремов[1], К. Ш. Ахметова[2]

[1] Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
[2] АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Казахстан

Аннотация

Представлены результаты по переработке отходов углерод-минерального и растительного сырья Казахстана с получением целевых сорбционных материалов. Изучены их физико-химические характеристики. Проведена апробация полученных материалов в процессах извлечения золота из промышленных растворов.

Ключевые слова:

углерод-минеральное сырье, растительное сырье, углеродные материалы, сорбенты, золото.

RECYCLING CARBON-MINERAL AND VEGETABLE RAW MATERIALS WASTE OF KAZAKHSTAN FOR THE PROCESS OF GOLD EXTRACTION

K. K. Kishibayev[1], S. V. Nechipurenko[1], R. R. Tokpayev[1], A. A. Atchabarova[1], Zh. T. Umirbekova[1], Kh. S. Tassibekov[1], S. A. Efremov[1], K. Sh. Akhmetova[2]

[1] Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
[2] JSC "Institute of Metallurgy and Enrichment" (JSC "IMaE"), Almaty, Kazakhstan

Abstract

The results of processing waste carbon-mineral and plant raw materials in Kazakhstan with the receipt of targeted sorption materials, are presented. Their physicochemical characteristics were studied. Approbation of the obtained materials in the processes of gold extraction from industrial solutions was carried out.

Keywords:

carbon-mineral raw materials, vegetable raw materials, carbon materials, sorbents, gold.

Введение

Создание новых материалов на основе безотходных технологий, рационального использования природных ресурсов, а также вовлечения в переработку возобновляемого сырья становятся все более актуальной задачей экономического развития многих стран мира. В настоящее время развитые страны получают доходы от подобной деятельности в десятки раз выше, чем развивающиеся, так как продают не сырье, а продукты глубокой переработки, стоимость которых несоизмеримо выше [1]. Поэтому повышение эффективности использования минерального и растительного сырья — важнейшая общегосударственная задача.

Выпуск новых материалов с заданными свойствами на основе безотходных технологий и рационального использования природных ресурсов путем вовлечения в переработку возобновляемого сырья является одной из актуальных задач науки и производства в целом. Так, растущие потребности различных отраслей промышленности Казахстана в углеродсодержащих материалах могут быть удовлетворены посредством использования отходов переработки углерод-минерального и растительного сырья Республики Казахстан. Данное возобновляемое вторичное сырье в Казахстане имеется в достаточных количествах для промышленного использования.

Объемы мирового и казахстанского потребления различных форм углерода за последние годы значительно выросли. Однако предприятия пищевой и химической отраслей страны испытывают дефицит отечественных углеродных материалов, в связи с отсутствием собственного Казахстанского производства многих из них, и вынуждены импортировать их из-за рубежа.

Например, активные угли на практике используются в качестве селективных полифункциональных катионообменников, причем в отличие от синтетических катионитов их легко регенерировать, они устойчивы к химическим, термическим и радиационным воздействиям. В настоящее время установлено, что благородные металлы окисляют поверхность углеграфитовых материалов с образованием различных функциональных поверхностных групп. При этом извлекаемые элементы восстанавливаются до металлического состояния и не удаляются рядом кислот высокой концентрации, что не позволяет эффективно выделять их из промышленных растворов сложного состава. Широкое использование угольных сорбентов для извлечения малых концентраций металлов из многокомпонентных систем обусловлено особенностями углей и их сорбционной матрицей, для которой характерны поверхностное комплексообразование с формированием связей металл — углерод и возможность самопроизвольного восстановления ионов металлов за счет электронодонорных свойств углей.

Специфика руд, содержащих благородные металлы, при внедрении сорбционной технологии определяет необходимость использования достаточно емких и селективных сорбентов. Даже на современном этапе развития металлургической промышленности при переработке руд сложного состава теряется определенный процент благородных металлов [2]. В связи с этим к химии благородных металлов, к методам их выделения, концентрирования и разделения предъявляются новые требования. Сорбционная технология извлечения благородных металлов обеспечивает селективное извлечение их из руды, сокращает количество применяемых реагентов и упрощает технологическую схему регенерации сорбента. Особый интерес вызывает извлечение

золота из цианидных растворов. Несмотря на то что цианидные технологии выделения золота используются давно, интерес к усовершенствованию процессов извлечения не угасает. Принципиальным этапом развития цианирования стало использование сорбентов для извлечения растворенного золота из растворов и пульп [3, 4].

В настоящее время все еще продолжаются работы по поиску новых сорбционных материалов, которые отличались бы более доступными исходными матрицами, экологической чистотой, высокой селективностью и эффективными кинетическими характеристиками. Поэтому вопросы, связанные с глубоким извлечением благородных металлов из промышленных растворов посредством их сорбции на углеродных сорбентах, не теряют своей актуальности.

Материалы и методы

В работе использовали местное минеральное и растительное сырье. В качестве углерод-минерального сырья использовали шунгитовые породы месторождения Бакырчик Восточно-Казахстанской области, предварительно дробленные до фракции менее 71 мкм.

Отвалы шунгитовых пород являются отходами процесса добычи полиметаллических руд, вследствие чего исследование, переработка шунгитовых пород, а также получение полезного продукта на его основе позволит обеспечить рациональное использование данного сырьевого ресурса Республики Казахстан. При этом одновременно улучшится экологическая обстановка путем решения вопроса утилизации уже имеющихся отвалов шунгитовых пород и исключением необходимости отторжения новых земель под отвалы [5].

Для получения углеродных сорбентов на основе растительного сырья были выбраны отходы (санитарной вырубки), древесина саксаула и отходы возобновляемого растительного сырья (шелуха пшеничного зерна и/или отруби пшеничного зерна), растительных материалов, широко распространенных в Казахстане и ранее не использовавшихся для получения углеродных сорбентов. Практически единственным направлением переработки древесины саксаула, заготовленной в результате санитарных вырубок, является применение в качестве древесного топлива. Тогда как структура и свойства древесины саксаула и шелухи пшеничного зерна позволяют их рассматривать в качестве перспективного сырья для организации местного производства углеродных сорбентов.

Получение сорбента на основе минерального сырья (Шунгита). Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды проводили методом пенной флотации. Содержание углерода в полученном концентрате составило 40 ± 2 % [5]. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путем брикетирования через фильеру диаметром 2 мм и подвергали их термической обработке в инертной атмосфере аргона при температуре 800 ^{0}C, затем активировали острым водяным паром при температуре 800–850 ^{0}C, в результате чего их удельная поверхность увеличилась с 30 до 250 м^2/г. Увеличение удельной поверхности происходит за счет выгорания аморфного углерода и развития углеродной матрицы во время активации [6].

Получение сорбента на основе растительного сырья. Растительное сырье предварительно измельчали до фракции 3÷5 мм в роторно-ножевой мельнице «РМ 120». Карбонизацию и активацию острым водяным паром проводили по той же методике, что и для сорбентов на основе углерод-минерального сырья.

Определение физико-химических характеристик полученных углеродных сорбентов (активированных углей). Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор полученных сорбентов определяли методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) по стандартной методике, исходя из данных по измерению изотерм адсорбции — десорбции азота при 77 К (-196,15 ^{0}C) с использованием анализатора площади поверхности и размеров пор “NOVA 3200E” (Quantachrome Instruments).

Структуру поверхности полученных углеродных сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе “MEIJI” и электронном микроскопе “Quanta 3D 200i”.

Методика извлечения золота из промышленных растворов углеродными сорбентами статическим методом. Для изучения сорбции золота использовали промышленные цианистые растворы месторождения Когадырь Жамбылской области. Сорбцию золота проводили в статическом режиме. Навески углеродных сорбентов массой 1 г засыпали в колбы. В колбу добавляли 100 мл цианистого раствора, содержащего ионы золота. Сорбцию проводили периодическим перемешиванием раствора при комнатной температуре. Из раствора через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения содержания золота в растворе. Степень извлечения ионов золота из раствора определяли по формуле:

$$E = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\ \%,$$

где $C_{\text{исх}}$ — концентрация металлов в исходном растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ — равновесная (остаточная) концентрация в фильтрате, мг/л.

Определение концентрации ионов золота в пробах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки “АА–6200” фирмы “Shimadzu”.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты физико-химических характеристик полученных углеродных сорбентов.

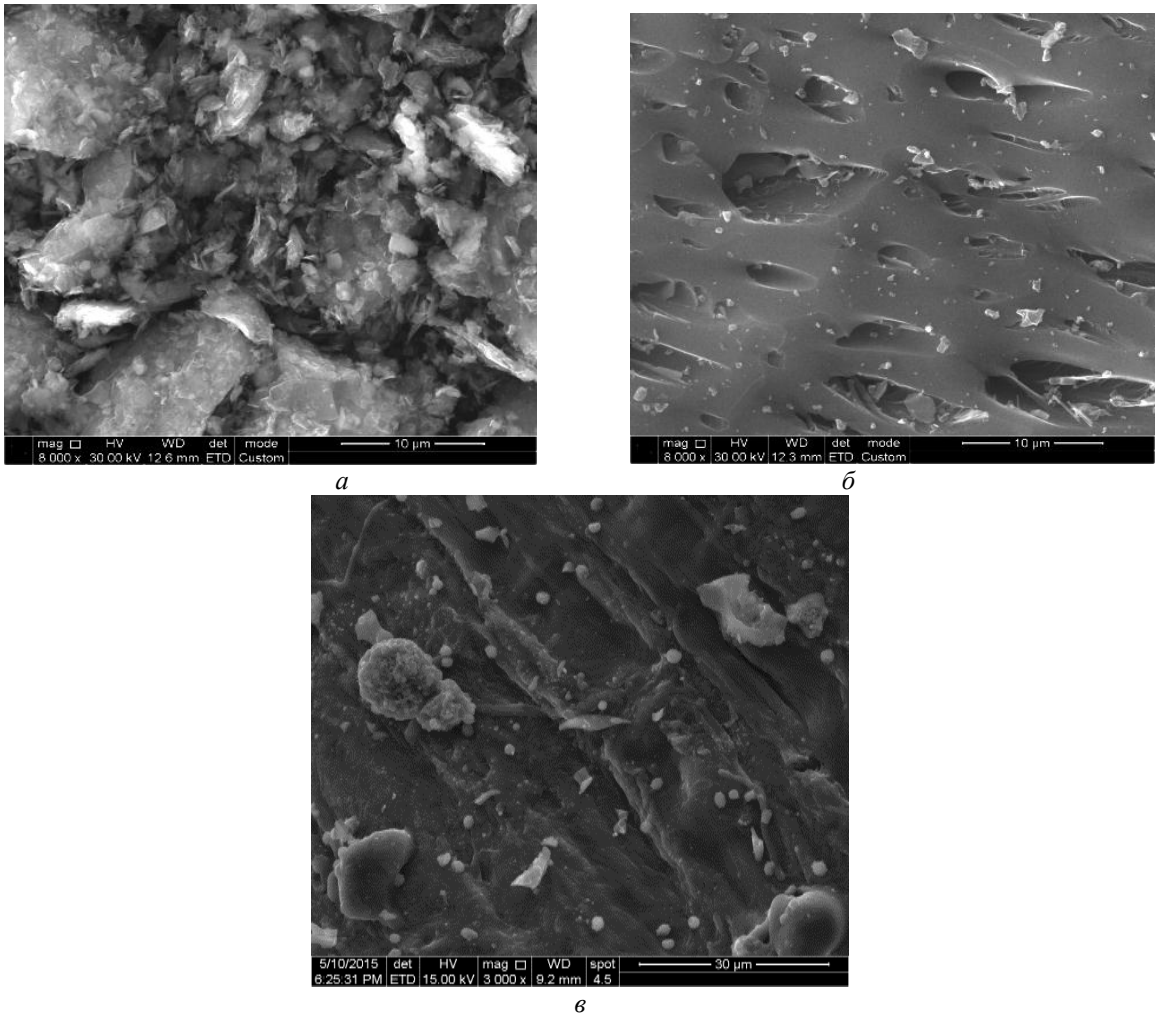
Таблица 1

Физико-химические характеристики углеродных сорбентов на основе шунгита, древесины саксаула и шелухи пшеничного зерна

Основа углеродного сорбента	Удельная поверхность, $м^2/г$	Суммарный объем пор, $см^3/г$	Адсорбционная активность по йоду, %
Шунгит	246	0,46	20,27
Древесина саксаула	368	0,58	32,66
Шелуха пшеничного зерна	394	0,22	53.74

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что полученные углеродные сорбенты обладают высокой удельной поверхностью и развитым суммарным объемом пор. В данной линейке сорбционных материалов относительно высокой удельной поверхностью обладает углеродный сорбент на основе шелухи пшеничного зерна — 394 $м^2/г$, затем идет углеродный сорбент на основе древесины саксаула — 368 $м^2/г$, а наименьшую удельную поверхность имеет углеродный сорбент на основе шунгита — 246 $м^2/г$. Это свидетельствует о наличии микро- и мезопор.

На рисунке представлены результаты сканирующей электронной микроскопии полученных углеродных сорбентов. Исследования проводили в нанолаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби.



а *б*

в

Микроснимки углеродных сорбентов на основе шунгита (*а*), древесины саксаула(*б*), шелухи пшеничного зерна (*в*)

Из полученных микроснимков видно, что сорбент на основе шунгита имеет хлопьевидную структуру, а сорбенты на основе древесины саксаула и шелухи пшеничного зерна имеют трещивидную структуру с развитым объемом микро- и мезопор на поверхности, что объясняет их высокие значения удельной поверхности.

В таблице 2 представлены результаты сорбции ионов золота из промышленных цианистых растворов месторождения Когадырь Жамбылской области полученными углеродными сорбентами.

Таблица 2

Степень извлечения (*R*, %) золота (*C* (Au) = 3,2 мг/л, pH = 10)
из промышленных цианистых растворов полученными углеродными сорбентами

Основа углеродного сорбента	20 мин	40 мин	60 мин	80 мин	100 мин	120 мин	140 мин
Степень извлечения золота (R, %)							
Шунгит	0,4	0,8	1	4	8	11	15
Древесина саксаула	35	56	73	75	77	78	80
Шелуха пшеничного зерна	48	67	96	99	100	100	100

Из таблицы 2 видно, что степень извлечения золота сорбентом на основе шунгита идет слабо, за 60 мин сорбируется только 1 % золота, максимальное количество золота сорбируется в течении 140 мин — 15 %. Углеродным сорбентом на основе древесины саксаула сорбция золота идет значительно лучше по сравнению с шунгитовым аналогом. Так, за 60 мин сорбции углеродным сорбентом на основе древесины саксаула сорбируется 73 % золота, а максимальное количество золота сорбируется при 140 мин — 80 %. С увеличением времени контакта фаз степень извлечения золота увеличивается. Это обусловлено значением высокой удельной поверхности полученных углеродных сорбентов.

Как следует из табл. 2, количественное извлечение золота углеродным сорбентом на основе шелухи пшеничного зерна наблюдается при проведении сорбции в течение 60 мин (уже более 95 %) и далее возрастает с увеличением времени контакта фаз с достижением максимального значения (100 %) уже через 100 мин проведения эксперимента.

Заключение

Были получены углеродные сорбенты (активированные угли) на основе углерод-минерального и растительного сырья РК. Были изучены основные физико-химические характеристики полученных углеродных сорбентов, такие как: удельная поверхность, суммарный объем пор и адсорбционная активность по йоду.

Исследована структура поверхности углеродных сорбентов сканирующей электронной микроскопией. Из полученных микрофотографий было установлено, что данные углеродные сорбенты имеют хлопьевидную и трещивидную структуру с большим количеством пор на поверхности.

Полученные углеродные сорбенты были апробированы в сорбции золота из промышленных цианидных растворов. Из полученных результатов было установлено, что лучше всего золото сорбируется на углеродном сорбенте на основе шелухи пшеничного зерна. Уже за 100 мин контакта фаз сорбируется максимальное количество золота — 100 %.

На основе проведенных предварительных исследований данные углеродные сорбенты могут быть рекомендованы для процессов извлечении золота из промышленных цианидных растворов, в особенности углеродные сорбенты на основе шелухи пшеничного зерна и древесины саксаула.

Литература

1. Калинников В. Т., Николаев А. И. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В.Тананаева: шаги в будущее // Вест. Кольского научного центра РАН. 2009. № 1. С. 104–109.
2. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М., 1972. С. 85–91.
3. Войлошников Г. И., Войлошникова Н. С., Бывальцев А. В. Сорбция цианидных комплексов металлов активными углями // Цветные металлы. 2010. № 7. С. 29–32.
4. Исследование влияния гидроксил-ионов на механизм взаимодействия цианистых соединений золота с активной поверхностью углеродных сорбентов / В. В. Елшин и др. // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 13–16.
5. Нечипуренко С. В., Духницкий В. Н., Ефремов С. А. Технология обогащения углерод-минеральной шунгитовой породы // Тез. докл. 60-й Респ. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии. Алматы, 2006. С. 51.
6. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород / С. В. Нечипуренко и др. // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: мат-лы II всерос. науч. конф. Белгород, 2006. С. 170–173.

Сведения об авторах

Кишибаев Канагат Кажмуханович
кандидат химических наук, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан
kanagat_kishibaev@mail.ru
Нечипуренко Сергей Витальевич
кандидат технических наук, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан
nechipurenkos@mail.ru
Токпаев Рустам Ришатович
кандидат химических наук, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби,

г. Алматы, Республика Казахстан
rustamtokpaev@mail.ru
Атчабарова Ажар Айдаровна
кандидат химических наук, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
azhar.atchabarova@mail.ru
Умирбекова Жанна Танжарыковна
докторант, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
janna_umirbekova@mail.ru
Тасибеков Хайдар Сулейманович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
Khaidar.Tasibekov@kaznu.kz
Ефремов Сергей Анатольевич
доктор химических наук, профессор, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
efremsa@mail.ru
Ахметова Куралай Шегеновна
кандидат технических наук, ассоциированный профессор, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Республика Казахстан
kuralai-1950@mail.ru

Kishibayev Kanagat Kazhmukhanovich
PhD (Chemistry), Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
kanagat_kishibaev@mail.ru
Nechipurenko Sergey Vitalievich
PhD (Engineering), Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
nechipurenkos@mail.ru
Tokpayev Rustam Rishatovich
PhD (Chemistry), Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
rustamtokpaev@mail.ru
Atchabarova Azhar Aidarovna
PhD (Chemistry), Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
azhar.atchabarova@mail.ru
Umirbekova Zhanna Tanzharykovna
Doctoral Student, Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
janna_umirbekova@mail.ru
Tassibekov Khaydar Suleymanovich
PhD (Chemistry), Associate Professor, Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
Khaidar.Tasibekov@kaznu.kz
Efremov Sergey Anatolyevich
Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Kazakh National University Named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
efremsa@mail.ru
Akhmetova Kuralai Shegenovna
PhD (Engineering), Associate Professor, JSC "Institute of Metallurgy and Enrichment" (JSC "IMaE"), Almaty, Republic of Kazakhstan
kuralai-1950@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.847-852
УДК 54.058 : 54-128.4 : 66.065.2 : 66.081

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА

Р. И. Корнейков, К. А. Кесарев, Н. В. Жаров, В. И. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена возможность очистки технологических стоков горнодобывающих и рудоперерабатывающих предприятий от катионов тяжелых металлов и мышьяка с использованием методов осаждения и сорбции. В качестве реагента-осадителя предложено использовать сульфид натрия, в качестве сорбента — модифицированные иониты на основе оксогидрофосфатов титана (IV). На модельных растворах показана эффективность применения разработанного подхода.

Ключевые слова:

тяжелые металлы, мышьяк, осаждение, сорбция, сульфид-ион, титанофосфатные сорбенты.

INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT FROM THE CATIONS OF HEAVY METALS AND ARSENIC

R. I. Korneikov, K. A. Kesarev, N. V. Zharov, V. I. Ivanenko

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

We have studied the possibility of cleaning the technological wastewaters, containing heavy metals cations and arsenic with the use of precipitation and sorption methods. Sodium sulphide was used as a reagent-precipitant and modified ionites based on Ti (IV) oxohydroxohydrophosphates was used as sorbents. The effectiveness of the developed approach was shown on model solutions.

Keywords:

heavy metals, arsenic, sedimentation, ion exchange, sulfide-ion, titaniumphosphate sorbents.

С деятельностью предприятий горнодобывающей и перерабатывающей отрасли связано образование технологических стоков, содержащих катионы тяжелых металлов (ТМ — Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Hg, Co, Fe) и мышьяка [1, 2]. Такие растворы должны подвергаться переработке, поскольку при попадании в окружающую среду катионов-токсикантов последние способны биоаккумулироваться и оказывать негативное воздействие на флору и фауну.

Для извлечения из технологических растворов катионов ТМ и мышьяка предложены различные подходы: экстракционные, сорбционные, мембранные (ультрафильтрация, осмос, диализ), комбинированные подходы, основанные на сорбционных и электрохимических методах [2, 3–6]. Однако применение данных методов либо недостаточно эффективно, экономически нецелесообразно, либо осложнено организацией производственного процесса. Поэтому поиск простых, эффективных технологических решений для извлечения катионов ТМ и мышьяка из промышленных растворов носит актуальный характер.

Цель работы — разработка эффективного, простого в организации подхода для очистки промышленных стоков от ТМ и мышьяка.

Проведена апробация осадительного и комбинированного осадительно-сорбционного подходов к очистке модельного раствора, содержащего основные катионы-токсиканты, присутствующие в промышленных жидких отходах горнодобывающих и рудоперерабатывающих предприятий цветной металлургии.

При анализе справочных данных об устойчивости катионов ТМ и мышьяка установлено, что сульфидные соединения соответствующих элементов обладают крайне низкой растворимостью в водных средах (табл. 1). Поэтому в качестве осадителя в работе был использован хорошо растворимый в водных средах сульфид натрия.

Таблица 1

Произведение растворимости (ПР) сульфидов катионов тяжелых металлов и мышьяка [7]

Me^{n+}	Zn^{2+} (формы)		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+} (формы)			Cu^{2+}	As^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
	α	β			α	β	γ				
ПР	$1{,}6\cdot10^{-24}$	$2{,}5\cdot10^{-26}$	$7{,}9\cdot10^{-27}$	$2{,}5\cdot10^{-27}$	$3{,}2\cdot10^{-19}$	$1\cdot10^{-24}$	$2\cdot10^{-26}$	$6{,}3\cdot10^{-36}$	$4\cdot10^{-29}$	$3{,}7\cdot10^{-19}$	$1\cdot10^{-88}$

В таблице 2 представлены результаты двустадийного извлечения катионов ТМ и мышьяка при их совместном присутствии осаждением сульфид-ионом. Видно, что на первой стадии осаждение токсичных элементов происходит не полностью. По-видимому, это связано с восстановлением сульфид-ионом Fe^{3+} до Fe^{2}. Максимальное выделение из растворов происходит у сульфидных соединений кадмия, свинца, меди и мышьяка, обладающих наименьшей растворимостью в водных средах (табл. 1). Оставшееся количество катионов ТМ существенно превышает величины предельно допустимых концентраций (ПДК) как для питьевого, так и для рыбохозяйственного назначения. Последующее дополнительное введение осадителя в эквивалентных

количествах к исходному содержанию катионов-токсикантов способствует практически полному выделению элементов. Но при введении избыточного количества S^{2-}-иона возникает вероятность загрязнения растворов сульфидом, наличие которого для водных ресурсов неприемлемо.

Таблица 2

Ступенчатое осаждение катионов ТМ и мышьяка S^{2-}-ионом

Характеристика раствора	pH	Содержание в растворе, мг·л$^{-1}$						
		Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	As^{3+}	Fe^{3+}
Исходный	5	47,70	8,010	7,290	3,990	20,040	1,004	21,50
После 1-й стадии	6	24,23	0,154	0,029	3,360	0,082	0,050	17,12
После 2-й стадии	7	0,041	0,0002	0,0004	0,033	0,054	0,008	0,009
ПДК*		5,0	0,001	0,03	0,1	1,0	0,05	0,3
ПДК**		0,01	0,005	0,006	0,01	0,001	0,05	0,1

* Величины ПДК для вод питьевого и хозяйственного назначения [8].

** Величины ПДК для вод рыбохозяйственного назначения [9].

Для исключения вероятности вторичного загрязнения S^{2-}-ионом авторами разработан комбинированный осадительно-сорбционный метод извлечения катионов ТМ и мышьяка. Апробация предлагаемого метода очитки осуществлялась в две стадии. На первой стадии проводилось сульфидное осаждение катионов ТМ и мышьяка: S^{2-}-ионы вводились в стехиометрических количествах по отношению к ТМ и мышьяку.

Для сорбционного извлечения катионов ТМ и мышьяка из водных растворов в работе использовались ионообменные материалы на основе оксогидрофосфатов титана (IV) состава $TiO_{(2-x-y)}(OH)_{2y}(HPO_4)_x \cdot nH_2O$ (где x = 0,3–1,0, y = 0–0,5, n = 1,3–6,3), модифицированные цирконием (IV) [10]. Титанофосфатные иониты способны эффективно извлекать микроколичества катионов тяжелых металлов на фоне макроконцентраций более легких катионов [11, 12]. Допирование катионами металлов, отличающихся от титана (IV) по кислотно-основным свойствам (в частности Zr (IV)), приводит к повышению ионообменных свойств.

На рисунке 1 представлена принципиальная схема получения ионитов на основе оксогидрофосфатов титана (IV). В качестве источника титана (IV) при синтезе сорбентов могут быть использованы сульфатные соединения и их растворы, являющиеся продуктами переработки титанового сырья.

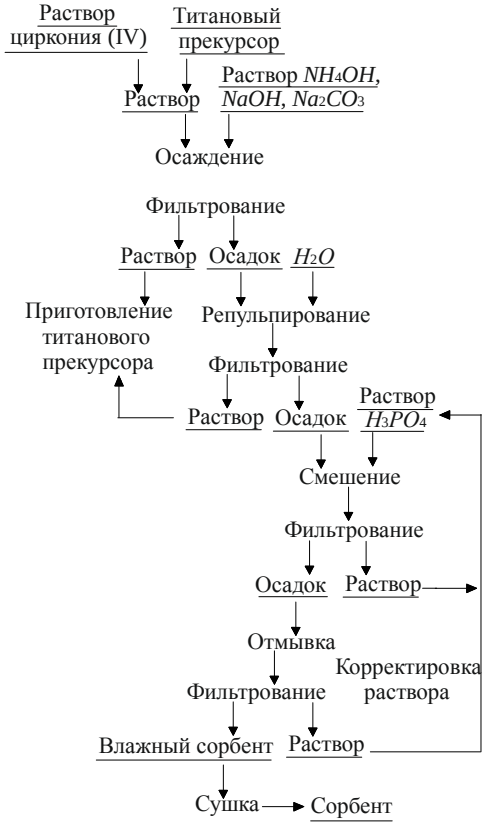


Рис. 1. Принципиальная схема получения сорбентов на основе оксогидрофосфатов титана (IV)

На второй стадии проводилось сорбционное извлечение остаточных количеств катионов с использованием модифицированного цирконием титанфосфатного сорбента состава: $Zr_{0,1}(TiO)(OH)_{0,4}(HPO_4)\cdot 1{,}76H_2O$ при Ж : Т = 100 (табл. 3).

Показано, что применение комбинированного осадительно-сорбционного метода обеспечивает сокращение объемов вредных отходов более, чем в 2000 раз, делая их удобными для захоронения.

Таблица 3

Комбинирований способ извлечения токсичных элементов

Характеристика раствора	pH	Содержание, мг·л$^{-1}$						
		Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	As^{3+}	Fe^{3+}
Исходный	5	47,70	8,010	7,290	3,990	20,040	1,004	21,50
После осаждения	6	24,23	0,154	0,029	3,360	0,082	0,050	17,12
После сорбции	3	0,047	$0{,}168\cdot 10^{-3}$	$0{,}532\cdot 10^{-3}$	0,026	$0{,}296\cdot 10^{-3}$	0,045	0,019

Показано, что применение комбинированного осадительно-сорбционного метода обеспечивает эффективное извлечение из растворов катионов ТМ и мышьяка при их совместном присутствии. Остаточное содержание токсичных катионов не превышает нормативов ПДК для питьевого и хозяйственного водоснабжения и практически полностью соответствует нормативам ПДК для водоемов рыбохозяйственного пользования. На рисунке 2 представлена принципиальная схема переработки растворов, содержащих катионы ТМ и мышьяк, с использованием комбинированного метода.

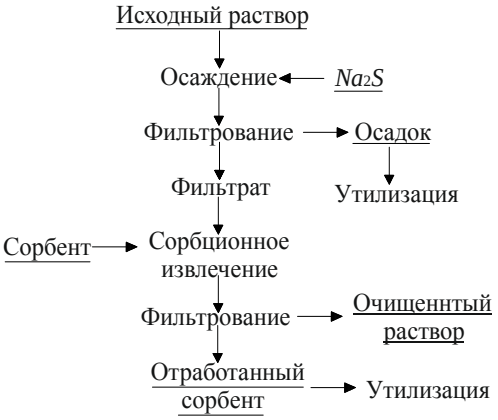


Рис. 2. Принципиальная схема переработки растворов, содержащих катионы ТМ и мышьяк, с использованием комбинированного метода

Полученные экспериментальные данные по сорбционному извлечению катионов ТМ и As позволили рассчитать значения коэффициентов распределения (K_d) — табл. 4 — и установить ряд селективности Cd (II) > Fe (III) > Zn (II) > Cu (II) > Ni (II) > Pb (II) > As (III).

Таблица 4

Значения коэффициентов распределения (K_d, мл·г$^{-1}$) катионов ТМ и мышьяка при сорбционном извлечении

Элемент	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	As^{3+}	Fe^{3+}
K_d, мл·г$^{-1}$	$5{,}15\cdot 10^4$	$9{,}16\cdot 10^4$	$5{,}35\cdot 10^3$	$1{,}28\cdot 10^4$	$2{,}76\cdot 10^4$	$1{,}1\cdot 10^1$	$9{,}00\cdot 10^4$

Значения коэффициентов распределения рассчитывали из соотношения: $K_d = [(A_o - A_p) / A_p]\cdot\alpha$, где A_o — содержание катионов элемента в растворе после сульфидного осаждения; A_p — содержание катионов элемента в растворе после сорбции; α — отношение объема жидкой фазы (раствора) к массе твердой фазы (сорбента).

Максимальное заполнение ионообменных центров сорбента такого состава при соотношении Ж : Т, равном 100, достигается после 25-кратного использования. Перевод токсичных элементов в твердую фазу обеспечивает сокращение объемов вредных отходов более чем в 2 000 раз, делая их удобными для захоронения.

Воздушно-сухие немодифицированные сорбенты рентгеноаморфны. Модифицирование титанофосфатных сорбентов цирконием (IV) приводит к появлению незначительного структурирования. Термическая обработка насыщенного катионами токсичных металлов сорбционного материала при 600 °С приводит к образованию устойчивых кристаллических соединений (рис. 3), прочно удерживающих в своей структуре высокотоксичный сорбат и обеспечивающих надежную иммобилизацию последнего в течение длительного времени [13].

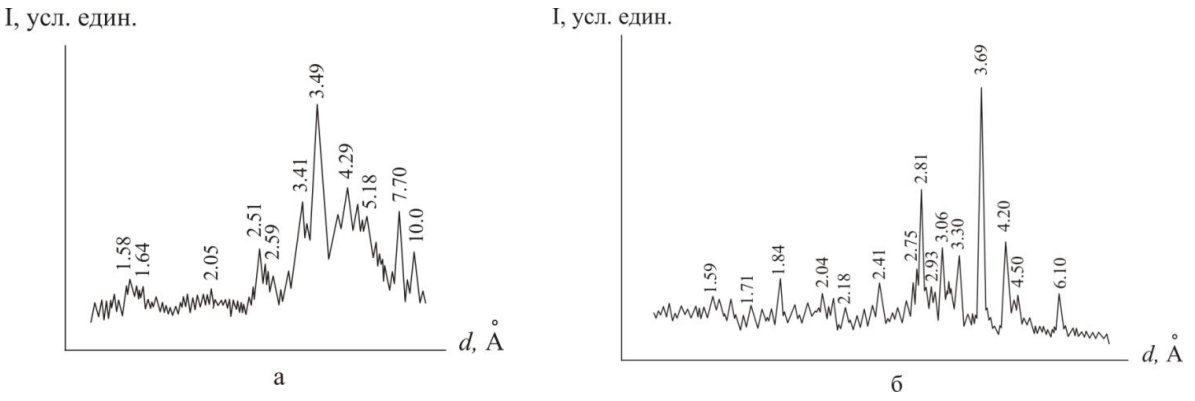


Рис. 3. Дифрактограммы непрокаленного (*а*) и прокаленного при 600 °С (*б*) сорбента состава $Zr_{0,1}(TiO)(OH)_{0,4}(HPO_4)\cdot 1{,}76H_2O$ после насыщения катионами ТМ

Таким образом, предложен технически простой в организации и эффективный способ очистки технологических растворов от катионов ТМ и мышьяка, основанный на методах осаждения и ионного обмена. В качестве осадителя предложено использовать сульфид-ион, образующий с ТМ и As труднорастворимые соединения, в качестве ионита — сорбенты на основе оксогидрофосфатов титана (IV), проявляющие высокое сродство к катионам ТМ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

Литература

1. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод / К. Л. Тимофеев и др. // Известия вузов. Цветнаяметаллургия. 2012. № 6. С. 7–10.
2. Очистка техногенных вод и технологических растворов от ионов тяжелых металлов и мышьяка / А. И. Маслий и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 351–356.
3. Касиков А. Г. Использование промышленных отходов в процессах очистки сточных вод // Экология и промышленность (Украина). 2010. № 2. С. 66–71.
4. Ольшанская Л. Н., Собгайда Н. А., Валиев Р. Ш. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 11. С. 18–23.
5. Левин А. М., Брюквин В. А. Об использовании обратноосмотической установки для утилизации никель-кобальтовых промышленных стоков и промывных вод // Цветные металлы. 2010. № 12. С. 32–33.
6. Тарановская Е. А., Собгайда Н. А., Морев П. А. Композиционные материалы для очистки стоков от ионов тяжелых металлов // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Татищевские чтения: актуальные проблемы науки и практики». В 5 т. Тольятти, 2016. С. 217–220.
7. Краткий справочник химика. Изд. 3-е, исправ. и дополн. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.
8. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения [Электронный ресурс] // Консорциум Кодекс: сайт. URL: http://docs.cntd.ru/document/901798042 (дата обращения: 21.02.2018).
9. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение [Электронный ресурс] // GEOFAQ: сайт. URL: http://www.geofaq.ru/art/resources/eco/PDK_ryboh_99.doc (дата обращения: 21.02.2018).
10. Пат. 2401160 Рос. Федерация, МПК B 01 J 20/02 (2006.01). Способ получения сорбента на основе фосфата титана / Иваненко В. И., Локшин Э. П., Корнейков Р. И., Калинников В. Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2009127217/05; заявл. 14.07.2009; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 28.
11. Повышение эффективности титанофосфатных сорбентов модифицированием катионами переходных металлов / В. И. Иваненко и др. // ДАН. 2011. Т. 439, № 4. С. 493–495.
12. Иваненко В. И., Корнейков Р. И., Локшин Э. П. Сорбенты на основе оксогидроксофосфата титана (IV), модифицированного цирконием (IV), для очистки стоков от катионов металлов // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 35–39.
13. Иваненко В. И., Корнейков Р. И., Локшин Э. П. Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 140–146.

Сведения об авторах

Корнейков Роман Иванович
кандидат технических наук. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
korneikov@chemy.kolasc.net.ru
Кесарев Кирилл Александрович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
keskirill@yandex.ru
Жаров Никита Владимирович
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
nikzh-85@mail.ru
Иваненко Владимир Иванович
доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Korneikov Roman Ivanovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
mail@crism.ru
Kesarev Kirill Alexandrovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
keskirill@yandex.ru
Zharov Nikita Vladimirovich
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
nikzh-85@mail.ru
Ivanenko Vladimir Ivanovich
Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.852-856
УДК 544.3.032.4 : 661.632.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХРИЗОТИЛА ХАЛИЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И. П. Кременецкая[1], Т. К. Иванова[1], Н. О. Зулумян[2], А. Р. Исаакян[2], А. А. Бегларян[2,3]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Республика Армения
[3] Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

Аннотация

Исследуется термическое поведение российского образца хризотила из вскрышных пород с Халиловского месторождения магнезита. Выявлены структурные особенности организации силикатного слоя, характерные для данного серпентина, и их влияние на ход термического разрушения кристаллической структуры и фазовые превращения, протекающие в минерале.

Ключевые слова:

хризотил, дегидроксилация, ДТА, силикатные анионы, низкотемпературный и высокотемпературный форстерит.

A STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF CHRYSOTILE FROM KHALILOVSKOE DEPOSIT

I. P. Kremenetskaya[1], T. K. Ivanova[1], N. H. Zulumyan[2], A. R. Isahakyan[2], H. A. Beglaryan[2,3]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia
[3] Yerevan State University, Yerevan, Armenia

Abstract

In the paper the thermal behavior of chrysotile Russian sample from the overburden rocks of Khalilovskoe magnesite deposit, has been investigated. The structural particularities of silicate layer organization intrinsical to this serpentine and their influence on the course of the crystalline structure thermal decomposition and phase transformations taking place in the mineral, have been revealed.

***Keywords*:**

chrysotile, dehydroxylation, DTA, silicate anions, low-temperature and high temperature forsterite.

Серпентины ($Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$) относятся к филосиликатам (слоистым силикатам) [1]. Структуру этих силикатов можно представить как двумерное соединение двух типов геометрической формы — тетраэдра и октаэдра. В центре тетраэдров кремнекислородного или же силикатного слоя находятся атомы кремния, а октаэдрическая прослойка в основном содержит ионы магния. Силикатный слой серпентинов формировался в гидротермальных условиях при температурах ниже 500 °С в "серпентинизирующем" растворе путем поликонденсации различных гидратированных кремниевых кислот, заранее образованных из силикатных анионов, перешедших в этот раствор при растворении оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$ и пироксенов $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$.

Исследования показали, что силикатный слой серпентина — это сложный силикатный анион, в основном состоящий из орто- $[SiO_4]^{4-}$ и метасиликатных $[SiO_3]$ единиц, связанных друг с другом слабыми ненасыщенными Si–O(Si)-связями [2–4]. При термическом или механическом воздействиях на минерал процесс дегидроксилации сопровождается разрывом этих ненасыщенных Si–O(Si)-связей и разделением силикатного слоя серпентинового минерала на различные силикатные единицы. По мере разрушения силикатного слоя серпентин переходит в аморфное состояние. При дальнейшей кислотной обработке аморфизированной массы минерала с помощью нового подхода в раствор наряду с соединениями магния и железа (III) переходит до 70 % SiO_2 в виде растворимых кремниевых кислот [5, 6].

Среди наиболее распространенных полиморфных модификаций серпентинового минерала, которыми являются хризотил, лизардит и антигорит, хризотилы отличаются наиболее низкой температурой полного разрушения силикатного слоя (650–700 °С). Изучение антигоритов и лизардитов с помощью нового подхода к кислотной обработке дегидратированных серпентинов показали, что механизм разрушения минералов при термическом воздействии не зависит от структурной разновидности серпентина, а определяется, прежде всего, организацией силикатного слоя, иначе говоря, соотношением и распределением вышеуказанных орто- и метасиликаных единиц в силикатном слое [2–4].

Данная работа посвящена изучению термического разложения российского образца хризотила с Халиловского месторождения с помощью разработанной методики. Информация и знания предыдущих исследований позволяют выявить структурные особенности, характерные для данного серпентина.

Серпентин предварительно измельчался, просеивался через сито размером 250 меш., выдерживался при различных температурах и подвергался кислотной обработке соляной кислотой согласно разработанному подходу [5, 6]. Химический состав исследуемого хризотила приведен в табл. 1, а количество основных компонентов, выщелачиваемых из термообработанных образцов — в табл. 2. Значения температур обжига устанавливались и контролировались с помощью муфельной печи "Wise Therm F digital" (China).

Таблица 1

Химический состав исследуемого образца хризотила с Халиловского месторождения (Россия)

SiO_2	R_2O_3	MgO	П. п. п.	Сумма, %
38,76	8,90	36,00	15,62	100,48

Таблица 2

Результаты химического анализа основных компонентов, извлекаемых из термообработанного при указанных температурах образца хризотила Халиловского месторождения (Россия)

T, °С	SiO_2	R_2O_3	MgO	Непрореагировавший осадок	П. п. п., %	Сумма, %
405	1,48	3,85	16,50	64,96	13,75	100,54
502	1,34	4,25	20,00	62,12	12,05	99,76
600	7,74	4,25	34,00	47,90	5,71	99,60
700	15,26	6,70	34,50	40,48	2,67	99,62
802	1,60	1,15	7,00	90,00	0,47	100,22
902	1,46	1,10	7,50	90,68	–	100,74

Для выяснения процессов и фазовых превращений, протекающих во время нагревания, он подвергался дифференциально-термическому (ДТА) и рентгенофазовому (РФА) анализам. ДТА осуществлялся на дериватографе "Q–1500 D" фирмы "МОМ" (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10 °С·мин$^{-1}$, а РФА — на дифрактометре «ДРОН–3» (Россия) с использованием никелевого фильтра при скорости движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 г.

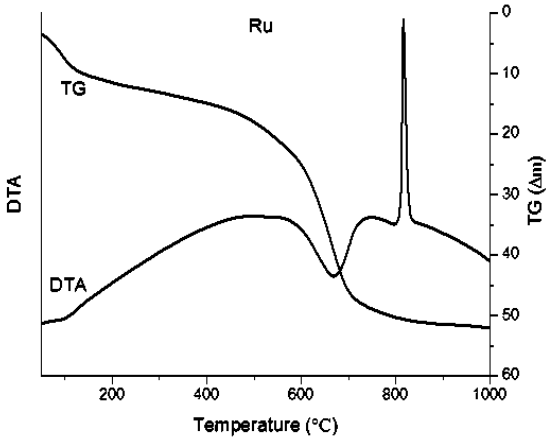


Рис. 1. ДТА образца хризотила

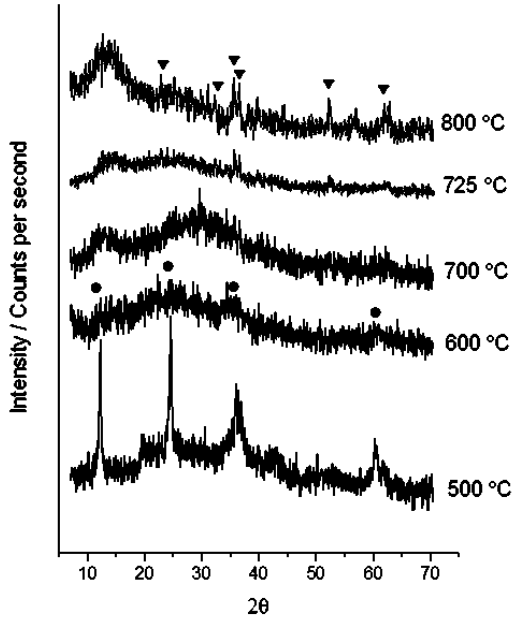


Рис. 2. Дифрактограммы термообработанного образца хризотила

На кривой ДТА (DTA) хризотила регистрируется два эффекта — эндотермический эффект в области температур 600–650 °С и ярко выраженный интенсивный экзотермический пик выше 800 °С (рис. 1). Эндотермический эффект начинается при температуре 550–600 °С и сопровождается потерей массы, которая продолжается вплоть до температуры 750 °С, о чем свидетельствует ход термогравиметрической кривой (TG) (рис. 1). Как правило, он является результатом наложения как эндотермических процессов дегидроксилации, дегидратации и разрыва Si–O(Si)-связей, так и экзотермических процессов гидратации, а в некоторых случаях и образования основной части низкотемпературного форстерита Mg_2SiO_4. (Форстерит, образованный при таких относительно низких температурах (до 750 °С), условно называется низкотемпературным, а формирующийся при более высоких температурах (810–830 °С) — высокотемпературным). Согласно результатам ДТА процесс дегидроксилации, инициирующий разрыв Si–O(Si)-связей и приводящий к образованию изолированных орто- $[SiO_4]^{4-}$, ди- $[Si_2O_7]^{6-}$, три- $[Si_3O_{10}]^{8-}$ и других силикатных анионов, в данном хризотиле начинается в области 550–600, а заканчивается около 700–750 °С. Вышесказанное подтверждается и результатами химического анализа (табл. 1). В растворе концентрации основных соединений, извлекаемых из термообработанных образцов, в особенности SiO_2 в виде растворимых кремниевых кислот, начинают увеличиваться при 600°С и достигают максимальных значений при 700 °С (табл. 2). Выдержка образца при 800 °С и выше приводит к резкому снижению выходов выщелачиваемых компонентов (табл. 2). РФА также показывает, что кристаллическая структура данного образца хризотила, не претерпевающая никаких изменений при нагреве до 500 °С, начинает терять свою кристалличность при 600 °С и полностью переходит в аморфное состояние при 725 °С, а дальнейший нагрев до 800 °С приводит к образованию форстерита (Card № 85–1362) Mg_2SiO_4 (рис.2). Итак, полное разрушение силикатного слоя данного серпентина имеет место при термообработке до 700–725 °С.

Предыдущий опыт показал, что чем больше в силикатном слое серпентина участков, состоящих большей частью из расположенных рядом ортосиликатных единиц, тем более зауженной формы эндотермический эффект регистрируется на кривой ДТА в области 600–750 °С, поскольку он является наложением выше описанных эндотермических процессов с экзотермическим процессом образования основной части низкотемпературного форстерита. При расчленении силикатного слоя такого строения регенерируется значительное количество ортосиликатных анионов, которые сразу же инициируют образование наноразмерных кристалликов низкотемпературного форстерита, которые легко подвергаются кратковременному кислотному воздействию. Появление наноразмерных кристаллов форстерита наряду с одновременным разрушением кристаллической структуры минерала указывает на то, что силикатные слои кристаллической решетки такого типа серпентина были сформированы большей частью за счет поликонденсации ортокремниевых кислот, которые, в свою очередь, возникли в серпентинизирующем растворе путем гидратации ортосиликатных анионов, перешедших в раствор из первичных пород. Именно по этой причине расщепление силикатных слоев на определенных участках протекает с воспроизводством большого числа ортосиликатных анионов, которые сразу же локально вовлекаются в процесс образования нанокристаллов форстерита. Следует отметить, что в этом случае экзотермический эффект выше 800 °С, являющийся результатом образования хорошо сформированного кристаллического высокотемпературного форстерита, который не поддается кратковременному кислотному воздействию, обычно не отличается высокой интенсивностью, поскольку он главным образом формируется за счет миграции малой доли ортосиликатных единиц, остающихся свободными, несвязанными, после разрушения силикатных слоев и формирования низкотемпературного форстерита.

Более пологая форма эндотермического эффекта с минимумом при температуре 630 °С и стремительный, высокой интенсивности экзотермический пик, наблюдаемый на кривой DTA исследуемого образца (рис. 1), указывает на то, что процесс разрушения силикатного слоя этого хризотила не протекает с образованием низкотемпературного форстерита и, следовательно, высокая интенсивность экзотермического пика, вызванного образованием высокотемпературного форстерита, обусловлена большим числом ортосиликатных анионов, освобожденных после деструкции кристаллической структуры минерала и не вовлеченных ни в какие другие процессы. Отсутствие рефлексов отражения, характерных для форстерита, на дифрактограммах образцов, обожженных до 725 °С (рис. 2), также подтверждают тот факт, что в данном хризотиле низкотемпературный форстерит не формируется.

Итак, термическое поведение, какое демонстрирует российский образец хризотила с Халиловского месторождения, свойственно для серпентинов, чьи силикатные слои отличаются более равномерным распределением орто- и метасиликатных единиц. Во время термообработки такого серпентина процесс разрушения силикатного слоя минерала не сопровождается образованием низкотемпературного форстерита, что доказывает более пологая форма менее интенсивного эндотермического эффекта, а форстерит главным образом начинает формироваться при более высоких температурах за счет миграции большого количества ортосиликатных единиц, что проявляется в виде ярко выраженного интенсивного экзотермического пика на кривых ДТА.

Исходя из вышеприведенных исследований можно заключить, что, анализируя ход кривой ДТА того или иного серпентина, можно предугадать структурные особенности, характерные для силикатных слоев серпентинового минерала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Литература

1. Deer W., Howie R., Zussman J. Rock-forming minerals // Sheet Silicates. Vol. 3. London: Longman, 1962. 270 p.
2. Study of mechanical impact on the crystal lattice of serpentines / N. H. Zulumyan et al. // Geochem. Int. 2011. Vol. 49, no. 9. P. 937–941.
3. Structural features of the silicate networks of serpentines / N. H. Zulumyan et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. Vol. 47, no. 2. P. 185–190.
4. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating / N. Zulumyan et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 115, no. 2. P. 1003–1012.
5. Zulumyan N. O., Isaakyan A. R., Oganesyan Z. G. A new promising method for processing of serpentinites // Russ. J. Appl. Chem. 2007. Vol. 80, no. 6. P. 1020–1022.
6. Пат. 2407704 Рос. Федерация, МПК C 01 B 33/12, C 09 C 1/24, 1/30, C 01 F 5/30, C 22 B 3/10 (2006.01). Способ комплексной обработки серпентинитов / Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Овсепян Т. А., Казанчян А. М., Терзян А. М. № 2008113333/05; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36.

Сведения об авторах

Кременецкая Ирина Петровна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kremen@ chemy.kolasc.net.ru

Иванова Татьяна Константиновна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
ivanova_tk@chemy.kolasc.net.ru
Зулумян Ншан Оганесович
доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Zulumnshan@rambler.ru
Исаакян Анна Рафаэловна
кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Isahakyananna@yahoo.com
Бегларян Айк Алексанович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения
Hayk_b@ysu.am

Kremenetskaya Irina Petrovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kremen@chemy.kolasc.net.ru
Ivanova Tatiana Konstantinovna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
ivanova_tk@chemy.kolasc.net.ru
Zulumyan Nshan Hovhannesovich
Dr. Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Zulumnshan@rambler.ru
Isahakyan Anna Raphaelovna
PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Isahakyananna@yahoo.com
Beglaryan Hayk Aleksanovich
PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia
Hayk_b@ysu.am

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.856-862
УДК 552.2 : 622.349.18 : 553.491.8 : 691(470.21)

КЛАССИФИКАЦИЯ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД МОНЧЕГОРСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Лащук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

На основании анализа результатов комплексных исследований базит-гипербазитов, вмещающих Мончегорскую группу месторождений минералов платиновой группы (МПГ, платиноиды), разработана их классификация в качестве минерального сырья для производства облицовочного камня, декоративного и строительного щебня.

Ключевые слова:

Мончегорская группа месторождений, вскрышные породы, базит-гипербазиты, комплексные исследования, классификация, сырье, облицовочный камень, декоративный и строительный щебень.

CLASSIFICATION OF THE DEVICES OF THE MONCHEGORSK PLATINUM GROUP MINERALS AS RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS

V. V. Lashchuk

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

A classification of basite-hyperbasites, enclosing the Monchegorsk platinum group minerals (PGM), as raw materials for the production of facing, decorative and crushed stone has been developed as a result of complex research and results analysis.

***Keywords*:**

Monchegorsk group of platinum minerals, overburden rock, basite-hyperbasites, complex research, classification, raw materials, facing, decorative and crushed stone.

Новая Кольская платинометалльная провинция открыта сотрудниками Геологического института КНЦ РАН на основании научных и детальных геолого-разведочных работ, совместно проведенных с геологическими организациями Мурманской области — АО «Кольская ГМК» (НК «Норникель»), ОАО «Пана», ООО «Кольская горно-геологическая компания», ООО «Печенгагеология» и другими — сотрудничая с геологической службой Финляндии [1–9]. Как показали геолого-разведочные работы, перспективными для первоочередного промышленного освоения являются месторождения металлов платиновой группы (МПГ, платиноидов), которые локализованы в Мончегорской группе массивов расслоенных базит-гипербазитов и расположены вблизи Мончегорской площадки ОАО «Кольская ГМК» [9]. Проблематичность отработки мончегорских месторождений МПГ заключается в том, что они представляют собой два маломощных (10–50 м) рудных горизонта протяженностью несколько километров. Они перекрываются толщами вскрышных пород различного минерального состава. Мощность толщ варьирует от 10 до 100 м. На участках открытой добычи неизбежно образование отвалов вскрышных пород, которые представляют экологическую опасность, особенно для территории Крайнего Севера.

Мончегорская группа месторождений МПГ локализована в дифференцированных массивах базит-гипербазитов Имандра-Варзугской структурной зоны (рис. 1).

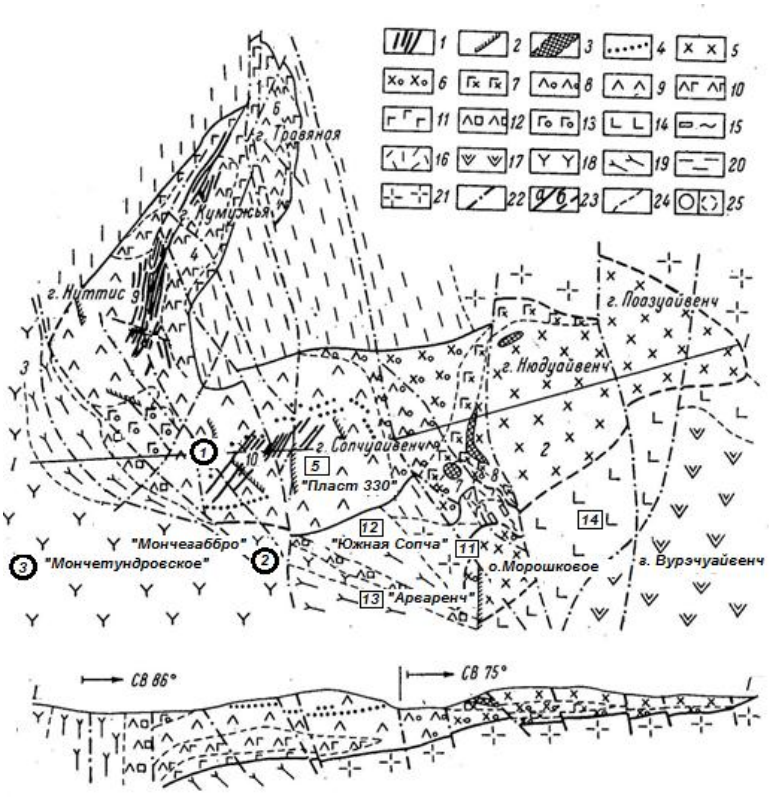


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Мончегорского плутона.
Составлена по материалам Имандровской ГРП и КФ АН СССР [2], дополнена ООО «Печенгагеология» [9]:
1 — сульфидные медно-никелевые жилы; *2* — дайки диабазов и лампрофиров; *3* — породы «критического горизонта»; *4* — рудные пласты Сопчи; *5* — лейко-мезократовые нориты; *6* — меланократовые нориты; *7* — оливиновые нориты; *8* — плагиоклазовые пироксениты; *9* — пироксениты (бронзититы): *10* — зона чередования пироксенитов, оливиновых пироксенитов и перидотитов; *11* — перидотиты (гарцбургиты); *12* — зона чередования пироксенитов, перидотитов, норитов, рассеченная жилами основных и кислых пород; *13* — оливиниты Сопчинских озер; *14* — метаморфизованные нориты и габбронориты предгорий Выручуайвенча; *15* — кварцевые габбро и диориты района 10-й аномалии; *16* — андезиты, дациты и

их туфы; *17* — метадиабазы и метамандельштейны серии Имандра-Варзуга; *18* — массивные габбронориты и габбро Главного хребта Мончи; *20* — силлиманит-гранат-биотитовые и другие гнейсы Кольско-Беломорской серии; *21* — диориты, гранодиориты; *22* — тектонические нарушения; *23* — контакты плутона (*а* — установленные, *б* — предполагаемые); *24* — границы распространения пород; *25* — месторождения и рудопроявления медно-никелевых руд: пластовые вкрапленные руды (*1* — Сопча, *2* — Нюд, *3* — Пентландитовое ущелье), придонные гнездово-вкрапленные руды (*4* — Кумужья, *5* — Сопча, *6* — Травянная), гнездово-вкрапленные руды «критического горизонта» Нюда (*7* — Нюд-2, *8* — Терраса), жильные руды (*9* — Ниттис-Кумужья-Травянная, *10* — Сопча), прямоугольником выделены мало сульфидные прожилково-вкрапленные руды месторождений МПГ (*11* — Морошковое озеро, *12* — Южная Сопча, *13* — Арваренч, *14* — Вурэчуайвенч); кругом обозначены месторождения строительного камня: *1* — пироксениты Сопча, *2* — лейкогаббро Мончегаббро: *3* — месторождение облицовочного габбро Мончетундровское

Этот комплекс горных пород с юга обрамляет Мончегорский плутон пироксенитов-перидотитов, к которому приурочены известные и в настоящее время отработанные медно-никелевые месторождения Ниттис, Кумужья, Травяная, Сопча. В пределах горного отвода месторождения Сопча располагается одноименный карьер строительного камня, который до недавнего времени производил пироксенитовый щебень для балластного слоя железнодорожного пути. К нему примыкает Мончетундровский габбровый лополитовидный массив, где располагаются карьер строительного камня Мончегаббро и месторождение облицовочного камня «Мончетундровское» [10–12]. Эти промышленные виды горных пород по технологической классификации относятся к группе габбро. В настоящей работе эти разновидности базит-гипербазитов используются в качестве промышленных эталонов строительных камней для вскрышных пород Мончегорской группы месторождений платиноидов.

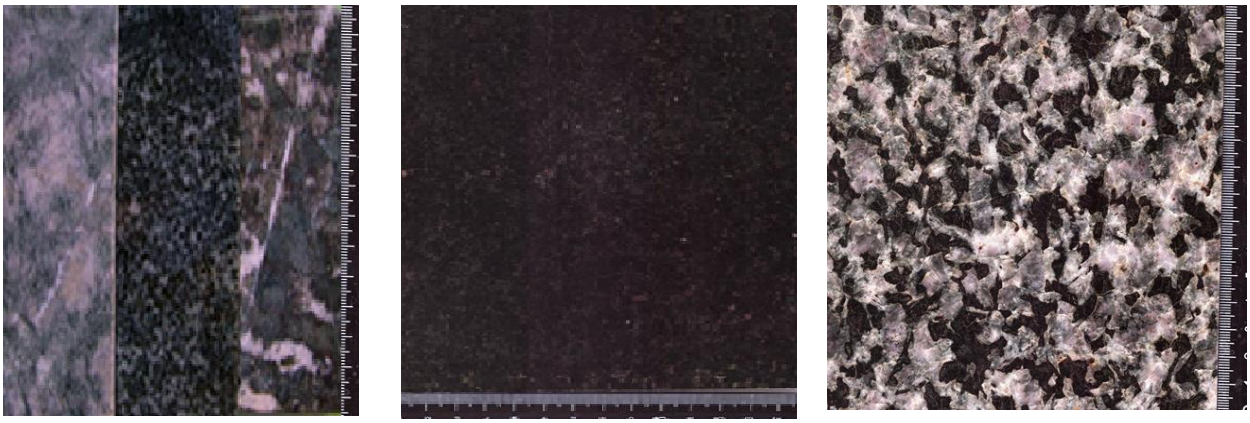
Цель настоящей работы на основании технологических исследований определить области применения данных вскрышных горных пород как сырья для производства строительных материалов.

Для достижения этой цели проведен комплекс необходимых технологических исследований вскрышных пород мончегорских месторождений МПГ как сырья для производства облицовочного камня, декоративного и строительного щебня. Проведена оценка их качества в соответствии с техническими требованиями ГОСТ 7392, 8267, 9479.

Объектами исследований послужили технологические пробы керна геологоразведочных скважин, которые пройдены на месторождениях МПГ Вурэчуайвенч, Арваренч, Южная Сопча и Пласт 330.

Анализ строения месторождений МПГ Мончегорского района показал, что вскрыша («висячий бок») представлена ассоциацией, включающей следующие виды горных пород: перидотиты, пироксениты, габбро и габбронориты. Эти породы содержат прослои плагиоклазитов и дайковые тела диабазов [13, 14].

Внешний вид габброидов месторождения МПГ Вурэчуайвенч (*а*) и месторождений строительного камня Сопча (*б*) и Мончегаббро (*в*) представлены на рис. 2.



а *б* *в*

Рис. 2. Разновидности габброидов месторождения МПГ Вурэчуайвенч: плагиоклазиты → габбронориты → габбронориты пятнистые (*а*) и месторождений строительного камня: пироксениты карьера Сопча (*б*), лейкогаббро карьера Мончегаббро (*в*)

Как показали исследования декоративности, габброиды Мончегорского района — это строительные камни ахроматической цветовой группы [15]. Светло-серые с голубым оттенком, с облачно-пятнистым рисунком плагиоклазиты Выручуайвенча (рис. 2, *а*) оценены как высоко декоративные горные породы. По декоративности они не уступают светлым с крупнопятнистым массивным рисунком габбро карьера Мончегаббро (рис. 2, *в*), Декоративными разновидностями признаны серо-черные однородные габбронориты и серые порфиро-пятнистые плагиоклазированные разности (рис. 2, *а*). Они менее декоративные, чем высокодекоративные пироксениты карьера Сопча, обладающие насыщенным черным цветом.

Минералого-петрографическими исследованиями установлено, что для вскрышных пород Мончегорских месторождений МПГ характерна малосульфидная минерализация. Содержание SO_3, как правило, не превышает нормативное значение 1 мас. % в щебне для строительных работ по ГОСТ 8267. Это является благоприятным фактором для использования горных пород как сырья для производства строительных материалов. Минералогический анализ протолочек проб щебня показал, что в преобладающих мезократовых габброноритах Выруайвенча средние содержания главных и второстепенных минералов: плагиоклаза, роговой обманки (актинолита), пироксена, кальцита и кварца соответственно составляют 61,7, 19,1, 12,1, 4,0 и 0,9 мас. %. Вредные минералы-примеси представлены хлоритом, гематитом, биотитом и меньше магнетитом, актинолит-асбестом, сульфидами, средние содержания которых соответственно составляют 1,0, 0,7, 0,3 и 0,1 мас. %. В нижней части вскрыши увеличивается среднее содержание пироксена до 21,3 мас. % и карбонатов до 7,2 мас.%. В целом содержание вредных минералов-примесей не превышает нормативные значения, предъявляемые к щебню для строительных работ. Макро- и микроскопические исследования показали, что для изучаемых горных пород характерна микротрещиноватость и катаклаз минеральных зерен. Это можно объяснить тем, что горные породы южного обрамления Мончегорского плутона сформировались в условиях пересечения участка Имандра-Варзугской рифтогенной зоны с Кандалакшско-Лапландским подвижным гранулитовым поясом [16].

Исследованиями физико-механических свойств установлено, что в катаклазированных породах, таких как плагиоклазит Выручуайвенча и рассланцованном перидотите Южной Сопчи, соответственно на 10–15 % имеет место понижение динамического модуля сдвига и на 50–60 % — понижение прочности в сухом состоянии.

Характерной особенностью рудосодержащих пород является понижение показателей прочности при сжатии в среднем в 2–2.5 раза по сравнению со вмещающими породами. Это свидетельствует о том, что в рудной зоне происходит разупрочнение горных пород.

Вскрышные породы Мончегорской группы месторождений МПГ занимают определенное место в классификации крепости горных пород профессора М. М. Протодъяконова, коэффициент крепости в которой рассчитывается по формуле Л. И. Барона (табл. 1, [17]).

Таблица 1

Положение вскрышных горных пород Мончегорской группы месторождений МПГ в классификации крепости горных пород по Протодъяконову

Категория	Степень крепости пород	Типичные породы	Коэффициент крепости, f	Горные породы вскрыши Мончегорской группы месторождений МПГ, облицовочного и строительного камня
I	Весьма крепкие	Наиболее крепкие плотные вязкие кварциты и базальты	> 20	Габбро Мончегаббро: $\sigma_{сух}$ = 272 МПа, f = 27; Пироксенит Сопчи: $\sigma_{сух}$ = 249 МПа, f = 25
II	Очень крепкие	Очень крепкие гранитоиды, граниты	13–17	Габбро Арваренча, пироксенит Пласта 330: $\sigma_{сух}$ = 122–127 МПа, f = 13
III–IIIa	Крепкие	Плотный гранит, гранитоиды, жильный кварц Некрепкий гранит и крепкие доломиты, мрамора (IIIa)	8–12	Вурэчуайвенч: габбронорит — $\sigma_{сух}$ = 121 МПа, f = 12; диабаз — $\sigma_{сух}$ = 119 МПа, f = 12 Габбро Южной Сопчи: $\sigma_{сух}$ = 108 МПа, f = 9
IV–IVa	Довольно крепкие	Песчаник, железные руды Песчаник сланцеватый (IVa)	4–7	Перидотит Южной Сопчи: $\sigma_{сух}$ = 45 МПа, f = 4

Максимальная крепость отмечена у горных пород промышленных месторождений строительного камня, таких как габбро Мончегаббро и пироксенитов Сопчи. Они оценены как весьма крепкие горные породы, коэффициенты крепости которых составляют соответственно 27 и 25 условных единиц. То есть эти разновидности базит-гипербазитов отнесены к I категории крепости. Минимальная креппость (f = 4) установлена у измененных катаклазированных перидотитов Южной Сопчи. Они оценены как довольно крепкие породы категории IVa.

Технологические испытания преобладающих разновидностей вскрышных пород, таких как габбронориты всех мончегорских месторождений, габбро Арваренча и Южной Сопчи, показали, что марка прочности при сжатии в цилиндре, как правило, составляет «1400», а марка истираемости в полочном барабане — «И1» (табл. 2).

Таблица 2

Зерновой состав, физико-механические свойства и технологические показатели щебня, полученного из вскрышных пород базит-гипербазитового состава месторождений МПГ и строительного камня Мончегорского района (фракция 10–20 мм)

Порода, карьер, число проб	Средняя плотность, г/см^3	Насыпная плотность, кг/м^3	Содержание зерен, мас. %		Водопоглощение, мас. %	Дробимость в цилиндре, потеря, мас. %, марка	Истираемость в полочном барабане, потеря, мас. %, марка	Сопротивление удару на копре ПМ (фр. 20–40 мм), удар, марка
			лещадной формы (группа)	слабых пород (норма < 3,0)				
Мончегорская группа месторождений МПГ								
ГБН, Вурэчуайвенч, *n* = 13	2,80 2,78–2,84	1320 1310–1330	18,2 14,2–22,2 (2–3)	1,6 1,0–2,4	1,6 1,4–1,8	7,3 6,8–7,8 «1400»	10,0 9,0–11,0 «И1»	250 200–300 «У75»
ГБН, Арваренч, *n* = 4	2,85 2,80–2,90	1360 1350–1370	28,3 23,3–33,3 (3–4)	1,2 1,0–1,4	1,4 1,0–1,8	8,4 8,0–8,8 «1400»	11,8 11,4–12,2 «И1»	185 175–195 «У75»
ГБ, Южная Сопча, *n* = 4	2,76 2,74–2,78	1300 1280–1320	21,7 18,7–24,7 (3)	1,6 1,4–1,8	1,4 1,2–1,6	8,2 7,8–8,6 «1400»	12,1 11,6–12,6 «И1»	165 145–185 «75»
Мончегорские карьеры месторождений строительного камня								
ПИР, Сопча [10]	3,00 2,80–3,40	Нет	7,0–20,0 (1–3)	1,5	1,1	13 11–15 «1200»	«И1»	250 «У75»
ГБ, Мончегаббро [11]	2,84 2,74–2,94	Нет	5,0–22,0 (1–3)	1,8	1,6	16 14–18 «1000–1200»	«И1»	«У75»

Как видно, щебень, полученный из вскрышных пород месторождений платиноидов, по технологическим показателям не уступает аналогичной продукции, которая производится на промышленных карьерах габбро Мончегаббро и пироксенитов Сопчи.

Ниже предлагается следующая классификация практического применения мончегорских габброидов в строительстве (табл. 3).

Таблица 3

Классификация вскрышных пород Мончегорских месторождений МПГ по применению их в строительстве

Месторождение	Пригодность горных пород для производства	
	облицовочного камня	строительного щебеня
Мончегорская группа месторождений МПГ		
Пласт 330		Пироксенит
Вурэчуайвенч	Диабаз, плагиоклазит	Габбронорит
Южная Сопча	Лейкогаббро	Габбро
Арваренч	То же	То же
Мончегорские месторождения и промышленные карьеры строительных материалов		
Сопча		Пироксенит
Мончетундра	Габбро	Габбро
Мончегаббро		Лейкогаббро

Анализ результатов табл. 3 показывает, что все вскрышные породы месторождений МПГ, за исключением пироксенитов месторождения Пласт 330, являются декоративными породами. При условии наличия в этих породах малотрещиноватых сохраненных участков они могут быть перспективными не только для производства щебня, но и для производства товарных блоков облицовочного камня.

В качестве облицовочного камня перспективны лейкократовые серо-белые с мелкопятнистым до крупнопятнистого массивного рисунка лейкогаббро месторождений МПГ Южная Сопча и Арваренч. Менее перспективны черные диабазы и голубовато-серые плагиоклазиты месторождения МПГ Вурэчуайвенч, так как они обычно приурочены к трещиноватым структурным зонам. Все вскрышные горные породы без исключения, как правило, пригодны в качестве сырья для производства высокопрочного строительного щебня марок «1000–1400». Декоративные разновидности диабазов и лейкогаббро рекомендуются для изготовления щебня соответственно черного и белого цветов.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Впервые комплексно изучены петрофизические свойства базит-гипербазитов Мончегорской группы расслоенных интрузий, содержащих месторождения платиноидов. Оценены вскрышные породы этих месторождений как минеральное сырьё для производства строительных материалов.

2. Высокодекоративными признаны светло-серые средне-крупнозернистые, пятнистые габбро «висячего бока» (вскрыши) месторождений МПГ Арваренч и Южная Сопча. Эти горные породы при условии удовлетворительной блочности перспективны в качестве сырья для производства облицовочных материалов и декоративного щебня.

3. Дана сравнительная характеристика физико-механических и технологических свойств вскрышных пород Мончегорской группы месторождений МПГ и аналогичных пород промышленных месторождений строительного камня. Характерной особенностью вскрышных пород является понижение в 2–2,5 раза прочности при сжатии в сухом состоянии относительно промышленных аналогов. Установлено, что основной причиной понижения прочности является разупрочнение как следствие воздействия рудных процессов. Явления катаклаза минералов характерны для рудной зоны, меньше — для вмещающих её пород. Однако, как показали технологические исследования, щебень фракции 20–40 мм из разупрочненных пород вскрыши, за исключением щебня рассланцованных перидотитов месторождения Южная Сопча, характеризуется максимальными марками прочности по дробимости в цилиндре «1400» и по истираемости в полочном барабане «И1».

4. Установлено, что вмещающие месторождение платиноидов базит-гипербазиты (габбронориты, пироксениты, диабазы, габбро) по прочностным показателям оценены как крепкие породы, коэффициент крепости которых равен 13–9, категории III–IIIа по классификации крепости Протодъяконова.

5. Разработанные рекомендации по применению вскрышных пород Мончегорской группы месторождений платиноидов позволят эффективно использовать попутно добываемое минеральное сырье для удовлетворения потребностей строительства Мурманской области и за её пределами.

В целом, вскрышные породы Мончегорских месторождений МПГ относятся к крепким породам, способным обеспечить устойчивость бортов карьеров. Они удовлетворяют нормативным требованиям стройиндустрии к качеству по ГОСТ 9479, 8267 и 7392, являясь перспективными в качестве сырья для производства облицовочного и строительного камня.

Как показали технико-экономические расчеты ООО «СПб. Гипроникель», использование вскрышных пород как попутно добываемого сырья для производства строительных материалов позволит снизить затраты на добычу и переработку руды платиноидов на 20–25 %. Благоприятным фактором является также специфическое разупрочнение таких горных пород, что позволит сократить энергозатраты при производстве щебня и увеличить межремонтные сроки дробильного оборудования.

Автор благодарит ведущего инженера Т. Т. Усачеву и ведущего геолога ПГО «Севзапгеологии» В. Н. Иванченко за содействие в написании этой статьи.

Литература

1. Егорова-Фурсенко Е. Н. Протерозойские образования восточной части Кольского полуострова. Свита имандра-варзуга // Геология СССР. Т. XXVII. Мурманская область. Ч. 1. Геологическое описание / под ред. Л. Я. Харитонова. М.: ГНТИ по геологии и охране недр, 1958. С. 150–175.
2. Бартенев И. С. Мончегорское рудное поле // Структура медно-никелевых рудных полей / под ред. Г. И. Горбунова. Л.: Наука, 1978. С. 117–147.
3. Филатова В. Т. Глубинное строение Заимандровского района по результатам анализа гравитационного и магнитного полей // Физические поля рудных районов Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1988. С. 22–28.
4. Латыпов Р. М., Чистякова С. Ю. Механизм дифференциации расслоенного интрузива Западно-Панских тундр. Апатиты: КНЦ РАН, 2000. 315 с.
5. Геология рудных районов Мурманской области / В. И. Пожиленко и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 359 с.
6. Гавриленко Б. В. Кладовые недр Кольского края. Апатиты: Апатит-Медиа, 2004. 93 с.
7. Митрофанов Ф. П. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. Ч. 1 / под ред. Ф. П. Митрофанова, В. Ф. Смолькина. Апатиты: КНЦ РАН, 2004. 177 с.
8. Митрофанов Ф. П. Проект интеррег-тассис: стратегические минеральные ресурсы Лапландии — основа устойчивого развития Севера / Сборник материалов проекта. Вып. 2. Апатиты, 2009. 112 с. (на англ. и рус. языках).
9. Иванченко В. Н., Давыдов П. С. Основные черты геологического строения месторождений и проявлений МПГ южной части Мончегорского рудного района // Проект интеррег-тассис: стратегические минеральные ресурсы Лапландии. Вып. 2. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. С. 70–78.
10. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Мурманской области масштаба 1:1000000 / сост. А. С. Лю Цицзин, В. В. Меньшутин. М.: Геологический фонд РСФСР, 1986. 274 с.
11. Минерально-сырьевая база строительной индустрии Российской Федерации. Т. 3. Мурманская область / сост. Л. А. Денисова. М.: Росгеолфонд, 1993. 228 с.

12. Жиров Д. В., Лащук В. В. Облицовочный камень Мурманской области (справочно-методическое пособие). Апатиты: Полиграф, 1998. 109 с.
13. Оценка рудовмещающих пород месторождений платиноидов в качестве сырья для производства природнокаменных строительных материалов / В. В. Лащук и др. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: сб. докл. всерос. конф. с междунар. участием. Ч. 2. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. С. 167–170.
14. Комплексная оценка вскрышных пород Мончегорских месторождений платиноидов как сырья для производства строительных материалов / В. В. Лащук и др. // Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений: докл. междунар. науч.-практич. конф. Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 2013. С. 46–51.
15. Лащук В. В., Усачева Т. Т, Решетова З. И. Декоративность облицовочного камня основных месторождений Кольского полуострова // Строительные и технические материалы из сырья Мурманской области. Апатиты: КФ АН СССР, 1983. С. 97–104.
16. Геология архея Балтийского щита / Н. Е. Козлов и др. СПб.: Наука, 2006. 329 с.
17. Ржевский В. В., Новик Г. Я. Основы физики горных пород. 3-е изд., доп. и перераб. М.: Недра, 1978. 390 с.

Сведения об авторе

Лащук Владимир Владимирович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
laschuk@chemy.kolasc.net.ru

Lashchuk Vladimir Vladimirovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
laschuk@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.862-867
УДК 622.765 + 535.2

ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СРЕД И ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ЗОЛОТА

Н. А. Леоненко

ФГБУН Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

Аннотация

Рассмотрена возможность применения лазерных технологий для переработки техногенного минерального сырья. Исследовано влияние непрерывного лазерного излучения на минеральные объекты, содержащие золото, не извлекаемое гравитационными методами. Установлено формирование поверхностных упорядоченных структур субмикронного золота, выявлены общие закономерности их концентрирования.

Ключевые слова:

лазерные технологии, техногенное, минеральное сырье, золото.

LASER PROCESSING OF TECHNOGENIC DISPERSED MINERAL MEDIA AND FORMATION OF ORDERED GOLD STRUCTURES

N. A. Leonenko

Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia

Abstract

The article considers the possibility of using laser technologies for processing technogenic mineral raw materials. The effect of continuous laser radiation on mineral objects containing gold not extracted by gravitational methods, has been studied. Formation of different structural surfaces of gold has been established and general patterns of sintering and concentration of sub-micron gold have been revealed.

Keywords:

laser technology, technogenic, mineral raw materials, gold.

Широкое применение и совершенствование лазерных технологий (ЛТ) в экономике наиболее развитых стран является глобальной тенденцией мирового развития. Использование ЛТ имеет решающее значение для повышения производительности труда и конкурентоспособности национальной экономики, расширения возможностей ее интеграции в мировую экономическую систему. Лазерная обработка материалов является одной из тех технологий, которые определяют современный уровень производства в промышленно развитых странах [1–4]. Отличительные особенности применения лазеров в производстве — высокое качество получаемых изделий, высокая производительность процессов, экономия людских и материальных ресурсов, экологическая чистота. Мощный толчок сектору рынка, включающему лазерную обработку материалов, дали волоконные лазеры как малой, так и высокой мощности. В 2012 г. на рынок вышли четыре новые компании — поставщика таких источников излучения, которые пытаются конкурировать с признанным лидером в этой области — “IPG Photonics Corporation”. В основном ЛТ развиваются в странах ЕС, США и Японии и отражены (рис. 1). Заметно отстают от них страны Юго-Восточной Азии (ЮВА), но даже в этих странах объем лазерных продаж примерно в пять раз выше, чем в России. Например, в Китае, в провинции Хубэй, являющейся сосредоточением оптической промышленности в стране, валовой продукт лазерных предприятий в 2005 г. превысил 75 млн долл. США.

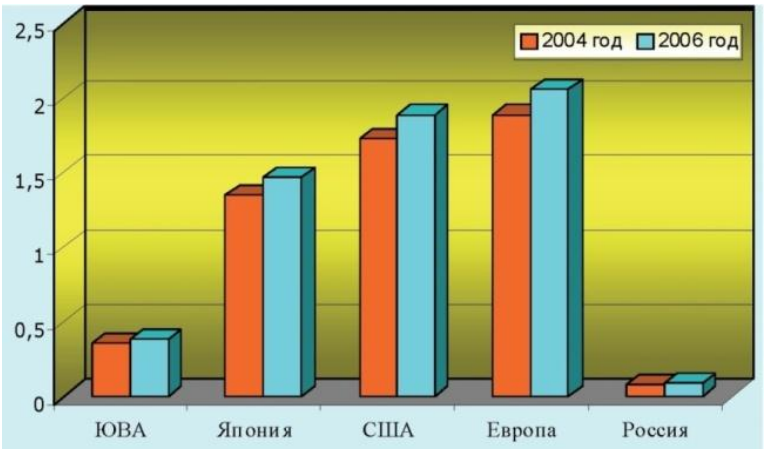


Рис. 1. Объем продаж лазеров по регионам мира, млрд долл. США [6]

В странах ЕС лазерные технологии, в более общем смысле фотонику, рассматривают не иначе как локомотив технологических инноваций. Рынок фотоники в мире превышает 150 млрд евро, демонстрируя ежегодный рост на протяжении последних 10 лет в 14 %. По оценкам специалистов, вне зависимости от состояния общехозяйственной конъюнктуры темпы прироста мирового производства лазерных систем и источников лазерного излучения (ЛИ) сохранятся на уровне 10–15 %. В настоящее время лазеры для обработки материалов демонстрируют максимальную динамику роста, как на международном, так и на российском рынках. По данным LaserMarketsResearch [5], с 2008 по 2016 гг. объем мирового рынка лазеров вырос с 6,57 до 10,408 млрд долл. США. В 2016 г. доля лазеров, используемых при обработке материалов, на глобальном рынке составила 39 %. Российский лазерный рынок с 2008 по 2016 гг. вырос в 6,13 раза: с 213 до 1304,8 млн долл. США. Наибольший рост за это время показали лазеры для обработки материалов. В 2016 г. на них пришелся 41 % от общего объема рынка.

Вместе с тем известно, что в последнее время техногенное сырье является пристальным объектом исследований [7–11]. Для Дальневосточного региона техногенные отходы золотосодержащих руд и россыпей представляют определенную проблему извлечения такого золота. Освоение россыпей региона началось еще в конце XIX — начале XX вв. Отличительной особенностью песков Приамурских россыпей является наличие минералов — спутников золота, таких как рутил, гранаты различных видов, циркон, танталониобат и особенно много оксидных и сульфидных минералов железа, что является причиной потери мелких форм золота при отработке россыпей и образования техногенных объектов на отработанных месторождениях. В работе исследована магнитная фракция, являющаяся техногенным отходом магнитной сепарации перед стадией обогащения шлихов на шлихообогатительной установке. Концентрат магнитной фракции содержал в основном магнетит и гематит.

Экспериментальная работа проведена на волоконной иттербиевой лазерной установке «ЛС–06» с диодной накачкой производства ООО НТО «ИРЭ-Полюс», являющейся основателем и одной из базовых компаний научно-технической группы “IPG Photonics Corporation”. КПД такой силовой лазерной установки составляет 25–30 %. Лазерная установка работала в режиме непрерывного излучения с длиной волны 1070 нм. Максимальная мощность установки — 600 Вт, плотность мощности на поверхности экспериментального образца $\approx 4 \cdot 10^6$ Вт/см^2. Диаметр расфокусированного лазерного излучения на поверхности дисперсной магнитной фракции составил 8,0 мм. Обработка опытных образцов фракции -0,250 мм велась на графитовой подложке при мощности лазерного воздействия от 100 до 360 Вт. После лазерной обработки исходного образца образовались поверхностно-неоднородные сфероподобные конгломераты. Полученные спеки-объекты изучались методом

растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализатором (РЭМ–РСМА). РЭМ–РСМА-анализ показал наличие в исходном образце сульфидных минералов (спектры *1*–*3*), а также наличие тяжелого металла — свинца (рис. 2, спектр *4*).

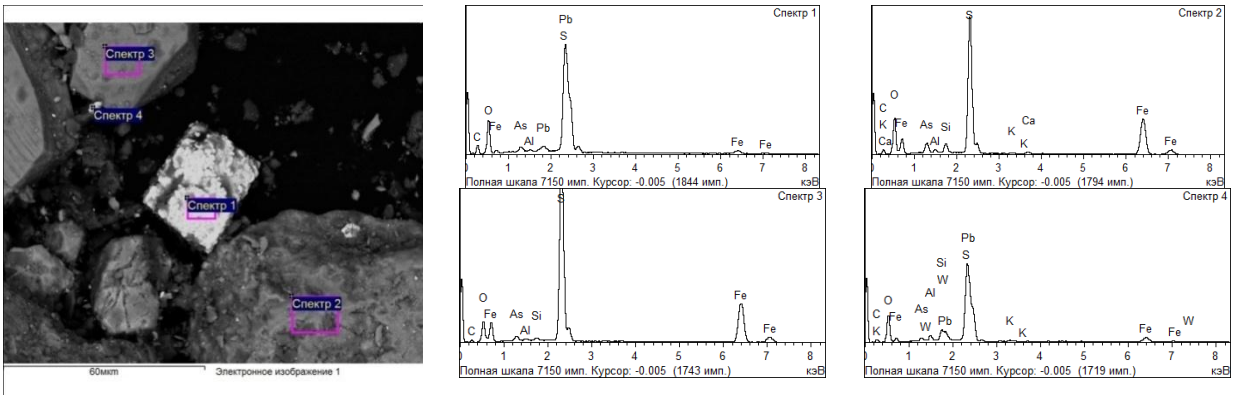
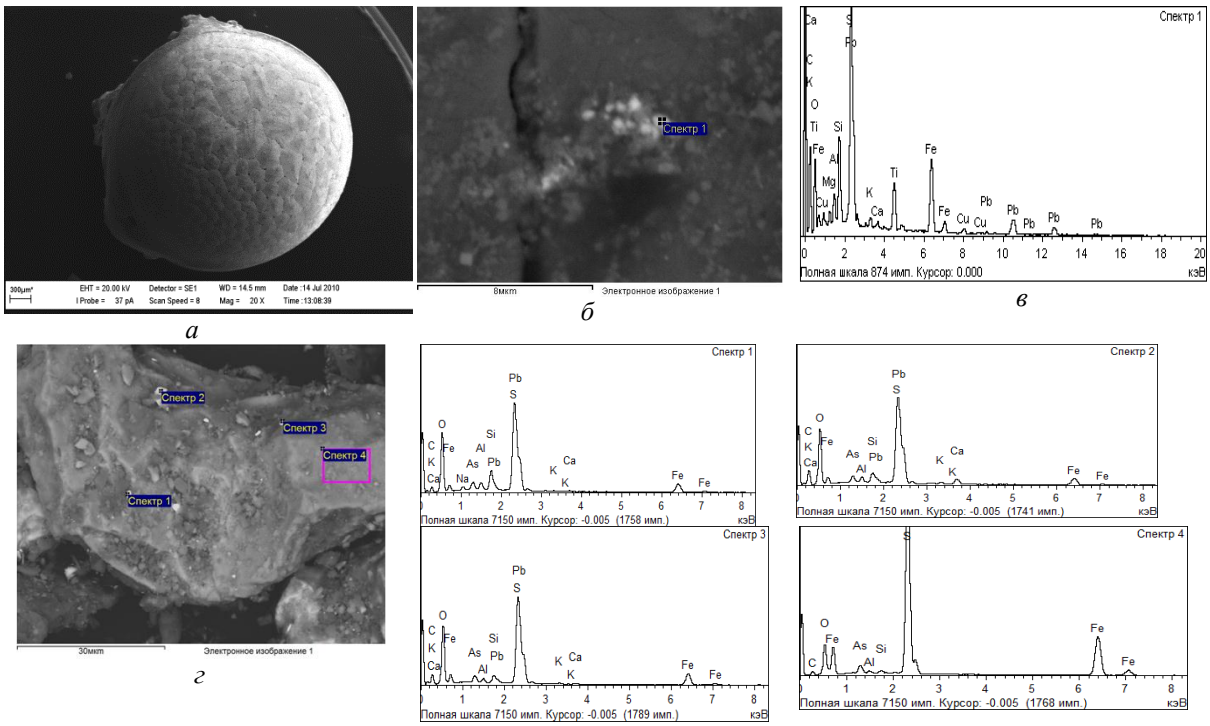


Рис. 2. Исходный магнитный концентрат и его спектры рентгенодисперсионного анализа

Методами электронной, атомно-силовой микроскопии исследованы изменения свойств природных дисперсных золотосодержащих минеральных объектов. Проведенные исследования показали, что по мере увеличения мощности энергетического лазерного воздействия образуются поверхностно неоднородные самоорганизующиеся сфероподобные структуры золота [12–14].

В результате лазерной обработки образцы принимали форму оплавленных конгломератов спеков размером до 5 мм (рис. 3, *а*). На поверхности объекта *а* (рис. 4, *а*) обнаружены локальные зоны концентрирования отдельных химических элементов (рис. 3, *б*), в основном свинца, меди, титана. На рис. 4, *г* представлена боковая поверхность исследуемого спека. Электронной микроскопией установлена неправильная форма боковой поверхности и ее неравномерность. Большая часть поверхности является гладкой, что обусловлено оплавлением исходного материала, при этом на поверхности объекта присутствуют отдельные агломераты определенных химических элементов (свинца, серы), что показывает рентгенодисперсионный анализ (рис. 3, спектры *1*–*3*).



а *б* *в* *г*

Рис. 3. Магнетитовый спек-конгломерат размером 5 мм после лазерной обработки:
а — магнетитовый спек; *б* — концентрирование в локальной зоне свинца, меди на поверхности магнетита после обработки лазерным излучением; *в* — спектрограмма элементного состава локальной области; *г* — боковая поверхность спека и его элементный энергодисперсионный анализ после лазерной обработки, риска 30 мкм

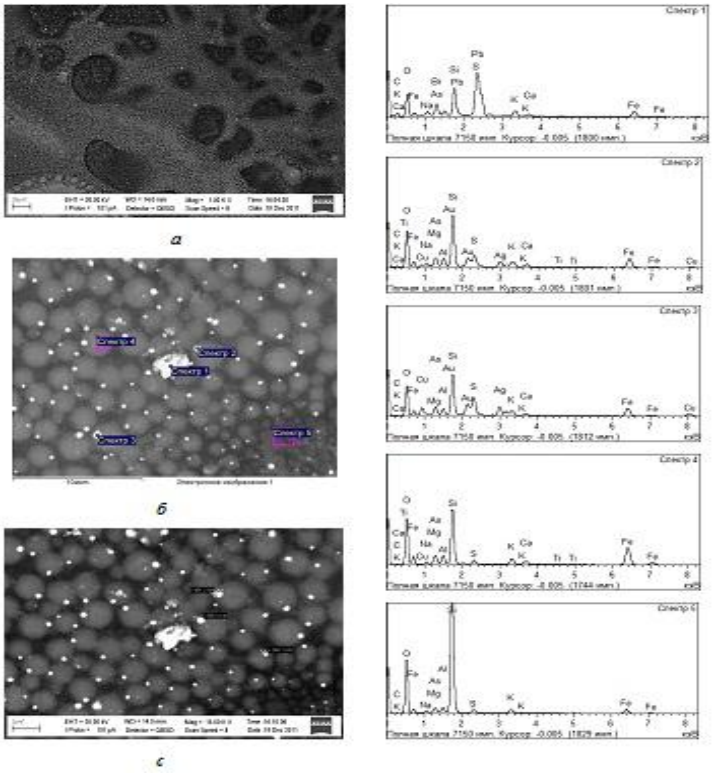


Рис. 4. Сферические скопления на внутренней поверхности спека. Изображения:
а — х 1000, риска 20 мкм; *б* — х 15000, риска 10 мкм; *с* — х 15000, риска 2 мкм.
Скопление свинца — спектр *1* на изображении *б*;
сферические скопления золота — спектры *2, 3* — нанометрических размеров: 491,3, 565,8 и 248,1 nm
на внутренней поверхности разрушенного спека на изображении *с*

Анализ количества атомов химических элементов на поверхности образца до и после лазерной обработки

Химический элемент	Исходный материал	Объект после лазерной обработки	Сферические образования на внутренней поверхности спека	Внутренняя поверхность спека
O	8	9	10	9
Na	–	19	19	20
Mg	–	–	29	22
Al	22	25	28	27
Si	25	28	29	28
S	31	36	38	36
K	48	53	56	54
Ca	57	57	58	64
Ti			92	
Fe	94	109	113	110
Cu	–	–	156	–
As	170	196	204	170
Pb	769	1509	1268	
Ag	–	–	431	419
Au	–	–	1435	–
Cr	–	–	–	91

Спектры энергодисперсионного анализа в «точках» *1, 2* и *3* соответствуют концентрированию свинца, мышьяка, железа, серы и др. элементов. Рассматриваемые агломераты сходны по своему элементному составу. Спектр *4* рис. 3, *г* выбран «по площади» на однородном участке объекта и соответствует оплавленным оксидам и сульфидам железа, находящимся на поверхности. Для изучения внутренней части конгломерат дробился на части и исследовалась внутренняя часть скола поверхности. Сравнение результатов элементного химического состава показало, что в результате лазерной обработки количество атомов металлов на поверхности объекта увеличивается, в том числе на поверхности появляются скопления таких металлов, как свинец, золото, серебро.

Необходимо отметить, что в исходном сырье золото и серебро на поверхности не идентифицировалось. Количественный анализ химических элементов представлен ниже, в таблице. Исследованием информативности методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализатором (РЭМ–РСМА) — рис. 4 и таблица — выявлено концентрирование на внутренней поверхности разрушенного конгломерата элементов золота, серебра, меди, свинца.

В природных оксидных и сульфидных минералах железа атомы золота содержатся внутри кристаллических решеток. При переплавке магнитной фракции исходного техногенного дисперсного сырья термические напряжения ведут к структурным изменениям, при этом атомы золота, серебра, меди высвобождаются и объединяются в агломераты.

Таким образом, под действием лазерного излучения происходит термический процесс дезинтеграции кристаллической решетки минерала, далее — быстропротекающий термический процесс перекристаллизации, дефрагментации и спекания за счет лазерной экспозиции секундной длительности. Благодаря такому сценарию увеличивается химическая однородность дисперсных минеральных объектов. Под действием лазерного излучения происходит концентрирование и агломерирование металлов, в частности золота, в более крупные образования, отличающиеся большей химической чистотой в сравнении с исходными минеральными ассоциациями. Данные исследования становятся научной основой разработки новых технологий извлечения субмикронных и нанометрических форм золота и других полезных компонентов [15–17]. Это свидетельствует в пользу практической значимости способа. На этой основе может быть предложен достаточно эффективный и экологически безопасный способ укрупнения частиц благородных металлов, не извлекаемых традиционными методами, основанный на лазерной обработке природных материалов техногенного характера [18]. Возможно, что применение современных силовых источников лазерного излучения с оптоволоконными иттербиевыми линиями передачи энергии позволят решать в будущем чисто практические задачи, связанные с оптимизацией производственных технологических процессов глубокой переработки техногенного сырья и извлечения ценных компонентов.

Литература

1. Официальный сайт инновационного Холдинга «Швабе». URL: www.shvabe.com (дата обращения; 15.09.2017).
2. Официальный сайт группы “IPG Photonics Corporation”. URL: http://www.ipgphotonics.com/ru (дата обращения: 15.09.2017).
3. Казакевич В. С., Яресько С. И. Тенденции развития рынка лазерных технологий для решения задач лазерной обработки материалов. Ч. 1. Мировой лазерный рынок // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16, № 4. С. 266–275.
4. Аполлонов В. В. Силовая оптика // Квантовая электроника. 2014. Т. 44, № 2. С. 102–121.
5. Аполлонов В. В. Лазеры для промышленного, научного и экологического использования // Молекулярные лазеры высокой энергии. Серия Springer в оптических науках. 2016. Т. 201. Springer, Cham. [Электронный ресурс]. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-33359-5_47. (дата обращения: 24.11.2017).
6. Исследование лазерного рынка [Электронный ресурс]. URL: https://www.lasermarketsresearch.com/ (дата обращения: 21.10.2017).
7. Effective methods for gold recovery from mining wastes at placers / V. S. Litvintsev et al. // Journal of Mining Science. 2012. Vol. 48, no. 1. P. 198–202.
8. Формирование ресурсосберегающих технологий переработки вторичного металлсодержащего сырья на основе принципов адаптации / В. А. Чантурия и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № S 1. С. 347–360.
9. Создание нетрадиционных технологий извлечения упорных форм золота из минерального сырья техногенных месторождений / В. С. Литвинцев и др. // Обогащение руд. 2009. № 3. С. 11–14.
10. Литвинцев В. С., Леоненко Н. А., Банщикова Т. С. Типоморфные особенности золота техногенных россыпей Приамурья в аспекте новых технологий // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35, № 4. С. 89–99.
11. Банщикова Т. С., Леоненко Н. А., Алексеев В. С. Физико-химические способы извлечения тонкодисперсного золота из техногенных россыпей Приамурья // Обогащение руд. 2017. № 6 (372). С. 32–37.
12. Самоорганизация ультрадисперсного золота из техногенных россыпей под действием лазерного излучения / Н. А. Леоненко и др. // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: сб. мат-лов всерос. науч. конф. с междунар. участием. Апатиты: КНЦ РАН, 2010. С. 219–221.
13. Nonlinear effects of laser surface modification of ore minerals / N. A. Leonenko et. al. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. Vol. 7, no. 4 (2). P. 4055 (3).
14. Леоненко Н. А., Ванина Е. А., Веселова Е. М. Быстропротекающие нелинейные эффекты при лазерной обработке дисперсных минеральных объектов // II Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур» (Белгород, 24–26 ноября 2015 г.). Курск: ЗАО “Университетская книга” ЮЗГУ, 2015. Т. 2. С. 225–230.
15. Vanina E. A., Veselova E. M., Leonenko N. A. Simulation of nonlinear effects at laser modification of the surface minerals with gold // Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering. 2017. Vol. 10176. P. 101761V. doi:10.1117/12.2268309.

16. Леоненко Н. А. Лазерная обработка золотосодержащего техногенного сырья // Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения — 2016) / под ред. В. А. Чантурия. СПб., 2006. С. 459–463.
17. Леоненко Н. А. Взаимодействие лазерного излучения с дисперсными рудными минералами // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № 11. S 24 — Геомеханические и геотехнологические проблемы освоения недр Севера. С. 101–108.
18. Пат. 2541248 Рос. Федерация, МПК C 22 B 11/02, C 22 B 9/22. Способ выделения ультрадисперсных и коллоидно-ионных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов и установка для его осуществления / Кузьменко А. П. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО «Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ). № 2012130446/02, заявл. 17.07.2012; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

Сведения об авторе

Леоненко Нина Александровна
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия
leonenko@igd.khv.ru

Leonenko Nina Alexsandrovna
PhD (Engineering), Leading Researcher, Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia
leonenko@igd.khv.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.867-873
УДК 556

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД АПАТИТСКО-КИРОВСКОГО РАЙОНА

С. И. Мазухина[1], В. А. Маслобоев[1], В. И. Пожиленко[2], С. С. Сандимиров[3], Т. Т. Горбачева[1], С. В. Дрогобужская[4], С. В. Иванов[5]

[1] ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук, г. Апатиты, Россия
[2] Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[3] Научно-исследовательский центр медико-биологических проблем адаптации человека в Арктике — филиал ФГБУН ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", г. Апатиты, Россия
[4] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[5] Альпийский ботанический сад, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследований химического состава подземных вод, пользующиеся популярностью у жителей Апатитско-Кировского района. Данное исследование связано с высоким уровнем заболеваемости взрослого и детского населения в Апатитско-Кировского районе. Идея исследований — обратить внимание на значимость не только каждого отдельного элемента, входящего в состав питьевых вод, но и на формы миграции этого элемента и сочетание его с другими элементами. Работа имеет фундаментальное и практическое значение.

Ключевые слова:
подземные воды, физико-химическая модель, Хибинский массив, водозабор, гидроксилапатит.

THE CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER OF APATITY-KIROVSK REGION

S. I. Mazuchina[1], V. A. Masloboev[1], V. I. Pozhilenko[2], S. S. Sandimirov[3], T. T. Gorbaveva[1], S. V. Drogobuzhskay[4], S. V. Ivanov[5]

[1] Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] Geological Institute of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3] Research Centre for Human Adaptation in the Arctic — Branch of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Science", Apatity, Russia
[4] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[5] Polar-Alpine Botanical Garden-Institute Apatity, Russia

Abstract

The paper presents results of the researches of chemical composition of ground waters, which are popular among Apatity- Kirovsk region population. This study is associated with a high morbidity of children and adults in the Apatity-Kirovsk area. The idea of the research is to draw attention not only to the significance of each element included in the drinking water, but also to the forms of the element migration and combination of the elements. The study has has fundamental practical implications.

***Keywords*:**

groundwater, physico-chemical model, Khibiny mountains, water intake, hydroxylapatite.

Введение

Работа является продолжением фундаментальных исследований формирования химического состава вод в результате природного и/или антропогенного воздействия. Хибинский щелочной массив является местом конденсации влаги как источника формирования поверхностных и подземных вод. Кроме того, загрязнение этих вод началось с освоения Хибин, т. е. с 1920-х гг. Геологическими исследованиями были обнаружены региональные особенности вод, формирующихся в пределах Хибинского массива — их некондиционность по величине pH и содержанию алюминия. Анализ современной ситуации указывает на необходимость детального исследования процессов формирования и взаимодействия поверхностных и подземных вод с применением современных методов исследования и прогноза химических составов используемых или вновь разрабатываемых месторождений подземных вод. Изучения взаимодействия «вода — порода» с помощью физико-химического моделирования ПК «Селектор» с целью прогноза химического состава природных вод позволяют учитывать намного больше компонентов, а также их формы миграции (для сравнения: обычный мониторинг исследует 15–20 компонентов). Кроме того, данное исследование связано с крайне неблагоприятной экологической обстановкой, сложившейся в Мурманской области (МО). По сумме всех заболеваний (с впервые установленным диагнозом) в разрезе территорий МО на первом месте по заболеваемости взрослого населения находится г. Апатиты, на втором — г. Кировск, на третьем — Терский район, далее — г. Мурманск. Наибольшее превышение среднероссийского уровня по заболеваемости взрослого населения отмечается в городах Апатиты и Кировск [1]. Показатели заболеваемости детского населения по сумме заболеваний выше среднероссийского уровня в среднем на 30–40 % на протяжении многих лет.

Петербургским геохимиком В. И. Лебедевым сформулирован принцип: человек по отношению к внешней среде есть открытая система, к которой применимы физико-химические законы [2]. В работе Л. И. Эльпинера и И. С. Зекцера [3] подчеркнуто, что исследователи России и зарубежных стран, занимающиеся медико-экологическим загрязнением питьевой воды, прослеживают связь здоровья населения с химическим составом подземных вод и антропогенных включений. С. М. Кравченко [2] считает, что объяснение и лечение костей и зубов недостаточно ограничивать изучением человеческого организма и избытком или недостатком Sr, Se, U, Th и других микроэлементов во внешней среде, большинство из которых могут изоморфно замещать кальций в структуре апатита (в костях человека и животных присутствует около 70 % гидроксилапатита). Также упомянуто, что в щелочных массивах Кольского полуострова обнаружен апатит с содержанием SrO до 39,31 %. Все это указывает на то, что в исследовании вод и оценке их для питьевых целей необходимы объединения усилий различных специалистов и новый комплексный подход.

В настоящее время единственным источником воды для хозяйственного и питьевого водоснабжения г. Апатиты является оз. Имандра, несмотря на т, что в озеро поступают сточные воды городов и предприятий, расположенных на его берегах. Следует также отметить, что в оз. Имандра впадают реки Белая и Жемчужная, в которые также осуществляется сброс хозяйственно-бытовых и сточных вод. Для исправления сложившейся ситуации со снабжением питьевой водой населения было принято решение по оценке возможности использования подземных источников, расположенных в окрестностях города. В результате разведочных работ в долине р. Малая Белая был выявлен напорный водоносный горизонт, характеризующийся высокими фильтрационными свойствами. Месторождение расположено на юго-западном склоне Хибинских гор, в 16 км северо-западнее г. Апатиты [4].

Цель данной работы — изучить ионный состав родников (подземных вод), пользующихся популярностью у жителей городов Апатиты и Кировск, а также состав воды проектируемого месторождения в долине р. Малая Белая с помощью физико-химического моделирования [5] (ПК «Селектор»).

Материалы и методы

Основным методом исследования является метод физико-химического (термодинамического) моделирования, реализованный в программном комплексе (ПК) «Селектор» (разработан под руководством профессора И. К. Карпова, Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, г. Иркутск). ПК «Селектор» снабжён системой встроенных баз термодинамических данных, модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм [5] позволяет производить расчёты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохимических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твёрдые углеводороды, минералы в виде твёрдых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. С помощью ПК можно исследовать как

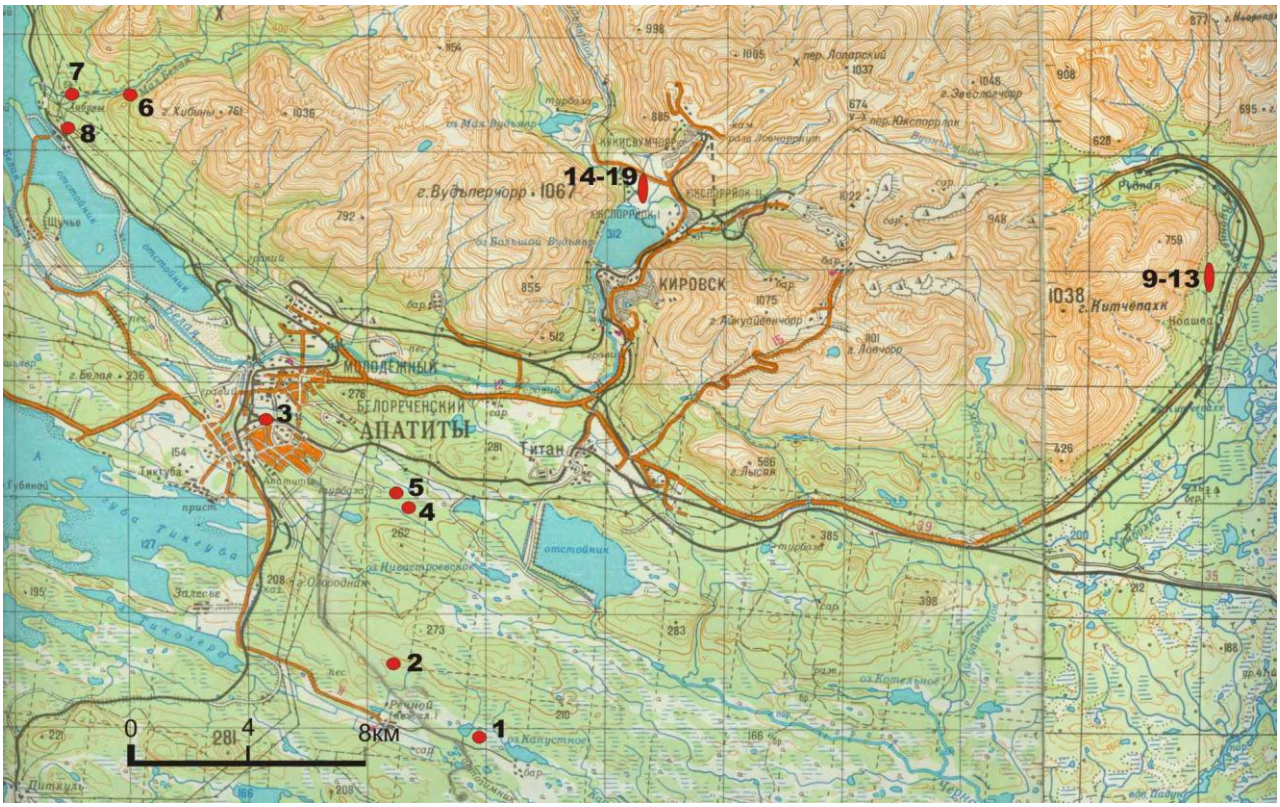
многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и с окружающей средой потоками вещества и энергии.

Химический состав вод изучаемых объектов проводили с помощью методов потенциометрии, гравиметрии и титриметрии (определение анионов) и метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения остальных элементов на приборе “ELAN 9000 DRC–e”(«Перкин Элмер», США).

Географическое и геологическое положение

На территории Кольского региона северо-восточной части Балтийского щита (административно — Мурманская область) рыхлые образования ныне представлены редкими находками (реликтами) маломощных площадных и линейных неогеновых кор выветривания и в основном четвертичными (антропогеновыми) образованиями разного генезиса — ледниковыми, водно-ледниковыми, озёрными, речными, болотными и др. [6]. Эти рыхлые образования, как и зоны трещиноватости в кристаллических породах, являются накопителями подземных вод, которые в виде родников (ключей) широко проявляются на территории Кольского полуострова [7]. Всё вышесказанное относится и к Хибинскому массиву и его окрестностям с тем лишь отличием, что на большей части высокогорной площади развиты маломощные элювиальные образования, зато широкий спектр четвертичных образований и морфологических структур развит в эрозионных долинах расчленённого рельефа и в окрестностях массива. Наличие структурных особенностей Хибинского массива, зон трещиноватости, расчленённого рельефа и значительных перепадов высот в областях водосбора обусловили появление большого количества родников. Они расположены как на склонах долин, так и в долинах и даже в прилегающих, присклоновых («прихибинских») рыхлых образованиях, в разной степени удалённых от Хибинского массива, мощность которых в Прихибинье колеблется от первых сантиметров до 80 и более метров, наиболее максимальная — в скрытых эрозионных долинах.

В качестве объектов исследования выбраны родники и действующие скважины в окрестностях г. Апатиты и долины р. Малая Белая (рис.). Проба с порядковым № 1 отобрана из фонтанирующей скважины в районе 10-го км автодороги Апатиты — новый аэропорт г. Кировска, а проба № 2 в районе 7-го км. Проба № 3 отобрана из родника на северо-западной окраине г. Апатиты. Пробы № 4 и 5 отобраны из родников у «дороги жизни» к юго-востоку от г. Апатиты (рис.). Пробы № 6, 7 и 8 отобраны в районе р. Малая Белая: 6-я — из фонтанирующей скважины, 7-я — из родника, 8-я — из колодца на станции Хибины (рис.). Пробы № 9–13 отобраны из скважин водозабора «Предгорный» (рис.). Пробы № 14–17, 19 отобраны из скважин водозабора «Центральный», а проба № 18 — из родника рядом со скважинами водозабора (рис.).



Расположение на топографической карте точек (красные кружки) и участков (красные овалы) отбора проб воды из родников и скважин с номерами, соответствующими порядковым номерам, представленным выше

Результаты и обсуждение

На основании разработанных раньше методик формирования химического состава природных вод было проведено физико-химическое моделирование (ФХМ). В ФХМ включено 37 независимых компонента (Al–B–Br–Ar–He–Ne–C–Ca–Cl–F–Fe–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–Sr–Cu–Zn–Ni–Pb–V–Ba–U–Ag–Mo–Co–Cr–Hg–As–Cd–H–O–e), 996 зависимых компонентов, в том числе в водном растворе — 369, в газовой фазе — 76, жидких углеводородов — 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ — 440. Набор твердых фаз мультисистемы сформирован с учетом минерального состава Хибинского массива [8–11]. Изучены ионные составы природных вод в системе «вода — атмосфера — органическое вещество», в открытых, частично открытых и закрытых условиях к атмосфере (1000 кг воды, T =276,15, P = 1 бар). Полный гидрохимический анализ показал присутствие в водах таких элементов, как уран, молибден, серебро, барий.

Результаты моделирования взаимодействия «вода — атмосфера — органическое вещество» представлены в табл. 1. Анализ результатов моделирования и аналитических данных указывает, что самые низкие концентрации по кальцию, магнию, стронцию, железу, серебру и барию содержатся в скважине долины р. Малая Белая, при высоких показателях pH (больше 9) и концентрации фтора (4,5 мг/л). Самые высокие концентрации кальция, натрия, нитрата, гидрокарбоната — в водах родника 3, расположенного практически в самом г. Апатиты, за железной дорогой. Это указывает на антропогенное загрязнение этих вод: воды насыщены углеводородами, содержат сероводород, метан. В бальнеологических железистых водах железо находится в основном в двухвалентной форме [8]. В исследуемых источниках, содержащих кислород, железо находится в трехвалентной форме. Формы миграции и других поливалентных элементов (уран, марганец и др.) зависят от окислительно-восстановительных условий, что, видимо, будет оказывать влияние на здоровье населения. К категории «относительно нормальная экологическая ситуация» относится ситуация, когда соотношение Ca / Sr > 100 [2]. Соотношения Ca / Sr в указанных источниках составляют 182, 275, 376, 37 соответственно, т. е. в трех источниках соотношение превышает 100 и только в долине р. Малой Белой он ниже 100.

В работе [3] особое внимание уделено сведениям о связи наиболее распространенных и опасных онкологических заболеваний с составом используемых подземных вод, загрязненных химическими веществами. Риск повышения уровня этих заболеваний во многих исследованиях связывают с обнаружением в подземных водоисточниках канцерогенных органических соединений антропогенного происхождения. Согласно проведенным исследованиям, родник № 3 необходимо взять под особый контроль. В структуре общей заболеваемости взрослого населения Мурманской области наибольшая доля приходится на болезни системы кровообращения (17,9 %; г. Апатиты), на втором месте — болезни костно-мышечной системы (13,2 %; города Апатиты, Кировск). Кроме того, наблюдается значительное превышение среднероссийских показателей заболеваемости по новообразованиям и анемии [12].

Таблица 1

Аналитические данные (А. Д.) и результаты моделирования (Р. М.) вод родников и подземных вод в районе р. Малая Белая (скв. 1 М. Б.), мг/л

Параметр	Родник 1		Родник 3		Родник 5		Скв. 1 М. Б.	
	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	8,22	8,50	7,03	7,13	8,03	8,28	9,21	9,23
Eh, В		0,748		–0,205		0,765		0,716
Ca	34,3	3,24E + 01	46,8	4,48E + 01	22,3	2,16E + 01	0,95	9,21E – 01
Na	6,01	6,00	24,9	2,49E + 01	5,15	5,13	14,1	1,41E + 01
K	4,19	4,19	3,14	3,14	0,79	7,87E – 01	1,17	1,17
Mg	4,98	4,76	6,50	6,24	1,32	1,28	0,031	2,99E – 02
Sr^{2+}	0,188	1,83E – 01	0,17	1,64E – 01	0,059	5,83E – 02	0,0250	2,48E – 02
Fe	0,076	7,64E – 02	0,15	1,46E – 01	0,67	6,65E – 01	9,26E – 03	9,26E – 03
Fe^{2+}	–	9,05E – 14	–	1,46E – 01	–	1,79E – 12		2,41E – 16
$Fe(OH)_3$	–	1,00E – 02	–	4,32E – 12	–	8,68E – 02		1,00E – 03
$Fe(OH)_4^-$	–	6,36E – 03	–	1,19E – 13	–	3,28E – 02		3,43E – 03
$FeSO_4$	–	1,76E – 13	–	4,68E – 04	–	3,06E – 14		
FeO_2^-	–	2,26E – 03	–	4,24E – 14	–	1,17E – 02		1,22E – 03
$HFeO_2$	–	1,01E – 01	–	4,37E – 11	–	8,79E – 01		1,01E – 02
FeO^+	–	4,03E – 03	–	4,14E – 11	–	5,82E – 02		7,60E – 05
$FeOH^+$	–	3,58E – 15	–	2,28E – 04	–	4,13E – 14		
Mn	0,0023	2,29E – 03	0,032	3,23E – 02	0,144	1,44E – 01	0,00003	3,43E – 05
Mn^{2+}		2,28E – 03		3,23E – 02		1,44E – 01		3,39E – 05
$MnSO_4$		2,56E – 05		7,12E – 05		1,69E – 03		2,66E – 07

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnOH+		3,11E – 06		1,85E – 06		1,22E – 04		2,47E – 07
MnF^+		3,71E – 08		–		2,38E – 06		7,23E – 08
$MnCl^+$		2,29E – 08		–		2,81E – 07		7,58E – 11
P		5,50E – 03	0,015	1,53E – 02	0,0094	9,40E – 03	0,014	1,44E – 02
NO_3^-	0,67	6,69E – 01		6,20	0,62	3,98E – 01	0,42	4,19E – 01
HCO_3^-	104,4 ± 11,5	1,34E + 02	155 ± 17,1	2,28E + 02	64,6 ± 7,1	7,70E + 01	24,5 ± 6,1	1,92E + 01
O_2		3,23		–		7,93		1,26E + 01
CO_2		1,03		4,03E + 01		9,93E – 01		2,72E – 02
H_2S				5,61				
CH_4				7,81E – 04				
HS^-				3,35				
Ag	0,0016	1,64E – 03	0,0034	3,44E – 03	0,0034	3,36E – 03	0,00092	9,22E – 04
Ag^+		3,97E – 11		1,92E – 14		1,23E – 10		3,84E – 11
$AgNO_3$		2,45E – 03		1,06E – 05		4,57E – 03		1,45E – 03
$Ag(HS)_2^-$				5,53E– 03				
U	0,0015	1,51E – 03	0,00049	4,93E – 04	0,00011	1,16E – 04	0,00031	3,14E – 04
HUO_4^-		3,14E – 04		3,62E – 15		1,53E – 05		2,05E – 04
UO_3		1,52E – 03		4,03E – 13		1,25E – 04		1,83E – 04
UO_2OH^+		7,84E – 07		4,95E – 15		1,07E – 07		1,79E – 08
UO_2				5,59E – 04				
Ba^{2+}	0,0181	1,80E – 02	0,0196	1,96E – 02	0,0048	4,75E – 03	0,00010	9,61E – 05
$BaCO_3$		1,26E – 04		9,17E – 06		1,16E – 05		4,88E – 07
C, моль				5,10				

Примечание. T = 3 °C, P = 1 бар.

По результатам выполненных в предыдущие годы исследований эксперты геологической службы Финляндии и Горного института ФИЦ КНЦ РАН пришли к общему однозначному заключению: для г. Апатиты лучшим решением обеспечения его чистой питьевой водой является переход на использование подземных источников в районе р. Малая Белая [4]. Результаты наших исследования приводят к выводу о необходимости проведения дополнительных исследований указанного района.

В таблице 2 представлены концентрации некоторых компонентов в подземных водах водозабора «Центральный» (скважины 10, 9, 7, 3, 5) и водозабора «Болотный» (Б).

Таблица 2

Результаты анализа состава подземных вод водозабора «Центральный»

Параметр	Концентрации некоторых компонентов, мг/л					
	скв. 10	скв. 9	скв. 7	скв. 3	скв. 5	Б
B	0,0163	0,0169	0,015	0,015	0,015	0,013
Na	29,2	21,8	11,5	13,1	17,5	5,74
Mg	0,042	0,025	0,002	< 0,0001	0,0083	0,081
Al	0,35	0,84	0,97	1,07	0,89	0,085
Si	1,90	1,65	1,91	1,76	1,76	2,86
P	0,023	0,029	0,019	0,032	0,015	0,014
K	4,15	2,40	1,19	1,17	1,70	1,66
Ca	0,075	0,24	0,027	0,0079	0,113	0,89
HCO_3^-	46,2	40,7	26,3	30,9	37,7	17,6
pH	8,97	9,39	9,63	9,57	9,46	7,72
Eh, мВ	-108	-130,4	-145,9	-141,8	-134,6	-36,8

Результаты показывают, что в 4 скважинах наблюдаются высокие значения pH, концентрации алюминия, натрия, гидрокарбоната и отрицательные значения Eh. Это подтверждает выполненное ранее исследование системы «вода — порода»: изменение окислительно-восстановительных условий будут способствовать увеличению значений pH, концентрации HCO_3^-, фтора и алюминия [9]. Кондиционность этих вод достигается только разбавлением их водами водозабора «Болотный» (Б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Мурманской области в рамках научного проекта 17-45-510640 «Геохимическая оценка подземных вод Хибинского массива (возраст и идентификация происхождения подземных вод, химический состав, формы миграции элементов)».

Литература
1. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2014 году. Мурманск, 2015. 78 с.
2. Кравченко С. М. Кальций-фосфорные отношения в геохимических ландшафтах и его влияние на здоровье человека // Геоэкология. 1998. № 1. С. 30–36.
3. Эльпинер Л. И., Зекцер И. С. Междисциплинарный подход к оценке использования подземных вод для питьевых целей // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 4. С. 389.
4. Исследование подземных источников для водоснабжения городов Заполярья экологически чистой водой на примере города Апатиты / В. П. Конухин и др. // Арктика: экология и экономика 2012. № 2 (6). С. 58–65.
5. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
6. Геология рудных районов Мурманской области / В. И. Пожиленко и др.; под редакцией Ф. П. Митрофанова, Н. И. Бичука .Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 359 с.
7. Ананьев В. Н. Родники земли Кольской. Мурманск: Кн. изд-во, 2009. 144 с.
8. Мазухина С. И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: КНЦ РАН, 2012. 173 с.
9. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива / В. Т. Калинников и др. // ДАН. 2014. Т. 458, № 5. С. 551–554.
10. Мазухина С. И. Применение термодинамического моделирования в решении гидрологических проблем Кольского Севера // Ученые записки РГГМУ. 2016. № 42. С. 33–54.
11. Формирование химического состава поверхностных вод в Арктике на примере озера Инари и реки Паз / С. И. Мазухина и др. // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20, № 1/1. С. 252–260.
12. Электронный ресурс. URL: http://mpr.gov-murman.ru (дата обращения: 20.12.2017).

Сведения об авторах

Мазухина Светлана Ивановна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук, г. Апатиты, Россия
mazukhina@inep.ksc.ru
Маслобоев Владимир Алексеевич
доктор технических наук, ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук, г. Апатиты, Россия
masloboev@ksc.ru
Сандимиров Сергей Степанович
кандидат географических наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский центр медико-биологических проблем адаптации человека в Арктике — филиал ФГБУН ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, г. Апатиты, Россия
sand1966@ramglrt.ru
Горбачева Тамара Тимофеевна
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук, г. Апатиты, Россия
podzol_gorby@mail.ru
Пожиленко Владимир Иванович
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
pozhil@geoksc.apatity.ru
Дрогобужская Светлана Витальевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru
Иванов Станислав Викторович
инженер, Альпийский ботанический сад, г. Апатиты, Россия
etostas@mail.ru

Mazukhina Svetlana Ivanovna
PhD (Chemistry), Senior Researcher, Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
siшmazukhina@mail.ru
Masloboev Vladimir Alekseevich
Dr. Sc. (Engineering), Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
masloboev@ksc.ru
Sandimirov Sergey Stepanovich
PhD (Geography), Senior Researcher, Research Centre for Human Adaptation in the Arctic — Branch of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Science”, Apatity, Russia
sand1966@ramglrt.ru

Gorbacheva Tamara Timofeevna
PhD (Biology), Senior Researcher, Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
podzol_gorby@mail.ru
Pozhilenko Vladimir Ivanovich
PhD (Geology & Mineralogy), Senior Researcher, Geological Institute of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
pozhil@geoksc.apatity.ru
Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna
PhD (Chemistry), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru
Ivanov Stanislav Viktorovich
Engineer, Polar-Alpine Botanical Garden-Institute Apatity, Russia
etostas@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.873-877
УДК 666.189.3

ВСПЕНЕННЫЕ СТЕКЛОВИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Р. Г. Мелконян[1], Н. К. Манакова[2], О. В. Суворова[2], Д. В. Макаров[3]

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Горный институт), г. Москва, Россия
[2] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[3] Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты

Аннотация

Рассмотрены проблемы и перспективы развития технологий производства и применение вспененных стекломатериалов. Исследованы аморфные горные породы и стекольное сырье каназит для получения высококачественных строительных материалов. Показано успешное применение кремнеземсодержащих техногенных отходов Кольского полуострова для получения блочных и гранулированных пеностекольных материалов.

Ключевые слова:

техногенное сырье, горные аморфные породы, каназит, пеностекло, пеносиликаты.

SPANISHED GLASS MATERIALS FROM MINERAL ROCKS AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS

R. G. Melkonyan[1], N. K. Manakova[2], O. V. Suvorova[2], D. V. Makarov[3]

[1] National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys" (Mining Institute), Moscow, Russia
[2] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3] Institute of North Industrial Ecology Problems — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia

Abstract

Problems and perspectives of development of technology of production and application of foamed glass materials were discussed. Amorphous rocks and glass raw Kanazit for high-quality building materials were investigated. Block and granulated foamed glass materials are successfully prepared using silica-containing industrial wastes of the Kola Peninsula.

Keywords:

industrial materials, amorphous rocks, canazit, foamed glass, foamed glass silicates.

В настоящее время в современной технике, особенно в строительстве, резко возросла потребность в экологически чистых, высокоэффективных негорючих теплоизоляционных материалах. Этим требованиям отвечают неорганические композиционные материалы с развитой макроструктурой на основе стекол различных химических составов, микрогетерогенных силикатов и оксидов металлов — пеносиликаты, пеностекло и др. Применение вспененных стекловидных материалов в строительстве позволяет уменьшить толщину

ограждающих конструкций, снизить расход основных строительных материалов, облегчить строительные и защитные конструкции, индустриализировать строительные работы, уменьшить затраты на отопление зданий.

Важным преимуществом силикатных пеноматериалов в сравнении с некоторыми природными и полимерными изоляционными материалами является их минеральный, неорганический химический состав. Отсюда и пожаробезопасность, и устойчивость к воздействию гнили, микроорганизмов и насекомых. Пеностекло влаго- и химически стойко, его долговечность практически неограниченна.

Однако классическая порошковая технология связана с высокими производственными затратами, обусловленными, в первую очередь, использованием специально сваренного стекла и устаревшей схемой производства, что не обеспечивает рыночную конкурентоспособность пеностекла [1–3].

В неизменном варианте использование плитного пеностекла возможно при снижении его стоимости до величин, сопоставимых с аналогами, что в настоящее время неосуществимо. Решение проблемы возможно в совмещении свойств теплоизоляции с конструкционными или облицовочными, а также при изготовлении легкого пористого кирпича из материала — аналога пеностекла, но окрашенного. Перспективная рыночная ниша пеностекла — применение его для теплоизоляции теплоносителей с температурой 150–650 °С и в агрессивных средах в химической, нефтехимической отраслях и энергетике [1, 2].

В то же время авторы [4], оценивавшие качество и стоимость различных теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций зданий, считают, что наиболее перспективным материалом является пеностекло. К такому выводу они пришли в том числе и на основе оценки долговечности и стабильности свойств материалов. Так, экспериментальные исследования объектов, утепленных пеностеклом более 50 лет назад, показали отсутствие сколько-нибудь заметных изменений в структуре материала.

Пеностекольный материал имеет перспективы выхода на строительный рынок не столько за счет снижения себестоимости и рыночной цены, сколько за счет придания ему дополнительных потребительских свойств. Авторами [5] приведен перечень особых видов пеностекла на основе природного минерального сырья (радиационно-защитное, конструктивное с армированием сетками, акустическое) и способов его получения. Разработанные способы и составы в настоящее время проходят полупромышленную апробацию, после чего гранулированное пеностекло из широко распространенного кремнеземистого сырья можно будет получать в промышленных масштабах.

Для успешного развития промышленности пеноматериалов первостепенное значение имеет расширение минерально-сырьевой базы. В этом отношении особый интерес вызывает использование в качестве сырьевых материалов высококремнистых аморфных горных пород [5–9]. Следует отметить, что Российская Федерация располагает крупнейшей сырьевой базой таких пород, главным образом, осадочного происхождения: трепелов, опок, диатомитов и др.

По экономическим соображениям оправдан синтез стекол при температурах значительно более низких, чем синтез обычных стекол вследствие аморфной природы оксида кремния, как это происходит, например, по технологии низкотемпературных стекол типа каназита [6, 7]. При синтезе данного стекольного сырья, полученного Г. С. и Р. Г. Мелконянами, в процессе гидротермально-щелочной переработки горных пород образуется нерастворимый в щелочах остаток, количество которого определяется составом исходного сырья. Было установлено, что данное сырье обладает значительно большей химической активностью, чем традиционные природные материалы.

Каназит — это комплексное стекольное сырье, представляющее собой сцементированные агрегаты силикатных соединений, непосредственно пригодных для стекловарения без каких-либо добавок стеклообразующих компонентов, а также осветлителей и обесцвечивателей. Он обладает высокой дисперсностью, однородностью и химической чистотой. В общем виде состав каназита может быть выражен формулой $xR_2O \cdot yRO \cdot zR_2O_3\ nSiO_2\ mH_2O$, где x, y, z, n и m — числовые коэффициенты при оксидах. Создание каназита преследовало цель внести коренное изменение в существующий способ приготовления стекольной шихты с переходом от сухого смешивания твердых компонентов к перемешиванию их растворов или суспензий. Предполагалось, что гидротермально-химический способ приготовления стекольной шихты должен способствовать ускоренному взаимодействию ее компонентов с образованием силикатов, так как стеклообразующие компоненты в этом случае взаимодействуют в виде коллоидных растворов [6, 7].

При производстве пеностекол в качестве исходного сырья используют «Каназит–1» состава натриево-кальциевого стекла и «Каназит–2», получаемый из аморфных горных пород (диатомиты, перлиты и др.).

По гидротермальной технологии Л. О. Шатирян Г. С. и Р. Г. Мелконянами были получены различные строительные материалы из каназитового сырья и отходов стекла: пеностекло, пенотуф, ситаллы, керамические плиты [7]. Полученный, к примеру, таким образом пеноматериал в зависимости от соотношений компонентов в исходной смеси имеет коэффициент теплопроводности 0,06–0,09 Вт/м·К и объемную плотность 100–250 кг/м^3. Температура вспенивания шихты 700–750 °С [10].

Значительное число публикаций посвящено усовершенствованию технологий и использованию в производстве вспененных материалов техногенных отходов [11, 12 и др.].

Ранее в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева на основе отходов обогащения апатит-нефелиновых руд и стеклоотходов по одностадийной технологии был разработан эффективный пеностекольный материал. Технические характеристики полученного материала: объемная плотность 200–410 кг/м^3, теплопроводность 0,08–0,13 Вт/м·К, прочность до 1,9 МПа, водопоглощение до 3 % [13].

В последние годы особого внимания заслуживает исследование и разработка технологии пеносиликатных материалов, в основе которой лежит процесс приготовления жидкостекольной композиции, введение модифицирующих добавок, формование и вспучивание сырцовых образцов в широком диапазоне низких температур. Такие материалы обладают рядом преимуществ. Они экологичны, негорючи, с относительно низкой себестоимостью. К недостаткам можно отнести в некоторых случаях повышенное значение водопоглощения. Решение проблемы возможно путем введения водостойких добавок и применения различных технологических приемов.

Для получения пеносиликатов используются разные виды кремнеземсодержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения [8, 9, 14–17].

Основываясь на разработанных технологических подходах в рамках научных исследований по пеностеклу, на основе микрокремнезема (продукта кислотной переработки нефелина) с добавлением отходов обогащения апатитонефелиновых руд АО «Апатит» и золошлаковой смеси Апатитской ТЭЦ, получен пористый зернистый материал, удовлетворяющий нормативным требованиям на материалы и изделия строительные теплоизоляционные (ГОСТ 16381–77). Коэффициент теплопроводности полученного материала 0,075–0,08 Вт/м·К, объемная плотность 0,15–0,24 г/см^3 [18, 19].

Установлены оптимальные условия и определены составы для получения блочных теплоизоляционных материалов из кремнеземсодержащего техногенного сырья. Использовался кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд состава, мас. %: SiO_2 69,90–74,70, TiO_2 0,78–0,84, Al_2O_3 0,50–0,91, Fe_2O_3 2,03–3,07, CaO 0,80–0,91, MgO 0,08–0,45, P_2O_5 0,04–0,05, Na_2O 0,32–2,53, K_2O 0,23–0,46, ZrO_2 4,28–4,49.

Жидкостекольная композиция готовилась с использованием технического гидроксида натрия. Для придания прочности изделий и снижения водопоглощения применялись добавки в виде апатитонефелиновых хвостов, диопсида или хвостов обогащения вермикулитовых руд. Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд 68–80, гидроксид натрия (в пересчете на Na_2O) 17–20, апатитонефелиновые отходы 15, диопсид или хвосты обогащения вермикулитовых руд 5–30 (сверх 100 %). Для определения оптимального состава жидкостекольной композиции и условий синтеза пеносиликатов устанавливали зависимости плотности, прочности и водопоглощения образцов от содержания добавок, крупности сырьевых материалов, температуры и времени вспенивания массы.

Компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия и методом пластического формования готовили образцы в виде цилиндров, которые затем укладывали в керамические разъемные формы. Для синтеза пеносиликатов использовали многоступенчатую термообработку. Для получения высококачественных вспененных стекломатериалов необходимо обеспечение оптимальной структуры, состоящей из полидисперсных по размеру равномерно распределенных пор, разделенных тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками.

Во избежание интенсивного удаления избытка свободной и адсорбированной влаги на начальной стадии, приводящего к образованию крупных сквозных пор, образцы предварительно высушивали при 100 °С в течение 30 мин. Для формирования пористой максимально однородной структуры за счет удаления конституционной воды производили нагрев до температуры 300 °С со скоростью 7–8 °С/мин с изотермической выдержкой в течение 30 мин. Окончательное формирование структуры пеносиликатного материала за счет молекулярной воды происходит на стадии обработки при 650 °С в течение 15 мин. Для стабилизации пены осуществляли резкое снижение температуры на 100–150 °С в течение 5–7 мин с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью 0,4–0,6 °С/мин.

Составы и технические свойства вспененных стекловидных материалов из кремнеземсодержащего продукта переработки эвдиалитовых руд и модифицирующих добавок представлены в таблице.

Состав и технические свойства вспененных стекловидных материалов

№	Содержание компонентов, мас. %					Плотность, г/см^3	Прочность при сжатии, МПа
	Мкр	Na_2O	АНХ	диопсид	ХВР		
1	68	17	15	–	–	0,42	3,5
2	68	17	–	15	–	0,44	5,3
3	68	17	15	15	–	0,53	5,4
4	68	17	–	–	15	0,42	4,5
5	68	17	15	–	15	0,51	4,8

Примечание. Мкр — кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд; АНХ — апатит-нефелиновые хвосты; ХВР — хвосты обогащения вермикулитовых руд.

В результате проведенных исследований установлено, что введение диопсида и хвостов обогащения вермикулитовых руд в состав смеси приводит к увеличению прочностных характеристик и снижению водопоглощения изделий при некотором увеличении плотности. Лучшее сочетание технических свойств достигается формированием композиций: кремнезем — апатитонефелиновые отходы — диопсид или вермикулитовые хвосты. Полученные при оптимальных условиях пеносиликаты обладают достаточно низкой плотностью, высокой прочностью, теплопроводностью 0,09–0,104 Вт/м·К и относительно низким водопоглощением.

Таким образом, уникальные свойства пеностекла обусловливают его широкое использование в промышленном и гражданском строительстве. Несмотря на то что собственная пеностекольная подотрасль в Российской Федерации была утрачена в конце прошлого века, в настоящее время отечественное производство восстанавливается: существует ряд относительно небольших производств и перспективных инвестиционных проектов. А использование стеклобоя и кремнеземсодержащих продуктов обогащения руд даёт дополнительно возможность эффективной утилизации техногенных отходов.

Разработаны составы и способы получения пеноматериалов с малой объемной массой и высокой водостойкостью, с повышенными термостойкостью и прочностными характеристиками на основе стекольного сырья каназит. Показано успешное применение отходов обогащения апатит-нефелиновых руд и стеклоотходов для получения пеностеклокристаллического материала порошковым методом. На основе продуктов кислотной переработки апатит-нефелиновых и эвдиалитовых руд получены гранулированные и блочные пеносиликатные материалы, которые можно рекомендовать для использования в качестве теплоизоляционных при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий и сооружений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510364.

Литература

1. Кетов А. А., Толмачев А. В. Пеностекло — технологические реалии и рынок // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 17–23.
2. Кетов А А. Перспективы пеностекла в жилищном строительстве // Строительные материалы. 2016. № 3. С. 79–81.
3. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов / И. М. Терещенко и др. // Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 29–32.
4. Пучка О. В., Степанова М. Н., Наумова Я. Г. Оценка качества и стоимости теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций зданий // Строительные материалы. 2008. № 12. С. 22–24.
5. Казанцева Л. К., Стороженко Г. И. Особые свойства пеностекла из природного сырья // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 34–36.
6. Мелконян Р. Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИА-Природа, 2002. 258 с.
7. Мелконян Р. Г., Макаров Д. В., Суворова О. В. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики. Апатиты: КНЦ РАН, 2016. 224 с.
8. Пеностекло из механоактивированных цеолитсодержащих пород / Л. К. Казанцева и др. // Стекло и керамика. 2013. № 10. С. 18–22.
9. Никитин А. И., Казанцева Л. К. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–36.
10. А. с. 1158550 СССР, МКИ[4] С 08 В 38/02. Состав для пеноматериалов / Шатирян Л. О., Мелконян Г. С., Мелконян Р. Г.; НИИ камня и силикатов. № 3365957/29-33; заявл. 15.12.1981; опубл. 30.05.1985, Бюл. № 20.
11. Мелконян Р.Г., Казьмина О.В. Использование отходов горной промышленности для изготовления пеностекла и пеноматериалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № S1. С. 547–571.
12. Мелконян Р. Г. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве силикатных материалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 1(2016), спец. вып. 1. С. 499–510.
13. Пат. 2246457 Рос. Федерация, МПК[7] С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекольного облицовочного материала / Калинников В. Т., Макаров В. Н., Суворова О. В., Макаров Д. В., Кулькова Н. М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2003118339/03; заявл. 17.06.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5.
14. Суворова О. В., Манакова Н. К. Использование отходов и побочных продуктов переработки апатитонефелиновых и эвдиалитовых руд для получения теплоизоляционных пеностеклокристаллических материалов // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2017. Т. 20, № 1/2. С. 189–196.
15. Использование горнопромышленных отходов для получения вспененных теплоизоляционных материалов / О. В. Суворова и др. // Минералогия техногенеза — 2017. С. 163–173.
16. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Пеностекло на основе природного и техногенного аморфного кремнезема // Техника и технология силикатов. 2016. № 3. С. 24–28.
17. Терещенко И. М., Жих Б. П. Получение эффективных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля // Строительные материалы. 2016. № 7. С. 45–47.
18. Манакова Н. К., Суворова О. В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 262–564.
19. Манакова Н. К., Суворова О. В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 11. С. 1741–1745.

Сведения об авторах

Мелконян Рубен Гарегинович
доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Горный институт), г. Москва, Россия
mrg-kanazit@mail.ru

Манакова Надежда Кимовна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
manakova@chemy.kolasc.net.ru
Суворова Ольга Васильевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
suvorova@chemy.kolasc.net.ru
Макаров Дмитрий Викторович
доктор технических наук, доцент, Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты
makarov@inep.ksc.ru

Melkonyan Ruben Gareginovich
Dr. Sc. (Engineering), Professor, National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys" (Mining Institute), Moscow, Russia
mrg-kanazit@mail.ru
Manakova Nadezhda Kimovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
manakova@chemy.kolasc.net.ru
Suvorova Olga Vasilievna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
suvorova@chemy.kolasc.net.ru
Makarov Dmitry Viktorovich
Dr. Sc. (Engineering), Associate Professor, Institute of North Industrial Ecology Problems — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Center of the RAS", Apatity, Russia
makarov@inep.ksc.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.877-881
УДК 691.327.332

АВТОФРЕТТАЖ В ТЕХНОЛОГИИ ГАЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

А. А. Пак, Р. Н. Сухорукова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изложены особенности и преимущества формования газобетонных изделий в закрытых формах в сравнении с традиционной технологией. Приведены результаты экспериментальных исследований прочностных свойств газобетона и показан прирост прочности газобетона по методу автофреттажа на 35–40 %.

Ключевые слова:

ячеистый бетон, закрытая и открытая формы, технология, автофреттаж, прочность, плотность, микроструктура.

AUTOFRETTAGE IN THE TECHNOLOGY OF AERATED CONCRETE PRODUCTS

A. A. Pak, R. N. Sukhorukova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The foregoing features and advantages of forming gas concrete products in closed forms in comparison with the traditional technology have been considered. The results of experimental research of the strength properties of aerated concrete are given and the increase of concrete strength by the method of autofrettage by 35–40 % has been shown.

Keywords:

cellular concrete, closed and open forms, technology, autofrettage, strength, density, microstructure.

Прочность ячеистого бетона является кубической функцией его плотности, т. е. снижение плотности в два раза приводит к восьмикратному падению прочности. Отсюда понятно, насколько важно добиваться стабильности вспучивания бетонной смеси и получения газобетона с наименьшим разбросом плотности. Для этого необходимо придерживаться строго заданным режимам и параметрам приготовления газобетонной смеси, технологическому регламенту формования изделий [1]. Кроме того, немаловажным фактором получения изделий с малым интервалом плотности является заливка в форму строго определенного количества газобетонной смеси для формирования только самого изделия без необходимости учета объема смеси на образование «горбушки». Отсюда логичным было предложение формовать газобетонные изделия в формах, покрываемых сверху крышкой. Метод формования изделий под крышкой был предложен еще в 1959 г. и получил впоследствии название *автофреттаж* [2, 3].

Было установлено, что давление вспучивающейся газобетонной смеси может превышать 0,01 МПа, что составляет более 1000 кг на 1 м^2 поверхности. Размеры форм для ячеистобетонных изделий довольно значительны: до 6 м по длине, до 2 м по ширине. При этом суммарное давление на крышку составляет 10–12 т. Следовательно, крышка должна быть достаточно жесткой и прочно прикреплена к форме при твердении бетона.

Выполненные эксперименты показали, что формование газобетонных изделий под крышкой благотворно влияет на структурообразование газобетона: отжимается из смеси излишек воды затворения, бетон схватывается под действием внутреннего давления (прижатия бетонной смеси к крышке и стенкам формы), сводятся к минимуму колебания плотности и других свойств бетона, обеспечивается снижение удельного расхода материальных, трудовых и энергетических ресурсов, ликвидируется отход производства (горбушка), улучшается экологическая обстановка, повышается качество газобетона. Однако до настоящего времени метод автофреттажа не получил широкого промышленного применения. Попытки практического внедрения метода выявили много существенных недостатков. Связано это с повышением металлоемкости форм, увеличением их высоты и снижением коэффициента заполнения пропарочной камеры, необходимостью дополнительной производственной площади для складирования крышек, увеличением ручного труда при распалубке, чистке, смазке форм, установке и закреплении крышек на форме. Первоначально не успевали даже установить и закрепить крышки на форме, так как газобетонная смесь начинала вспучиваться и вытекать из формы. За прошедшие десятилетия предложены новые технические решения, которые устраняют практически все перечисленные недостатки технологии автофреттажа. Разработаны приемы, обеспечивающие установку, закрепление и снятие крышки в течение нескольких секунд без применения ручного труда.

Однако в подавляющем большинстве случаев ячеистобетонные изделия формуют по традиционной технологии в открытых формах. Только лишь при широкомасштабных и долговременных испытаниях можно реально оценить эффективность сравниваемых технологий. Пока же традиционная технология формования газобетонных изделий в открытых формах по комплексу технических и экономических показателей имеет преимущества и более распространена.

По нашему мнению, потенциальные возможности способа формования газобетонных изделий в закрытых формах до конца не изучены и не отработаны. К примеру, для снижения металлоемкости можно не закрывать каждую форму жесткой, упрочненной крышкой, а составлять формы друг на друга в пакет. Дно верхней формы будет служить крышкой для нижней формы. Высота пакета будет зависеть от высоты цеха, транспортных средств и может состоять, например, из 6–8 форм. Крышка нужна только одна — для верхней формы. В промежуточных формах поддоны-перегородки не будут испытывать никаких напряжений от вспучивающейся бетонной смеси, так как развивающиеся газовые давления в бетонной смеси смежных форм будут компенсировать друг друга. Термовлажностную обработку заформованных изделий можно производить подачей водяного пара или продуктов сгорания природного газа в поддоны и борта термоформ либо контактным электропрогревом с помощью трубчатых электронагревателей, располагаемых в поддонах термоформ.

В газовых порах расширяющейся газобетонной смеси, ограниченной стенками закрытой формы, развиваются внутренние напряжения, уплотняющие межпоровые перегородки. Это не происходит при формовании в открытых формах, так как в них газомасса вспучивается свободно (вверх). Уплотнение межпоровых перегородок способствует улучшению физико-механических свойств газобетона. По нашему мнению, достоинства технологии автофреттажа газобетонных изделий не выявлены до конца, а установленные требуют доработки и уточнения. В частности, для исключения преждевременного вспучивания газобетонной смеси нами предложено затворять газобетонную смесь холодной (неподогретой) водой.

Благодаря формованию газобетонных изделий в закрытой форме, достигается: снижение расхода материалов за счет исключения образования горбушки; уплотнение всех поверхностных слоев изделия, что ведет к улучшению эксплуатационных свойств бетона — повышению поверхностной твердости изделия, снижению водопоглощения, получение качественной поверхности изделия под отделку и т. д.; ускоренный разогрев изделия без опасения развития деструктивных процессов в бетоне.

Помимо снижения расхода бетонной смеси, затрачиваемой на горбушку, а также тепловой энергии на подогрев воды затворения, сокращается технологический цикл изготовления изделий на 3–5 ч за счет исключения выдержки на созревание горбушки и уменьшения периода подъема температуры в пропарочной камере. При формовании изделий в закрытой форме из холодной газобетонной смеси ее вспучивание происходит в процессе тепловлажностной обработки в пропарочной камере.

С целью экспериментальной проверки эффективности формования газобетонных изделий в закрытой форме были изготовлены образцы-кубы размерами 7,07 х 7,07 х 7,07 см в открытой форме по традиционной технологии (на горячей воде) и закрытой форме (на холодной воде). В табл. 1 приведены результаты прочностных испытаний газобетона после пропаривания при 85 ± 5 ºС в открытой и закрытой формах и высушивания до постоянной массы при 105–110 ºС.

Таблица 1

Прочность газобетона в зависимости от вида формы и высоты заливки бетонной смеси

Вид формы	№ формы	Высота заливки бетонной смеси в форму, см	Плотность, кг/м^3			Прочность, МПа	
			расчетная	фактическая	средняя	фактическая	средняя
Открытая	1	5	500	470	472	1,6	1,6
				462		1,5	
				482		1,7	
	2	6	700	699	702	3,4	3,7
				696		3,8	
				710		3,9	
Закрытая	3	5	500	582	609	2,3	2,4
				649		3,1	
				596		1,9	
	4	4	500	533	552	1,9	2,0
				564		2,1	
				560		2,1	
	5	6	700	760	805	5,9	6,1
				804		5,8	
				852		6,5	
	6	5	700	660	676	3,5	3,9
				681		3,9	
				686		4,2	

Как видно из табл. 1, при заливке в формы одинакового количества смеси в закрытой форме (высота заливки бетонной смеси в форму) газобетон получается плотнее, чем в открытой форме, на 100–130 кг/м^3 (формы 1 и 3; 2 и 5). Объяснением этому может служить то, что в закрытой форме материал горбушки не удаляется, а вдавливается в тело изделия. Опыты показали, что для получения бетона одинаковой плотности нужно в закрытую форму наливать газобетонную смесь на 20 % меньше, чем в открытую форму (формы 1 и 4; 2 и 6). При этом, как показали испытания, при равенстве плотностей прочность бетона как в открытой форме, так и в закрытой также практически одинакова. Отсюда можно предположить, что для получения бетона повышенной прочности необходимо обеспечить в закрытой форме обязательный подпор, подпрессовывание газобетонной смеси, приводящее вместе с повышением плотности к увеличению прочности газобетона. Иными словами, без подпора, плотного прижатия бетонной смеси к стенкам закрытой формы прочность газобетона не увеличивается.

Для создания внутреннего напряжения структуры бетона нами предложено в закрытой форме формовать из газобетонной смеси расчетной плотностью на одну марку (100 кг/м^3) меньше, чем в открытой форме. В табл. 2 приведены результаты испытаний образцов газобетона, полученных из газобетонной смеси расчетной плотностью 700 кг/м^3 — в открытой форме — и 600 кг/м^3 — в закрытой форме.

Таблица 2

Результаты прочностных испытаний газобетона, полученных в открытой и закрытой формах из разноплотных бетонных смесей

№ образца	Плотность, кг/см^3			Прочность, МПа/%			Вид формы
	расчетная	образца	средняя	образца	средняя	приведенная к γ = 700 кг/м^3	
1–1	700	679	684	3,5	3,6	3,8/100%	Открытая
1–2		693		3,9			
1–3		681		3,5			
2–1	600	768	722	6,8	5,6	53/139%	Закрытая
2–2		706		5,1			
2–3		692		4,9			
3–1	600	625	631	2,9	3,3	3,7/97%	Открытая
3–2		634		3,3			
3–3		633		3,8			

Результаты испытаний из табл. 2 показывают, что газобетон, полученный в закрытой форме, при равенстве плотностей и создании внутреннего напряжения на 39 % прочнее газобетона, полученного в открытой форме.

На рисунке 1 представлены усредненные прочностные показатели газобетона различной плотности в зависимости от вида формовой оснастки.

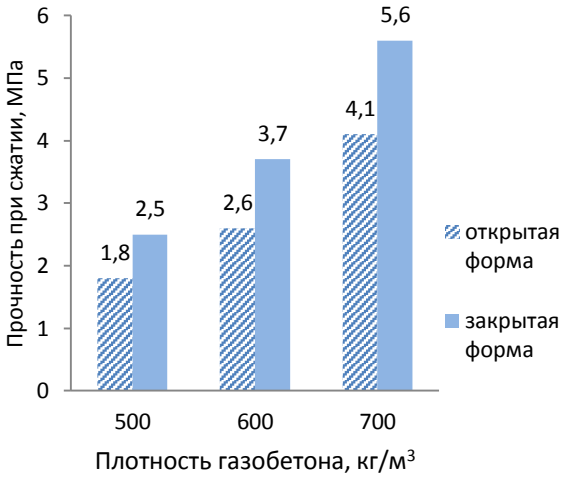


Рис. 1. Прочность газобетона в зависимости от вида формы и расчетной плотности газобетона

При поперечной распиловке газобетонных образцов, заформованных в закрытой и открытой формах, после пропаривания и сушки были замечены различия в макропористой структуре (расположение и размеры пор). Микрофотографии поперечных разрезов образцов представлены на рис. 2.

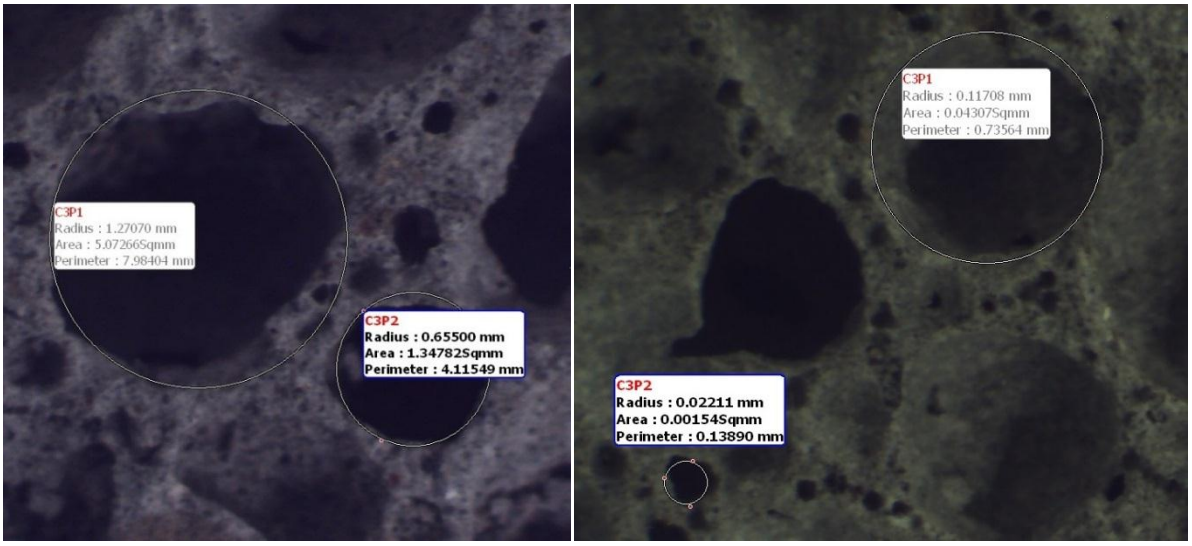


Рис. 2. Макропористость образцов газобетона, изготовленных в открытой (*а*) и закрытой (*б*) формах:
а — радиус пор от 0,66 до 1,27 мм; *б* — радиус пор от 0,02 до 0,12 мм

Выводы

Выполнен анализ традиционной технологии газобетонных изделий, и сформулированы ее основные недостатки. Разработаны предложения по совершенствованию газобетонной технологии, и выполнены сравнительные прочностные испытания газобетона, полученного по традиционной и усовершенствованной технологиям.

Литература

1. Лесовик В. С., Елистраткин М. Ю. Особенности технологии производства неавтоклавного газобетона // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 54–56.
2. Чернов А. Н., Аминов Г. А. Автофреттаж в технологии газобетона // Строительные материалы. 2003. № 11. С. 22–23.

3. Пат. 2244079 Рос. Федерация, МПК[7] E 04 G 11/20, C 04 B 40/02. Способ изготовления блоков, устройство для сборки и мазки перегородок и бесподдонный захват / Чернов А. Н. № 2002131653/03; заявл. 27.05.2004; опубл. 10.01.2005, Бюл. № 1.

Сведения об авторах

Пак Аврелий Александрович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
pak@chemy.kolasc.net.ru
Сухорукова Раиса Николаевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
suhorukova@chemy.kolasc.net.ru

Pak Avreli Aleksandrovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
pak@chemy.kolasc.net.ru
Sukhorukova Raisa Nikolaevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
suhorukova@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.881-884
УДК 691.327.332

ОСОБЕННОСТИ ТРАДИЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

А. А. Пак, Р. Н. Сухорукова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Рассматриваются особенности формования газобетонных изделий в открытых и закрытых формах. Предлагается при формовании изделий в закрытых формах затворять газобетонную смесь холодной водой и исключить предварительную выдержку перед пропаркой бетона, что позволит значительно сократить технологический процесс изготовления изделий.

Ключевые слова:

газобетон, технология, бетонная смесь, плотность, пористость, поверхностный слой.

FEATURES OF THE TRADITIONAL TECHNOLOGY OF CONCRETE PRODUCTS: ADVANTAGES AND DISADVANTAGES

A. A. Pak, R. N. Sukhorukova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The article deals with the features of forming concrete products in open and closed forms. We have offered when products are molded in closed forms to prepare concrete mixture with cold water and to exclude pre-exposure before the steaming concrete, this helps significantly reduce the technological process of manufacturing the products.

Keywords:

concrete technology, concrete mix, density, porosity, surface layer.

Технология газобетонных изделий имеет свои специфические особенности, связанные с вещественным составом бетонной смеси, механизмом образования пористой структуры, способами формования, условиями твердения изделий. В результате взаимодействия компонентов бетонной смеси — газообразователя (чаще всего алюминиевая пудра) и гидрата окиси кальция, образующегося при гидратации цемента или специально вводимой в бетонную смесь извести, выделяется газ — водород, который плохо растворяется в воде и создает газовые поры

в бетонной смеси. Возрастающий объем газовых сферических пор (ячеек) приводит к вспучиванию (увеличению объема) бетонной смеси в 1,2–1,8 раза в зависимости от заданной плотности затвердевшего газобетона. Процессы газообразования и вспучивания бетонной смеси очень нестабильны и зависят от множества факторов: реологических свойств смеси, температуры сырья и окружающей среды, щелочности и экзотермичности вяжущего вещества, колебаний атмосферного давления, даже от сотрясения формы и наличия сквозняков в цехе [1]. Нестабильность вспучивания смеси приводит к колебаниям плотности газобетона, которая, в отличие от других видов бетонов, определяет большинство других эксплуатационных показателей ячеистого бетона: прочность, теплопроводность, долговечность и др. [2, 3]. Если тяжелые бетоны, независимо от класса по прочности, имеют практически одинаковую плотность (в среднем 2400 кг/м^3), то у ячеистых бетонов величина плотности варьируется от 300 до 1200 кг/м^3.

Смесь ячеистого бетона отличается от смеси тяжелого бетона большей пластичностью и представляет собой *бингамовскую жидкость*, которая способна нести статическую нагрузку (в процессе схватывания приобретает пластическую прочность). В связи с высокой консистенцией газобетонной смеси процесс формования газобетонных изделий часто называют *заливкой* смеси в форму. Залитая в форму газобетонная смесь вспучивается, возвышаясь над бортами формы в виде «орбушки (излишка газобетонной смеси) с опущенными краями по периметру изделия вследствие торможения бортами формы. С целью полного заполнения вспучивающейся бетонной смесью краев и углов формы горбушка поднимается над бортами формы на 2–6 см. Объем горбушки достигает 10–15 % от объема изделия. Горбушку необходимо срезать вровень с бортами формы и удалить. Утилизация срезанной горбушки (возврат на бетоносмесительный узел) для повторного использования экономически выгодна на крупных, полностью механизированных заводах. Удаление горбушки на предприятиях небольшой производительности требует больших затрат ручного труда, и она чаще всего вывозится в отвал [4, 5].

Общепризнанными достоинствами газобетона являются: самая низкая средняя плотность ($\gamma_{сух}$ = 300–1200 кг/м^3) из всех известных видов бетонов; низкая теплопроводность ($\lambda_{сух}$ = 0,08–0,29 Вт/м °С); высокая пожаро-, огне-, морозостостойкость; возможность максимального использования местного минерального сырья и отходов промышленности; высокая технологичность (простота обработки).

Наиболее характерными, отличительными особенностями технологии газобетонных изделий являются: приготовление бетонной смеси без крупного заполнителя (щебня или гравия); литая консистенция (расплыв смеси по цилиндру Суттарда 12–35 см); затворение смеси горячей водой с температурой 50–70 ºС (для получения после перемешивания бетонной смеси с температурой 40 ± 5 ºС, являющихся оптимальными для газообразования и вспучивания смеси). Затворение бетонной смеси горячей водой отрицательно сказывается на физико-механических свойствах газобетона вследствие повышения водопотребности бетонной смеси и снижения прочности газобетона, преждевременного комкования и недоиспользования вяжущих свойств цемента. При формовании изделий газобетонная смесь наливается в форму не на всю ее высоту, так как в результате газообразования бетонная смесь вспучивается, заполняя при этом оставшийся объем формовочной полости. Для улучшения структурообразования и интенсификации газообразования на практике широко используется вибровспучивание газобетонной смеси пониженной консистенции (11–13 см). После окончания вспучивания смеси и срезки горбушки всякие внешние воздействия на форму с изделием не рекомендуются (встряхивания, толчки, удары и пр.) во избежание подсадки смеси.

Такие технологические операции осуществляются только с газобетонной смесью. Другие бетонные смеси (тяжелые на плотных и легкие на пористых заполнителях) укладываются в форму на всю ее высоту и подвергаются виброуплотнению. После виброуплотнения объем этих бетонных смесей остается уже неизменным. Другая разновидность ячеистобетонной смеси — пенобетонная — также укладывается на полную высоту формы уже в вспененном состоянии; в дальнейшем объем пенобетонной смеси в форме не увеличивается и даже нередко подсаживается на 1–3 % из-за разрушения пены.

Общим для любых технологий сборных бетонных и железобетонных изделий из всех видов бетонов, в том числе и ячеистобетонных, является то, что они формуются в подавляющем большинстве случаев в открытой сверху формовой оснастке.

К недостаткам традиционной газобетонной технологии можно отнести:

- затворение бетонной смеси горячей водой;
- затрата энергии на подогрев воды затворения до 50–70 ºС;
- необходимость в выдержке отформованных изделий в течение 3–5 ч (если температура окружающей среды в специальной камере дозревания 40 ± 5 ºС, то 1,0–1,5 ч) для образования горбушки и набора бетоном «критической» прочности;
- необходимость срезки и утилизации горбушки. — известная технология «прикатки» горбушки для вдавливания ее в тело изделия и уплотнения поверхностного слоя недостаточно эффективна (одностороннее уплотнение только верхней плоскости) и требует специального оборудования;
- необходимость в предварительной выдержке заформованных изделий перед началом термовлажностной обработки (2–4 ч) и плавного подъема температуры в тепловом агрегате до изотермической выдержки (2–3 ч) во избежание развития деструктивных процессов и деформаций в бетоне;

• невозможность получения пористой структуры бетона с замкнутыми сферическими порами и уплотненными межпоровыми перегородками вследствие свободного (нестесненного) развития газовых пор в открытой форме.

С целью устранения указанных недостатков нами предлагается:

• затворять газобетонную смесь холодной (неподогретой) водой;

• изготавливать газобетонные изделия в формах, закрываемых сразу после заливки бетонной смеси жесткой крышкой, фиксируемой с бортами или поддоном формы;

• ставить заформованные изделия в пропарочную камеру, предварительно разогретую до 40–45 °С;

• начинать термовлажностную обработку (ТВО) изделий без предварительной выдержки сразу после установки форм в пропарочную камеру; во время ТВО происходит вспучивание газобетонной смеси с последующим прижатием и выравниванием по плоскости крышки с заполнением углов и краев изделия без формирования горбушки;

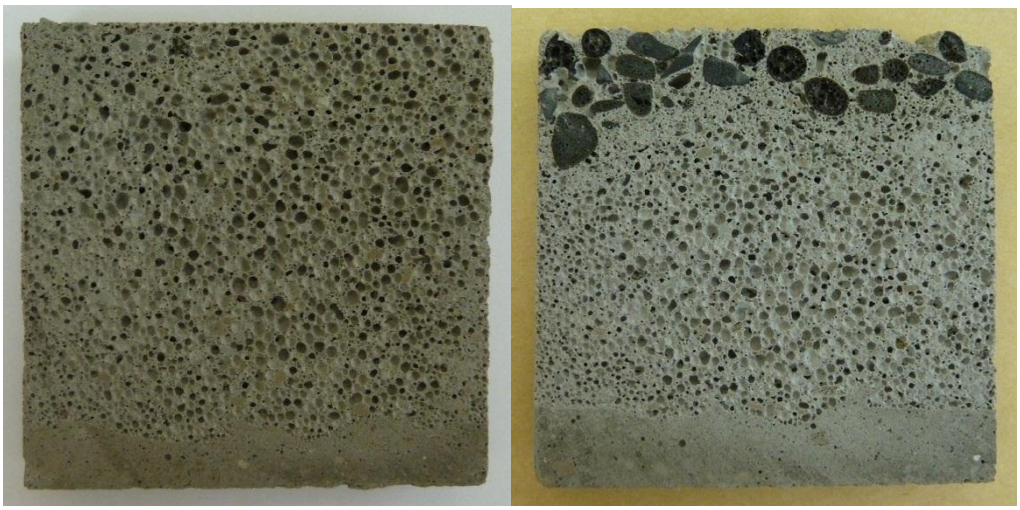
• подъем температуры в пропарочной камере до температуры изотермической выдержки за 1,0–1,5 ч без опасения возникновения температурных деформаций в бетоне, развитию которых препятствует всестороннее обжатие изделия жесткими стенкам формовой оснастки.

Выполненные постановочные эксперименты полностью подтвердили целесообразность выдвинутых предложений и реальность их практического осуществления. Затворение газобетонной смеси холодной водой, помимо экономии энергии на подогрев воды, значительно упрощает технологию, исключается опасность преждевременного вспучивания смеси, что существенно при работе в закрытых формах.

Одной из характерных особенностей строительных изделий из ячеистого бетона являются открытая пористость и низкая твердость поверхностных слоев: они легко царапаются проволокой, гвоздем. Открытая пористость поверхности изделий влечет за собой повышенное водопоглощение, капиллярный подсос, влагопроницаемость с последующим значительным ухудшением многих важнейших эксплуатационных свойств газобетона. Поэтому поверхность ограждающих стен из ячеистого бетона необходимо защищать от внешних механических и климатических воздействий (штукатурить, покрывать облицовочным материалом). Таким образом, логично предположить, что уменьшение пористости и повышение твердости поверхностных слоев позволит устранить многие недостатки газобетона.

С целью повышения твердости поверхностных слоев газобетонных изделий нами предложено изготавливать двух- и трехслойные газобетонные блоки с устройством уплотненных поверхностных слоев из более плотного материала. В качестве таких материалов были приняты тяжелый цементно-песчаный раствор состава «цемент : песок = 1 : 3» и присыпка верхней поверхности образца легким пористым заполнителем (шунгизитовым гравием). Толщина уплотненных слоев 1–2 см. Средний слой формовали из газобетонной смеси плотностью 400–500 кг/м^3. При такой конструкции достигаются прочностные показатели слоистого газобетона, равные показателям однослойного газобетона плотностью 600–700 кг/м^3 с той лишь разницей, что поверхности газобетонных изделий приобретают твердость плотного бетона с улучшением остальных физико-механических свойств композиционного бетона.

Возможны и другие варианты получения газобетонных изделий с уплотненным поверхностным слоем. Так, двухслойные образцы можно изготавливать с укладкой нижнего слоя из цементно-песчаного раствора, либо присыпкой на верхнюю поверхность газобетонной смеси сухой цементно-песчаной смеси с последующим закрытием формы крышкой. Возможно, также присыпать верхнюю поверхность газобетонной смеси тонким слоем одного цемента, чтобы заполнить только поверхностные поры.



а *б*

Образцы газобетона: *а* — двухслойный с поверхностным слоем из плотного цементно-песчаного раствора; *б* — трехслойный с поверхностными слоями из плотного раствора и легкого бетона

Планируется выполнить широкий круг экспериментальных исследований выдвинутых предложений по совершенствованию технологии газобетонных изделий в направлении изучения, как повлияет уплотнение поверхностного слоя на основные эксплуатационные свойства газобетона: среднюю плотность, пределы прочности при изгибе и сжатии, водопоглощение, капиллярный подсос, морозостойкость и теплопроводность.

Литература

1. Лотов А. В., Митина Н. А. Особенности технологических процессов производства газобетона // Строительные материалы. 2003. № 1. С. 7–9.
2. Производство ячеистобетонных изделий: теория практика / Н. П. Сажнев и др. Минск: Стринко, 1999. 284 с.
3. Бетоны автоклавного твердения / С. А. Миронов и др. М.: Стройиздат, 1968. 280 с.
4. Боженов П. И. Технология автоклавных материалов. Л.: Стройиздат, 1978. 368 с.
5. Вишневский А. А., Гринфельд Г. И. Выбор технологии производства автоклавного газобетона: ударная или литьевая // Строительные материалы. 2015. № 8. С. 4–7.

Сведения об авторах

Пак Аврелий Александрович
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
pak@chemy.kolasc.net.ru
Сухорукова Раиса Николаевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
suhorukova@chemy.kolasc.net.ru

Pak Avreli Aleksandrovich
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
pak@chemy.kolasc.net.ru
Sukhorukova Raisa Nikolaevna
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
suhorukova@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.884-889
УДК 669.712 / 546.161

ОТХОДЫ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА — ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, В. М. Скачков, В. Т. Суриков, С. П. Яценко

ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация

Представлены разрабатываемые направления переработки шламов глиноземного производства с утилизацией дымовых газов печей спекания и извлечением редких металлов (иттрия, скандия, циркония, титана). Дополнительное выделение глинозема направлено на получение обогащенного железосодержащего концентрата. Разрабатывается фторидная технология выделения кремния и получения глинозема бесщелочным методом.

Ключевые слова:

красный шлам, переработка, извлечение, иттрий, скандий, цирконий, глинозем.

WASTE OF ALUMINA PRODUCTION IS A PROMISING RESOURCE FOR FERROUS AND NONFERROUS METALLURGY

L. A. Pasechnik, I. S. Medyankina, V. M. Skachkov, V. T. Surikov, S. P. Yatsenko

Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract

This article presents the directions of processing alumina slurries with the utilization of flue gases from sintering furnaces and extraction of rare metals (yttrium, scandium, zirconium and titanium).

Supplementary proceeding of alumina gives an edge to obtaining an enriched iron-containing concentrate. A fluoride technology for the selective extraction of silicon and the production of alumina by the non-alkalic method, is being developed.
***Keywords*:**
red mud, processing, extraction, yttrium, scandium, zirconium, alumina.

Перспективным источником иттрия, скандия и циркония можно считать такой вид металлургических отходов, как красные шламы (КШ) глиноземного производства. Этих отходов на шламохранилищах предприятий накопилось многие десятки миллионов тонн. На каждом алюминиевом заводе Урала, филиалах АО «СУАЛ» — Уральском (Каменск-Уральский) и Богословском (Краснотурьинск) — в шламохранилища (рис. 1) поступает ежегодно до 1500 тыс. т КШ, которые из-за отсутствия эффективных технологий извлечения целевых компонентов складируются и за счет выветривания и водяной эрозии постепенно загрязняют окружающую среду, представляя бомбу замедленного действия вблизи населенных пунктов. Между тем, КШ могут быть вовлечены в переработку для производства чугуна и стали с сопутствующим получением шлака, пригодного для цементной промышленности [1]. Однако прежде чем подвергать КШ пирометаллургической переработке из него можно и нужно извлечь ценные компоненты. В шламах, наряду с макрокомпонентами (мас. %) 44 Fe_2O_3, 16 Al_2O_3, 9,6 CaO, 9,0 SiO_2, 4,6 TiO_2, 3,5 Na_2O, содержится значительное количество редких и рассеянных продуктов. При этом качество отработанного, обогащенного железом шлама для черной металлургии только улучшается.

Рис. 1. Вид территории рекультивированного шламоотвала ОАО «БАЗ»

Гидротермальная обработка. Содержание недоизвлеченного оксида алюминия, которое безвозвратно теряется в отвалах, достигает 15–16 %. Автоклавная обработка шлама при приемлемых для действующих глиноземных цехов температурах ~ 250 °C позволяет доизвлечь не менее 80 % Al_2O_3. Дополнительное введение определенных количеств активной извести, гидроксидов натрия и соли железа (II) позволяет высвободить алюминий и натрий из силикатов с образованием кальциевых силикатов, а основную долю гематита перевести в магнетит [2]. Эксперименты отработаны в лабораторном реакторе фирмы “Parr” серии 4560 (рис. 2). Автоклавно обработанный шлам содержит (мас. %) 2–4 Al_2O_3, менее 1 Na_2O, менее 10 Fe_2O_3, более 40 Fe_3O_4.

Рис. 2. Мини-реактор “Parr 4560” объемом 450 мл

Кислотная активация. Предварительная нейтрализация и активация шлама слабым раствором соляной кислоты позволяют избирательно перевести в растворимое состояние достаточно большое количество иттрия [3, 4]. Растворимость компонентов шлама в солянокислых растворах при разных концентрациях ранее была изучена для определения оптимальных режимов процесса выщелачивания иттрия с минимальным выходом других элеменотов из состава этого отхода (рис. 3).

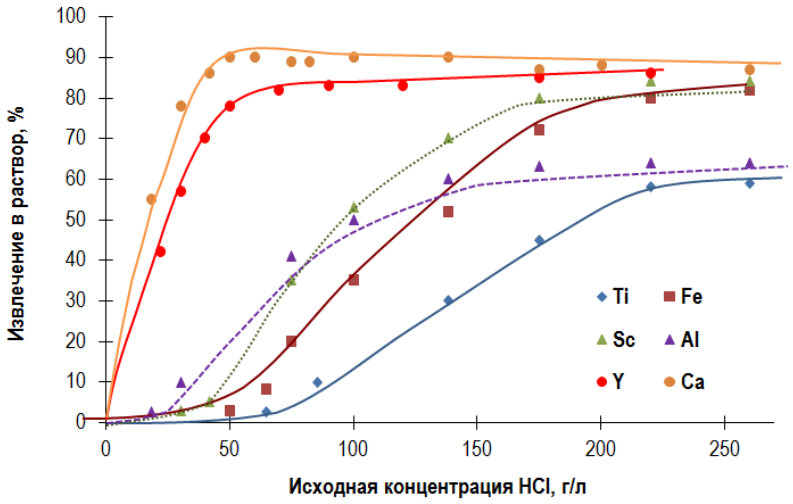
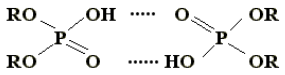


Рис. 3. Извлечение компонентов КШ в зависимости от концентрации соляной кислоты

Экстракционное извлечение иттрия из солянокислых растворов проводили с использованием смеси ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с керосином в объемном отношении 1 : 3 [5]. Для хелатообразующего комплексообразователя структуры $[(RO)_2POOH]$, образующего в растворах систему водородных связей  , где R — углеводородный радикал, разработаны условия преимущественного связывания ионов трехвалентных металлов (иттрия), что позволяет сконцентрировать и количественно отделить их от двухвалентных, например, от кальция. После твердофазной реэкстракции 20%-м раствором плавиковой кислоты получен конечный продукт — фторид иттрия, который достаточно легко отделяется от жидких фаз центрифугированием.

Извлечение скандия, циркония и титана газовой карбонизацией шлама. Карбонизация исходного обесщелоченного или активированного солянокислотной обработкой шлама заключается в обработке подготовленной шламовой пульпы газовыми выбросами печей спекания этого же глиноземного производства, содержащими не менее 10–12 % CO_2. В результате поглощения углекислого газа происходит нейтрализация щелочных соединений шлама (натрия, калия и алюминия) с получением насыщенного карбонатно-гидрокарбонатного раствора. Повышенная растворимость оксида скандия в карбонатных растворах, по сравнению со щелочными (рис. 4), связана с образованием устойчивых комплексных соединений скандия, в том числе и по уравнению $Sc^{3+} + 4Na_2CO_3 \rightarrow Na_5[Sc(CO_3)_4] + 3Na^+$.

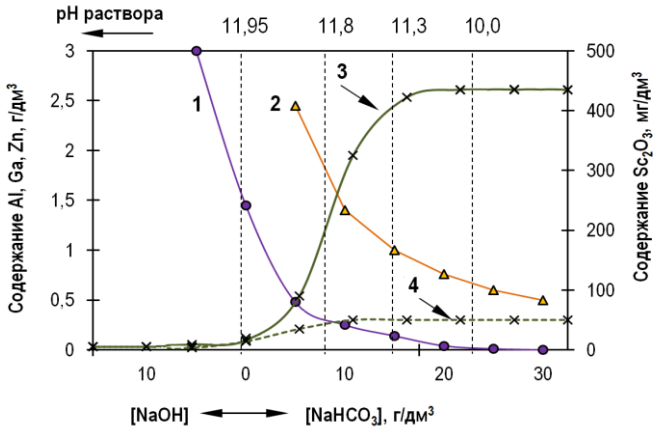


Рис. 4. Изменение содержания цинка (*1*), алюминия (*1*), галлия (*2*) и скандия (*3*, *4*) в зависимости от щелочности растворов, в точке нейтрализации содержание Na_2CO_3 100 г/дм^3

Одновременно со скандием в раствор переходит часть соединений титана в виде растворимых титанатов натрия, а также циркония вследствие изоморфного замещения им титана в карбонатных комплексах состава $Na_4[(Zr,Ti)(CO_3)_4]$. При исходном составе КШ, приведенном в в таблице, за один цикл газации при отработанных режимах был получен карбонатно-гидрокарбонатный раствор со степенью извлечения скандия не менее 20–25 %. Последующее разделение компонентов разработано осадительными методами при последовательном гидролитическом разложении растворов с получением на первом этапе осадка гидролиза I — титан-циркониевого концентрата, а после второго гидролиза — осадка скандий-циркониевого концентрата [6]. Составы концентратов показаны в таблице. Обедненный раствор возвращается на разубоживание шлама и приготовление пульпы для газации.

Содержание компонентов в исходном шламе и промежуточных продуктах переработки

№ п/п	Элемент	Zr	Ti	Sc	Fe	Ca	Si
1	КШ, мас. %	0,064	2,7	0,012	29,1	8,7	4,6
2	Карбонатный раствор, мг/дм^3	44,5	25,0	5,4	3,4	15,0	1,0
3	Осадок гидролиза I, мас. %	8,0	32,5	0,015	27,5	3,6	2,8
4	Осадок гидролиза II, мас. %	20,2	1,7	1,9	1,6	1,5	3,1

Переработка скандиевого концентрата разработана из сернокислых растворов вскрытия при осаждении двойных сульфатов скандия [7]. Концентрация циркония в сульфатных растворах после удаления скандия достигает 40 г/дм^3, что позволило разработать условия для осаждения фторидов циркония или фторосульфатов ($Zr(SO_3F)_4$) [8].

Экологическая составляющая разработанного технологического решения с использованием карбонизации газовыми выбросами заключается в снижении нагрузки на окружающую среду за счет нейтрализации парниковых газов и общей нейтрализации щелочного шлама, выводимого на шламоотвалы.

Фторирование красного шлама. В качестве одного из перспективных, на наш взгляд, способа переработки такого сложного многокомпонентного техногенного сырья, как КШ, представляется процесс фторирования с использованием в качестве активного реагента гидрофторида аммония NH_4HF_2. Положительной, экономически оправданной особенностью такого технологического решения является возможность регенерации и возврата в процесс фторирующего агента [9–11].

Фторирование соединений щелочных и щелочноземельных металлов в нормальных условиях происходит с образованием как простых, так и кислых фторидов. Взаимодействие в системе «оксид кальция — гидрофторид аммония», например, протекает с выделением легколетучего аммиака и понижением температуры в процессе плавления самого реагента NH_4HF_2 (вплоть до 109 °С), что обеспечивает эффективное взаимодействие во всей системе в целом [12]: $CaO + NH_4HF_2 = CaF_2 + NH_3 + H_2O$.

Гидрофторирование оксидов железа, алюминия, кремния и титана в составе шлама, так же как и в составе монокомпонентов, происходит с образованием комплексных фторидов, которые обладают разными физико-химическими свойствами. В результате возгонки, например, летучего гексафторсиликата аммония происходит удаление кремнийсодержащих фаз из профторированного шлама. Способ селективного извлечения кремния с использованием в качестве реагента гидрофторида аммония при 300–350 °С рассматривается как один из перспективных при переработке кварцевого сырья [13]. После поглощения газообразного фторосиликата аммония водным раствором и его гидролиза разработано получение химически чистого кремнезема, в том числе и в наноразмерном состоянии. Кремнезем с подобными характеристиками используется в качестве сорбентов и поглотителей, носителей активной фазы в катализаторах и для газовой хроматографии, загустителей, связующих дисперсных фаз и других материалов [14]. Остающиеся в КШ нелетучие фториды элементов подлежат дальнейшему постадийному разделению. Обработка КШ гидрофторидом аммония в качестве фторирующего агента с привлечением разработанных и уже опробованных технических решений позволяет рассчитывать на формирование глубокой комплексной переработки техногенного сырья с получением товарной продукции, пользующейся коммерческой привлекательностью.

Комбинированием разрабатываемых технологических решений можно создать крупнотоннажный опытно-промышленный участок на одном из уральских заводов для отработки режимов частичной, а в перспективе и полной переработки отходов глиноземного производства. Получаемые при отработке предлагаемых технологий полезные продукты, в первую очередь наиболее ценные соединения редких рассеянных элементов, позволят окупить вложенные затраты на исследования и в дальнейшем масштабировать до полной утилизации шламов. Кроме того, сегодня современное индустриальное общество, несмотря на еще пока достаточную ресурсообеспеченность, должно опираться на новые подходы использования невозобновляемых природных (металлорудных, территориальных, водных, воздушных) ресурсов, а также идти по пути интенсификации и комплексности внедряемых технических решений с утилизацией текущих и накопленных техногенных отходов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810213-2).

Литература
1. Различные направления комплексной переработки красных шламов / А. С. Тужилин и др. // Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 234–237.
2. Пат. Рос. Федерация Способ извлечения оксида алюминия из красного шлама / Пасечник Л. А., Скачков В. М., Яценко С. П., Вайлерт А. В., Скрябнева Л. М. № 2561417; опубл. 27.08.2015, Бюл. № 24.
3. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства / Л. А. Пасечник и др. // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 39–44.
4. Пат. Рос. Федерация. Способ извлечения иттрия / Диев В. Н., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С., Скребнева Л. М., Яценко С. П. № 2057196; 1996, Б. И. № 15.
5. Пат. Рос. Федерация. Способ извлечения иттрия из водных солянокислых растворов / Пягай И. Н., Скачков В. М., Пасечник Л. А., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А. № 2602313; опубл. 20.11.2016, Бюл. № 32.
6. Пат. Рос. Федерация. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Пягай И. Н., Яценко С. П., Пасечник Л. А., Ибрагимов Т. С., Ким В. А., Скрябнева Л. М. № 2483131; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15.
7. Synthesis and crystal structure of 3*R* and 1*T*’ polytypes of $NH_4Sc(SO_4)_2$ / L. A. Pasechnik et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2017. Vol. 255. P. 50–60.
8. Пат. Рос. Федерация. Способ извлечения циркония из кислых водных растворов / Скачков В. М., Пягай И. Н., Пасечник Л. А. и др. № 2623978; опубл. 26.09.2017, Бюл. № 19.
9. Комплексная переработка каолиновых концентратов способом фторидной металлургии / В. С. Римкевич и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. № 2. С. 29–36.
10. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидрофторидом аммония / Г. Ф. Крысенко и др. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, вып. 4. С. 422–428.
11. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнийсодержащего сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 6055–6060.
12. Взаимодействие кальций- и алюминийсодержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония / И. С. Медянкина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В. М.Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. С. 307–316.
13. Борисов В. А., Дьяченко А. Н., Кантаев А. С. Определение оптимальных параметров сублимационой очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 73–76.
14. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Принта, 2008. 172 с.

Сведения об авторах

Пасечник Лилия Александровна
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
pasechnik@ihim.uran.ru
Медянкина Ирина Сергеевна
аспирант, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
lysira90@mail.ru
Скачков Владимир Михайлович
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
vms@weburg.me
Суриков Владимир Трофимович
инженер, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
surikov@ihim.uran.ru
Яценко Сергей Павлович
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия
yatsenko@ihim.uran.ru

Pasechnik Liliya Aleksandrovna
PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
pasechnik@ihim.uran.ru
Medyankina Irina Sergeevna
PhD Student, Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
lysira90@mail.ru
Skachkov Vladimir Mikchailovich
PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
Surikov Vladimir Trofimovich

Engineer, Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
surikov@ihim.uran.ru
Yatsenko Sergey Pavlovich
Dr. Sc. (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
yatsenko@ihim.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.889-894
УДК 666.65 : 549.632

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ОГНЕУПОРНЫХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МУЛЛИТО-КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Р. Ю. Попов[1], Е. М. Дятлова[1], О. А. Сергиевич[1], В. М. Погребенков[2]

[1] Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
[2] Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Аннотация

Представлена информация о влиянии различных модифицирующих огнеупорных и высокопрочных добавок на физико-технические свойства, структуру и фазовый состав муллито-кордиеритовых керамических материалов. Установлено положительное влияние добавок на механические и термические характеристики синтезированных материалов, что обусловлено рациональным сочетанием кристаллических фаз и формированием структуры, способной к релаксации термических напряжений при термоциклировании.

Ключевые слова:

кордиерит, муллит, огнеупорная глина, тальк, технический глинозем, добавки, отходы, прочность, термостойкость.

INFLUENCE OF MODIFYING REFRACTORY AND HIGH-STRENGTH ADDITIVES ON PHYSICAL AND TECHNICAL CHARACTERISTICS OF MULLITE–CORDIERITE CERAMICS

R. Yu. Popov[1], E. M. Dyatlova[1], O. A. Sergievich[1], V. M. Pogrebenkov[2]

[1] Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus
[2] Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract

The article presents information on the effect of various modifying refractory and high-strength additives on the physico-technical properties, structure and phase composition of mullite-cordierite ceramic materials. The positive effect of additives on the mechanical and thermal characteristics of synthesized materials has been established, which is due to rational combination of crystalline phases and the formation of a structure capable of relaxing thermal stresses during thermal cycling.

Keywords:

cordierite, mullite, refractory clay, talc, technical alumina, additives, waste, strength, heat resistance.

Интенсивное развитие современной техники требует создания новых конструкционных материалов с высокой термостойкостью, огнеупорностью и механической прочностью. Основной причиной, ограничивающей использование керамических материалов в качестве конструкционных, являются наличие хрупкости, недостаточная механическая прочность и склонность к разрушению под действием резких перепадов температур.

Использование высокотемпературных процессов предусматривает применение керамических материалов, характеризующихся достаточной термостойкостью и механической прочностью. Следует отметить, что наряду с указанными характеристиками, такая керамика должна быть долговечной, недорогой и синтезироваться на основе доступного недефицитного сырья. Всем этим критериям соответствуют кордиеритсодержащие материалы [1].

Данные литературы свидетельствуют о том, что термостойкость не является физическим свойством материала, а представляет собой комплексную характеристику, зависящую от многих факторов. Из физико-химических свойств, которые оказывают наибольшее влияние на термостойкость керамики, следует, в первую очередь, отметить температурный коэффициент линейного расширения, затем механические и упругие характеристики. Немаловажную роль играют структура керамики и ее способность к релаксации термических напряжений, возникающих при резких перепадах температуры. Выбор малорасширяющихся кристаллических фаз весьма ограничен: кордиерит, тиалит, сподумен и

некоторые некислородные соединения [2]. Эти кристаллические фазы наряду с достоинствами имеют ряд недостатков, что в некоторых случаях ограничивает их практическое применение.

Работы последних лет показали, что керамические материалы на основе тиалита (Al_2TiO_5) обладают высокой температурой плавления, слабоотрицательным ТКЛР в сравнительно широком диапазоне температур, высокой термостойкостью, химической стойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами. Однако тиалит нестабилен при температурах до 1300 °С, керамика на его основе плохо спекается и имеет низкие значения механической прочности. Кроме того, получение материалов на основе Al_2TiO_5 требует применения дорогостоящего оксида титана, а также в некоторых случаях двухкратного обжига, что ведет к повышению себестоимости его производства.

В системе Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2 имеются тройные соединения β-сподумен $Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$, эвкриптит $Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ и петалит $Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8SiO_2$. Синтезированные на их основе мало расширяющиеся керамические материалы имеют высокую стойкость к термоударам, но при этом характеризуются низкими показателями огнеупорности, температуры деформации под нагрузкой, а также повышенной электропроводностью, обусловленной наличием подвижных катионов Li^+ [2].

Система MgO — Al_2O_3 — SiO_2 играет большую роль в производстве наиболее широко используемой технической керамики различного состава и назначения. На основе этой системы синтезированы алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры, а также форстеритовая, клиноэнстатитовая, шпинельная и другие виды керамики. Среди указанного множества малорасширяющейся является кордиеритовая керамика (ТКЛР $(1–3)\cdot10^{-6}$ K^{-1}), которая востребована в технологических процессах, предусматривающих циклические и резкие изменения температуры, в том числе значительные термические удары, т. е. в таких конструкциях, как печи периодического действия, индукционные установки, высокотемпературные реакторы и т. д. Это обусловлено комплексом требуемых технических характеристик данной керамики [1–3].

В качестве основных компонентов для синтеза кордиеритсодержащей керамики применяются высококачественные огнеупорные глины и каолины, магнийсодержащие (тальк, оливин, серпентин, хризотил-асбест, периклаз) и глиноземсодержащие (боксит, диаспор, гиббсит, технический глинозем) минералы и породы. К достоинствам кордиеритсодержащей керамики можно отнести и высокую технологичность исходных масс, позволяющую изготавливать изделия всеми существующими способами — от полусухого прессования, до шликерного литья.

Несмотря на указанные неоспоримые достоинства, кордиеритовая керамика имеет и ряд недостатков. Это невысокая огнеупорность и недостаточные термомеханические характеристики, а также узкий температурный интервал спекания, что создает определенные технологические трудности и не позволяет получить плотноспекшиеся прочные изделия. Как показывают литературные данные, в последнее время уделяется определенное внимание синтезу и исследованию керамических материалов на основе сочетания кристаллических фаз кордиерита и муллита, обеспечивающих низкое термическое расширение и достаточную механическую прочность изделий.

К достоинствам кордиерито-муллитовой керамики можно отнести широкодоступное и недорогое сырье для ее синтеза. Кроме того, введением различных наполнителей можно повышать прочность материала за счет его армирования (корунд, карбид кремния), а также создавать структуру, способную к релаксации напряжений за счет образования микротрещин при комбинации фаз с различным ТКЛР (диоксид циркония, периклазохромит, циркон).

Проведение исследований в данном направлении позволит расширить интервал спекания керамики, снизить пористость, увеличить ее механическую прочность и твердость за счет формирования плотной малопористой структуры. Регулируя заданный химический состав исходной смеси и режимы синтеза, можно получить рациональное сочетание необходимых кристаллических фаз и стеклофазы, а используя модифицирующие добавки и специальные приемы, можно создать требуемую текстуру материала, которая в совокупности с микроструктурой обеспечит высокую термостойкость изделий.

В настоящей работе исследовано влияние огнеупорных и высокопрочных добавок на физико-технические свойства и структуру муллито-кордиеритовой керамики, исходный состав которой соответствует стехиометрическому соотношению определяющих оксидов $MgO : Al_2O_3 : SiO_2$ — 1 : 2,5 : 3,5.

В качестве компонентов сырьевой композиции для керамической матрицы использовались: тальк онотский, огнеупорная глина веселовская марки «Веско-Гранитик», глинозем технический марки «ГНК». Для исследования выбраны высокопрочные и огнеупорные модифицирующие добавки электрокорунд, периклазохромит, циркон и карбид кремния, которые вводились в исходную смесь в количестве от 1,2 до 7,2 %. Указанные добавки использовались в виде шлиф-зерна мелкой фракции или отходов огнеупоров и в случае необходимости дробились в щековой дробилке, затем измельчались в вибромельнице. Природные компоненты высушивались и измельчались до прохождения через сито № 1. Сырьевые композиции смешивались и измельчались в планетарной мельнице “PM 100” фирмы “Retzch” в течение 10 мин при скорости вращения барабана 250 об/мин.

Затем порошок увлажняли до влажности 6–8 %. Получали опытные образцы методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 35–40 МПа, которые обжигались в электрической муфельной печи в интервале температур 1200–1350 ºС при скорости подъема температуры 150 ºС/ч и выдержке при максимальной температуре 1 ч. Свойства опытных образцов, обожженных в указанном интервале температур с введением различных добавок, представлены на рис. 1.

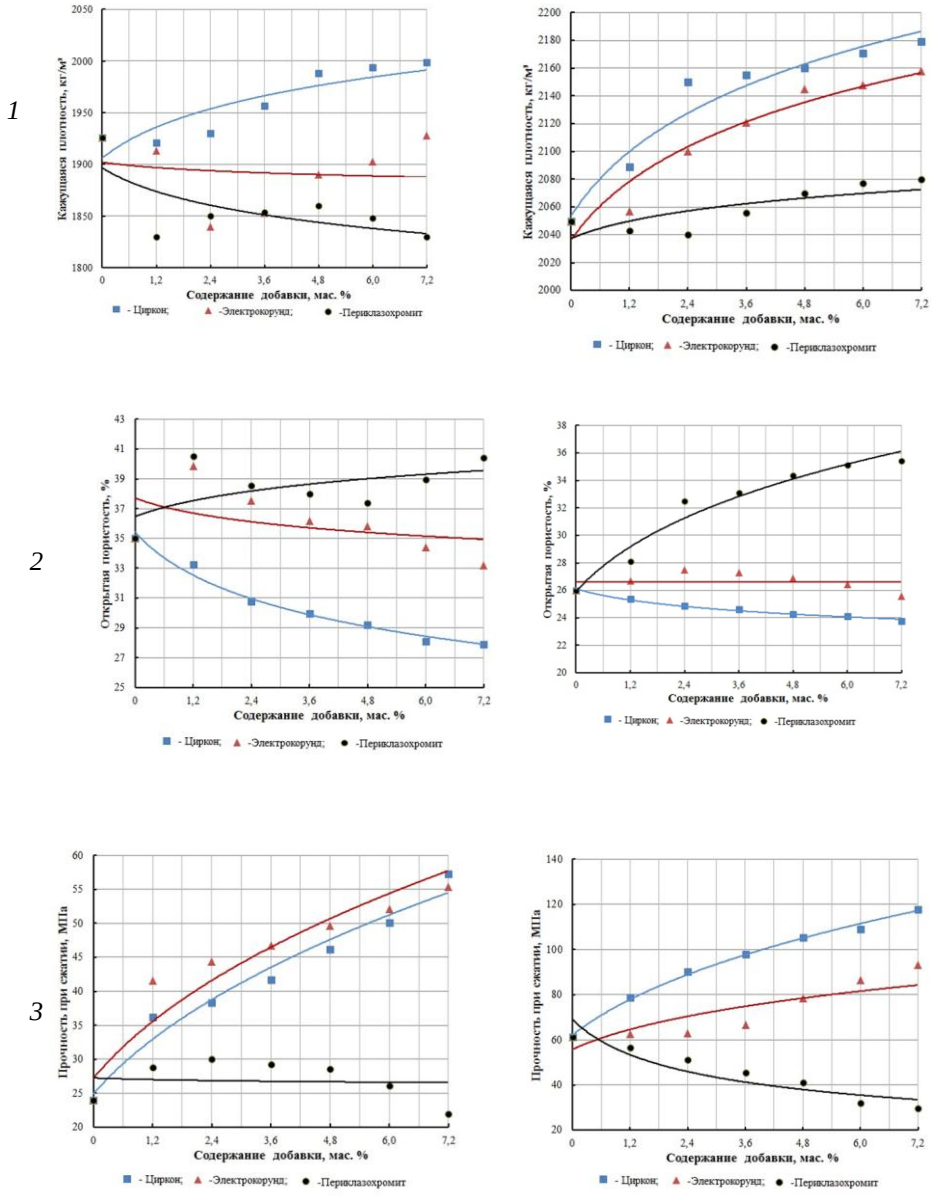
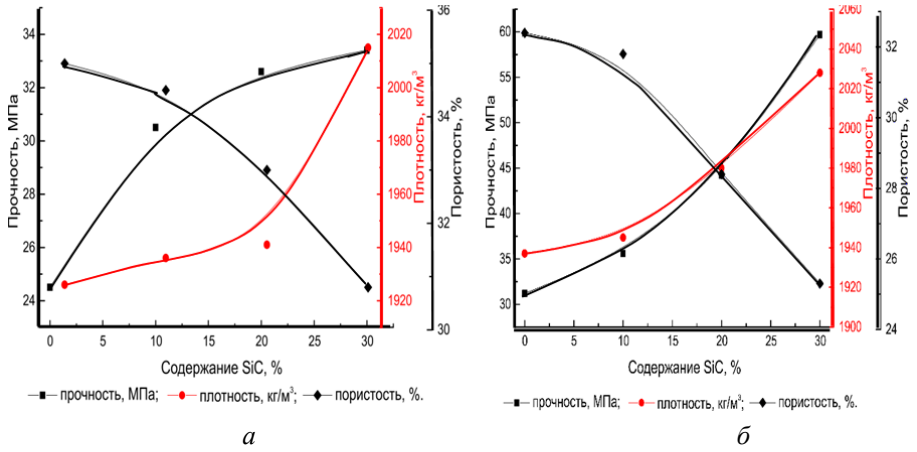


Рис. 1. Свойства образцов керамических материалов, синтезированных с различными добавками:
1 — кажущаяся плотность; *2* — открытая пористость; *3* — прочность при изгибе; температура обжига:
а — 1200 °С; *б* — 1350 °С

Как видно из приведенных данных, исследованные добавки оказывают влияние на процессы спекания и основные характеристики муллито-кордиеритовой керамики. С введением электрокорунда и циркона кажущаяся плотность материала увеличивается при всех температурах обжига, что обусловлено, в первую очередь, их более высокой истинной плотностью.

Установлено значительное увеличение прочностных характеристик опытных образцов при использовании электрокорунда и циркона, причем последний обеспечивает максимальный прирост (в 2,2 раза) указанного показателя. Меньшее влияние электрокорунда, по сравнению с цирконом, объясняется, скорее всего, его большей химической инертностью, что характерно для всех плавленых материалов.

В качестве высокопрочного наполнителя исследован карбид кремния (SiC) — высокоогнеупорный, твердый и химически инертный материал. Использовался порошок карбида кремния фракции 0,125–0,200 мм, который вводился в количестве 10–30 % взамен эквивалентного количества образующегося при синтезе муллита. Зависимости механической прочности при сжатии, открытой пористости и кажущейся плотности полученных материалов от состава и температуры синтеза представлены на рис. 2.



а *б*

Рис. 2. Зависимость физико-химических свойств образцов, обожженных при 1200 (*а*) и 1300 (*б*) °С

Как следует из полученных данных, при повышении содержания карбида кремния происходит увеличение прочности и плотности материала, а также снижение открытой пористости. Увеличение прочности объясняется армирующим действием частиц карбида кремния, которые тормозят развитие трещин и разрушение материала, при содержании карбида кремния 30 % увеличение прочности составляет 90 %. Однако дальнейшее увеличение содержание карбида кремния представляется экономически нецелесообразным ввиду его высокой стоимости и ухудшения формовочных свойств массы.

Значения ТКЛР опытных образцов, полученных при введении 20 % SiC, по сравнению с исходным составом в зависимости от температуры измерения представлены на рис. 3.

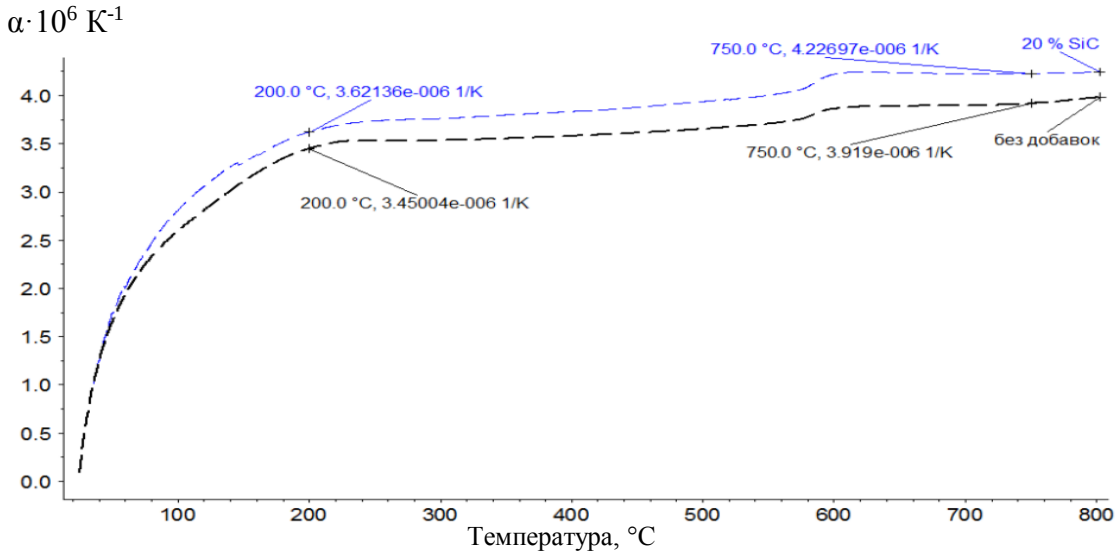


Рис. 3. Кривые ТКЛР образцов в зависимости от состава и температуры измерения

Как видно из приведенных данных, ТКЛР образцов при введении карбида кремния незначительно повышается и практически не изменяется при увеличении температуры от 200 до 800 °С, что чрезвычайно важно при синтезе термостойкой керамики.

Фазовый состав материала (рис. 4) представлен кристаллическими фазами: кордиерит, муллит и карбид кремния. Также,в незначительном количестве присутствуют корунд и шпинель.

Таким образом, карбид кремния может быть использован в качестве наполнителя для повышения прочностных показателей и температуры эксплуатации материалов.

Образцы из масс, содержащих карбид кремния, имеют довольно равномерную поликристаллическую структуру, размер зерен не превышает 30–40 мкм, большинство кристаллов более мелкие. Частицы карбида кремния неизометрические, игольчатой формы, не вступают в реакции с компонентами массы, оказывают армирующее действие, а также увеличивают поверхность раздела в спекаемой системе и ее кристаллизационную способность.

Как видно из представленных экспериментальных данных, при увеличении содержания периклазохромитового наполнителя в составе керамических масс происходит повышение пористости и снижении кажущейся плотности керамики,

а также механической прочности материалов во всем диапазоне исследуемых температур обжига и концентраций, что, вероятно, связано с отсутствием необходимого взаимодействия между наполнителем и матрицей, а также недостаточной для спекания добавки-наполнителя температурой обжига.

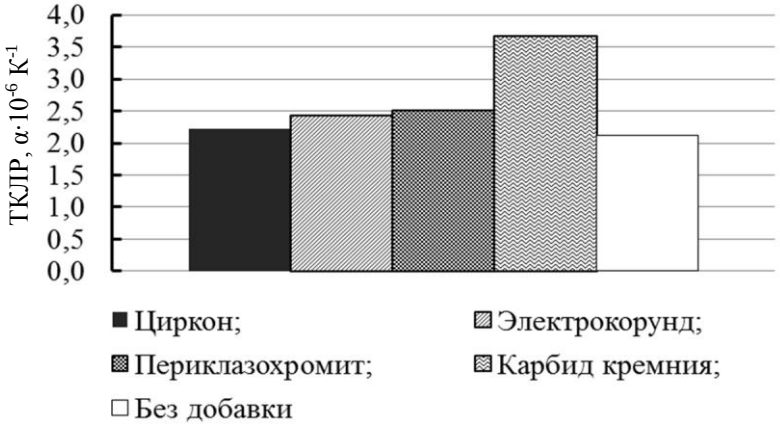


Рис. 4. Температурный коэффициент линейного расширения образцов, синтезированных с различными модифицирующими добавками ($T_{обж}$ — 1350 °С)

С увеличением температуры синтеза температурный коэффициент линейного расширения закономерно уменьшается, поскольку активизируются процессы фазообразования, доля кордиерита — малорасширяющейся фазы — растет, что обуславливает снижение ТКЛР материала. В то же время введение добавок-модификаторов несколько повышает значения ТКЛР в области исследуемых температур. Для керамики, полученной без использования добавок ТКЛР, составляет $(1{,}8–2{,}2)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ при температуре обжига 1350 °С. Введение добавки циркона несколько повышает ТКЛР материала до уровня $(2{,}4–2{,}5)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ при температуре обжига 1350 °С, что обусловлено более высоким парциальным значением температурного коэффициента линейного расширения циркона $(3{,}7–4{,}2)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ по сравнению с кордиеритом, являющимся основной кристаллической фазой керамики. Другие добавки-модификаторы оказывают ощутимое влияние на данный показатель, наибольшие значения ТКЛР характерны для образцов с периклазохромитом — до $(2{,}7–2{,}8)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$.

Исследование фазового состава свидетельствует о том, что основными кристаллическими фазами в синтезированных материалах являются кордиерит и муллит, в качестве дополнительных фаз фиксируются кварц, а также циркон, корунд, шпинель в зависимости от вида вводимого модификатора [4, 5].

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что введение электрокорунда и циркона в муллито-кордиеритовые керамические массы способствуют существенному увеличению ее прочностных характеристик при незначительном увеличении температурного коэффициента линейного расширения материала, что позволяет обеспечить достаточно приемлемые термомеханические показатели конструкционной термостойкой керамики.

Литература

1. Авакумов Г. Н., Гусев А. А. Кордиерит — перспективный керамический материал. Новосибирск: Наука, 1999. 167 с.
2. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
3. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высш. шк., 2007. 301 с.
4. Дятлова Е. М., Миненкова ,Г. Я., Колонтаева Т. В. Интенсификация спекания муллито-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов // Стекло и керамика. 2000. № 12. С. 21.
5. Терещенко И. М., Попов Р. Ю. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 12. С. 35–38.

Сведения об авторах

Попов Ростислав Юрьевич
кандидат технических наук, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
rospopov@mail.ru
Дятлова Евгения Михайловна
кандидат технических наук, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
dyatlova@belstu.by
Сергиевич Ольга Александровна
кандидат технических наук, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
topochka.83@mail.ru
Погребенков Валерий Матвеевич
доктор технических наук, Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
portal@tpu.ru

Popov Rostislav Yurievich
PhD (Engineering), Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus
rospopov@mail.ru
Dyatlova Evgenia Mihailovna
PhD (Engineering), Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus
dyatlova@belstu.by
Sergievich Olga Alexandrovna
PhD (Engineering), Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus
topochka.83@mail.ru
Pogrebenkov Valery Matveyevich
Dr. Sc. (Engineering), Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
portal@tpu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.894-897
УДК 691

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПЕНОСИЛИКАТОВ

О. В. Суворова, Н. К. Манакова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов. Опробована многоступенчатая технология получения блочных вспененных материалов. Получены пеносиликаты с плотностью 0,32–0,40 г/см³, прочностью 2,6–3,7 МПа.

Ключевые слова:

микрокремнезем, горнопромышленные отходы, пеносиликаты, блочные вспененные материалы.

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL REGIMES ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF FOAM SILICATES

O. V. Suvorova, N. K. Manakova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The article presents the results of studying the influence of technological regimes on the properties and structure of foam silicates. A multi-stage technology for block foamed materials has been tested. Foam silicates with density of 0,32–0,40 g/cm^3, strength of 2,6–3,7 MPa have been obtained.

Keywords:

microsilica, mining waste, foam silicates, block foams.

В настоящее время глубоко изучаются и разрабатываются технологии пеносиликатных материалов — аналогов пеностекла. Такие материалы обладают рядом преимуществ: экологичны, дешевы и негорючи. Пеносиликаты схожи по своим свойствам с классическими пеностеклами, но имеют более высокое водопоглощение. В основе технологий лежит процесс приготовления жидкостекольной композиции, формование и вспучивание сырцовых образцов в широком диапазоне относительно низких температур. Источником порообразующего газа является гидратированная поверхность силикатных частиц, которая формируется при увлажнении мелкодисперсной пробы водным раствором щелочи [1].

При получении пористых теплоизоляционных материалов все чаще используют различные виды кремнеземсодержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения, что позволяет значительно расширить сырьевую базу и утилизировать кремнеземсодержащие горнопромышленные отходы [2–13].

Для вспученных теплоизоляционных материалов оптимальной считается структура, состоящая из полидисперсных по размеру равномерно распределенных пор с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделенных тонкими, плотными, одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками. Наличие такой структуры обеспечивает получение высококачественных материалов.

Применение материалов различной дисперсности позволяет регулировать структуру и свойства пеносиликатов. Крупные частицы обеспечивают создание жесткого каркаса, мелкодисперсная и жидкая

составляющие заполняют образующееся в нем поровое пространство. Создания равномерной пористой структуры можно достичь использованием твердой фазы в виде нескольких порошков с разной крупностью [14].

Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: мелкодисперсный кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд 68—80 (Мкр), гидроксид натрия (в пересчете на Na_2O) 17–20, апатитонефелиновые отходы (АНХ) фракции -1 мм — 15.

Блочные пеносиликатные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции. Компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия и методом пластического формования готовили образцы в виде цилиндров, которые затем укладывали в керамические разъемные формы и после сушки на воздухе подвергали многоступенчатой термообработке.

Одним из важных факторов формирования равномерной пористой структуры является предварительная обработка образцов. Интенсивное удаление избытка свободной и адсорбированной влаги на начальной стадии приводит к образованию крупных сквозных пор. Свободная вода начинает удаляться из жидкостекольных систем при 70 °С. При формировании пористой структуры из немодифицированного жидкого стекла с максимальной однородностью пор в объеме вспученного материала наибольший вклад вносит связанная конституционная вода, которая начинает удаляться из объема силикатной массы при температуре 250–300 °С [15]. При термическом вспучивании щелочно-силикатных систем порообразователями являются в основном силанольная и молекулярная вода, связанная с мостиковыми атомами кислорода. Вспучивание предполагает, что пар остается в массе и способствует образованию ячеистой структуры.

В связи с вышеизложенным, технология получения пеносиликатного материала включала в себя несколько этапов термообработки, в частности подсушивание сырцовых образцов при 100 °С и вспенивание при 300 °С. Окончательное формирование структуры композиционного теплоизоляционного материала происходило на стадии обработки при 650 °С, время выдержки 15 мин. Для закрепления структуры изделие подвергалось вначале быстрому охлаждению, а затем осуществлялась стабилизация температуры по сечению материала. На конечном этапе обработки производился отжиг готового изделия для снятия остаточных напряжений.

Макроструктура полученных пеносиликатов представлена на рис. 1. Технические свойства вспененных материалов на основе жидкостекольной композиции без модифицирующих добавок и с добавкой отходов апатитонефелиновых руд представлены в таблице.

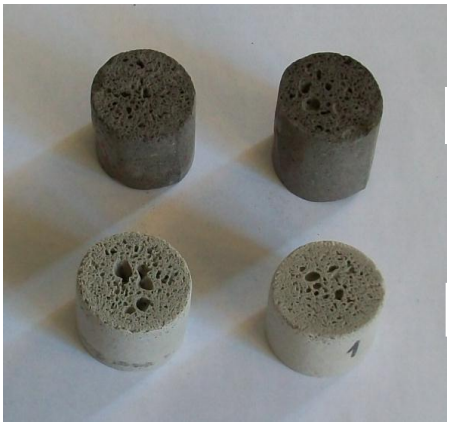


Рис. 1. Макроструктура вспененных материалов, полученных при температуре, °С: *1* — 300; *2* — 650

Технические свойства пеносиликатов

№	Обработка	Содержание компонентов, мас. %			Плотность, г/см^3	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение по массе, % (24 ч)
		Мкр	Na_2O	АНХ (фр. -1мм)			
1	1	80	20	–	0,35	2,6	55
2		68	17	15	0,40	3,5	50
3	2	80	20	–	0,32	2,8	47
4		68	17	15	0,35	3,7	42

Примечание. Термообработка: 1 — 100 °С 30 мин, 300 °С 30 мин; 2 — 100 °С 30 мин, 300 °С 30 мин, 650 °С 15 мин.

Прочность полученных материалов составляет от 2,6 до 3,7 МПа, что значительно выше прочности пеносиликатов, полученных при одноступенчатом обжиге 650 °С (1,94–2,1 МПа). Водопоглощение снижается до 42 % за счет формирования структуры с преимущественно закрытыми порами. Рентгенофазовый анализ показал в основном аморфный характер вспененных материалов. У материала, обработанного при 650 °С, фиксируются кристаллические включения синтезируемого тридимита, способствующие росту прочности (рис. 2).

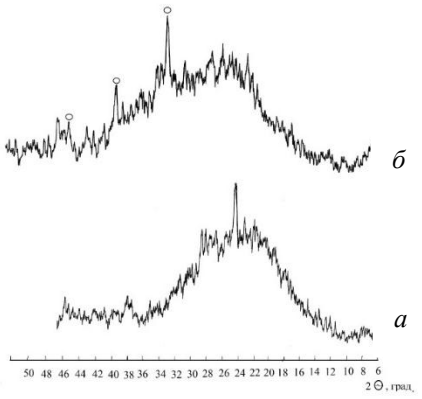


Рис. 2. Дифрактограммы пеносиликатов, полученных: *а* — при 300 °С; *б* — при 650 °С

Таким образом, исследования показали возможность получения блочных пеносиликатов из кремнеземсодержащего продукта кислотной переработки эвдиалитовых руд. Установлены условия получения пеноматериалов. При оптимальных условиях получены пеносиликаты с достаточно низкой плотностью 0,32–0,4 г/см³, высокой прочностью до 3,7 МПа, теплопроводностью 0,09–0,104 Вт/м·К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510364.

Литература

1. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / Л. К. Казанцева и др. // Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37–42.
2. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья / Л. К. Казанцева и др. // Строительные материалы. 2013. № 4. С. 1–4.
3. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В. Е. Маневич и др. // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 100–102.
4. Манакова Н. К. Оптимизация технологических режимов получения пеносиликатных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Спецвыпуск «Химия и материаловедение». Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной памяти академика В. Т. Калинникова «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Апатиты, 2015. С. 565–567.
5. Тихомирова. И. Н., Скорина Т. В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 58–60.
6. Суворова О. В., Манакова Н. К., Мотина А. В. Пеносиликаты из аморфного кремнезема // Минералогия техногенеза. 2015. № 16. С. 189–193.
7. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Пеностекло на основе природного и техногенного аморфного кремнезема // Техника и технология силикатов. 2016. № 3. С. 24–28.
8. Получение высокоэффективного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / Н. А. Сеник и др. // Техника и технология силикатов. 2012. Т. 19, № 4 С. 6–12.
9. Пат. 2532112 Рос. Федерация, МПК С 04 В 20/06, 28/26, 38/02, 111/40 (2006.01). Сырьевая смесь для получения гранулированного теплоизоляционного материала / Манакова Н. К., Суворова О. В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013135787/03; заявл. 30.07.2013; опубл. 27.10. 2014, Бюл. № 30.
10. Кетов П. А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22–24.
11. Манакова Н. К., Суворова О. В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 11. С. 1741–1745 = Manakova N. K., Suvorova O. V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85, no. 11. P. 1654–1657.
12. Суворова О. В., Манакова Н. К. Утилизация горнопромышленных отходов Кольского полуострова с получением гранулированного пористого материала // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С. 2–5.
13. Коновалова Н. А., Непомнящих Е. В. Эффективность использования цеолитсодержащих пород Забайкальского края в производстве теплоизоляционных материалов для дорожного строительства // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, № 6. С. 20–25.
14. Углова Т. К., Новосельцева С. Н., Татаринцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
15. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович и др. // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.

Сведения об авторах

Суворова Ольга Васильевна
кандидат технических наук. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
suvorova@chemy.kolasc.net.ru
Манакова Надежда Кимовна
кандидат технических наук,Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
manakova@chemy.kolasc.net.ru

Suvorova Olga Vasilievna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
suvorova@chemy.kolasc.net.ru
Manakova Nadezhda Kimovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
manakova@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.897-901
УДК 666.923

СТРОИТЕЛЬНАЯ ИЗВЕСТЬ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНОГО КОНЦЕНТРАТА

В. В. Тюкавкина[1], Ю. Е. Брыляков[2], Б. И. Гуревич[1]

[1] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
[2] ООО «ЕвроХим — Научно-исследовательский центр», *г. Апатиты, Россия*

Аннотация

Приведены исследования по получению строительной извести с использованием карбонатного концентрата, получаемого из апатит-карбонатитовых руд. Изучена кинетика обжига карбонатного концентрата, определены оптимальные параметры обжига. В лабораторных условиях из карбонатного концентрата при температуре обжига 1100 °С получена опытная партия извести.

Ключевые слова:

карбонатный концентрат, обжиг, кинетика, строительная известь.

BUILDING LIME ON THE BASIS OF CARBONATE CONCENTRATE

V. V. Tyukavkina[1], Yu. E. Brylyakov[2], B. I. Gurevich[1]

[1] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[2] EuroChem — Scientific Research Center Open Company, Apatity, Russia

Abstract

We have conducted the studies on obtaining of building lime with the use of carbonate concentrate extracted from the apatite-carbonatite ores. The kinetics of calcination of the carbonate concentrate was investigated and the optimal parameters for roasting were determined. In laboratory conditions the pilot batch of the lime was obtained from carbonate concentrate at the temperature of firing 1100 °C.

Keywords:

carbonate concentrate, roasting, kinetics, construction lime.

Организация производства вяжущих материалов является одной из актуальных задач развития промышленности строительных материалов в Мурманской области. Вопрос о создании производства цемента и извести поднимался неоднократно и каждый раз не находил решения ввиду отсутствия соответствующей сырьевой базы. Имеющиеся запасы известняков и карбонатитов, основная часть которых сосредоточена на Ена-Ковдорском месторождении, характеризуются неоднородностью минерального и химического составов, низким содержанием оксида кальция и требуют решения вопросов дообогащения.

В настоящее время Ковдорским ГОК апатит-карбонатитовые руды рассматриваются как перспективный источник фосфорсодержащего сырья. В связи с этим ведутся исследования по комплексной переработке руд с получением не только апатитового концентрата, но и карбонатного (КК) и железорудного концентратов.

Проба карбонатного концентрата, полученного в лабораторных условиях ООО «ЕвроХим — НИЦ» при переработке апатит-карбонатитовых руд, характеризовалась следующим химическим составом, мас. %: 52,22 CaO, 42,30 потери при прокаливании (П, П, П), 0,09 SiO_2, 0,02 Al_2O_3, 0,40 Fe_2O_3, 1,25 MgO, 0,01 TiO_2, 0,97 P_2O_5, 0,12 K_2O, 0,54 Na_2O, 0,02 SO_3, 0,09 CuO, 0,09 MnO, 0,37 SrO, < 0,001 F, 1,35 прочие. Минеральный состав карбонатного концентрата представлен в основном кальцитом ($CaCO_3$ ~ 93 мас. %), а также $KNaCa_2(PO_4)_2$ ~ 3 мас. %, $MgCO_3$ ~ 1,5 мас. %, и др. ~ 2–3 мас. %. Карбонатный концентрат является технологический шламом, для проведения исследований был высушен до остаточной влажности 0,09 мас. %. КК представлял собой тонкодисперсный материал (фракция менее 0,063 мм составляет 83 мас. %) с удельной поверхностью 220 $м^2$/кг, насыпной плотностью 1560 кг/$см^3$. Радиационно-гигиенический анализ показал, что эффективная удельная активность природных радионуклидов карбонатного концентрата < 13,4 Бк/кг. Согласно НРБ–99/2009 карбонатный концентрат относится к первому классу материалов и может использоваться без ограничений по радиационному фактору для всех видов строительства.

В данной работе оценена возможность получения строительной извести на основе карбонатного концентрата, являющегося продуктом переработки апатит-карбонатитовых руд,.

В промышленных условиях известь получают путем обжига карбонатных пород при температуре 1000–1200 °С до полного удаления углекислого газа. Чем выше содержание в сырье карбоната кальция, тем более высококачественная известь может быть выработана из него. Количество и вид примесей, равномерность распределения их в сырье оказывают значительное влияние на технологию производства извести, выбор печей для обжига, оптимальную температуру и продолжительность обжига, а также на свойства получаемого продукта. Чем больше карбонатная порода содержит примесей доломита, глины, песка, тем ниже должна быть оптимальная температура обжига для получения мягкообожжённой извести [1–3].

Проведенный анализ показал, что по содержанию $CaCO_3$ (не менее 92 мас. %), $MgCO_3$ (не более 5 мас. %) и глинистых примесей (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 не более 3 мас. %) карбонатный концентрат пригоден для получения строительной кальциевой извести первого сорта [4].

С целью определения оптимальных параметров получения извести была изучена кинетика обжига карбонатного концентрата. В процессе нагревания карбонатных пород происходит процесс теплового разложения карбонатов кальция и магния с поглощением тепла. На скорость разложения карбонатов решающее влияние оказывает температура. Время полного термического распада $CaCO_3$ и $MgCO_3$ зависит от температуры обжига, плотности карбонатной породы и размера ее кусков. Качество извести оценивали по содержанию свободных оксидов CaO и MgO, потере массы, температуре и скорости гашения по ГОСТ 22688–77 «Известь строительная. Методы испытаний».

Карбонатный концентрат обжигали в лабораторной электропечи в рыхлом состоянии и в виде прессованных образцов-цилиндров диаметром 20 мм (формовочное давление 10 МПа), материал загружали в печь двумя способами: в холодную и предварительно нагретую до заданной температуры. Обжиг производился при температурах от 900 до 1200 °С через каждые 50 °С, время выдержки составляло 15, 30, 45, 60 мин, подъем температуры осуществлялся со скоростью 600 °С в час. После охлаждения в атмосфере, лишенной влаги и углекислоты, пробы подвергали исследованиям. Результаты исследований приведены в таблицах 1–4.

Таблица 1

Содержание свободных оксидов кальция и магния в извести в зависимости от температуры и времени обжига, мас. %

Продолжительность обжига, мин	Температура обжига, °С							
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1200*
Материал, запрессованный в образцы-цилиндры, ставили в холодную печь								
15	–	85,89	87,96	90, 20	90,52	90,73	90,04	90,66
30	82,27	87,64	89,06	90, 73	92,84	90,31	89,94	90,81
45	–	89,01	90,72	90,78	92,63	90,10	89,93	91,09
60	87,64	90,22	91,10	91,92	92,63	90,52	88,76	89,52
Материал в порошке ставили в горячую печь								
15	–	17,3	31,17	68,92	74,27	88,31	86,32	–
30	37,71	37,95	60,60	83,13	87,89	88,41	86,22	–
45	–	49,81	82,40	92,09	92,43	88,73	85,24	–
60	82,27	83,50	84,71	92,12	92,59	88,20	82,73	–

* Материал в порошке ставили в холодную печь.

Таблица 2

Потери при прокаливании в зависимости от температуры и времени обжига карбонатного концентрата, мас. %

Продолжительность обжига, мин	Температура обжига, °С							
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1200*
Материал, запрессованный в образцы-цилиндры, ставили в холодную печь								
15	–	39,74	40,07	41,16	41,46	42,38	42,49	42,45
30	39,85	40,17	40,99	41,58	41,63	42,56	42,73	42,51
45	–	41,39	41,67	41,92	42,07	42,70	42,95	42,53
60	41,52	42,14	42,29	42,68	42,79	42,96	43,12	42,89
Материал в порошке ставили в горячую печь								
15	–	14,23	24,57	35,17	37,20	41,40	41,57	–
30	23,75	23,90	34,67	37,37	41,50	41,90	42,20	–
45	–	29,07	38,17	41,50	42,34	42,09	42,33	–
60	41,40	33,90	41,93	42,13	42,66	42,68	42,70	–

Таблица 3

Время гашения извести в зависимости от температуры и продолжительности обжига, мин–сек

Продолжительность обжига, мин	Температура обжига, °С							
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1200*
Материал, запрессованный в образцы-цилиндры, ставили в холодную печь								
15	–	0–32	0–30	0–39	0–42	1–10	14–10	14–00
30	0–30	0–28	0–28	0–34	0–50	1–32	15–10	15–15
45	–	0–27	0–28	0–30	0–51	2–45	17–50	17–20
60	0–37	0–22	0–25	0–21	0–52	5–50	18–00	18–40
Материал в порошке ставили в горячую печь								
15	–	4–00	4–38	0–37	0–27	5–15	24–00	–
30	2–30	2–15	0–52	0–24	0–18	16–30	32–00	–
45	–	0–45	0–20	0–20	0–24	28–00	28–00	–
60	0–28	0–32	0–21	0–18	0–31	33–00	30–50	–

Таблица 4

Температура гашения извести в зависимости от температуры и продолжительности обжига, °С

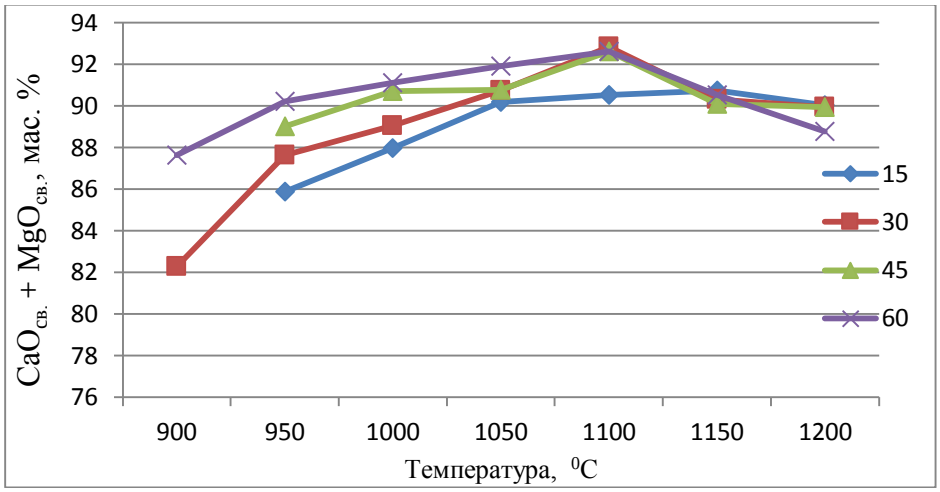
Продолжительность обжига, мин	Температура обжига, °С							
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1200*
Материал, запрессованный в образцы-цилиндры, ставили в холодную печь								
15	–	97,5	97,5	97,5	98	98	71	71
30	95	97,5	97,5	97,5	98	98	72	73
45	–	98	97,5	97,5	98	97	70	72
60	98	98,5	97,5	97,5	98	97	66	70
Материал в порошке ставили в горячую печь								
15	–	49	63	95	98	97	55	–
30	88	90	97	97	98	55	50	–
45	–	99	98	97	98	61	54	–
60	98	99	98,5	98,5	98,5	52	51	–

Определено, что с увеличением температуры обжига с 900 до 1100 °С и времени выдержки материала в печи суммарное содержание свободных оксидов CaO и MgO возрастает и достигает максимального значения при 1100 °С (рис.).

Максимальное содержание свободных оксидов CaO и MgO составляет 92,6 мас. %, при этом потери при прокаливании составляют 42,6 мас. % (таблицы 1, 2). Карбонат кальция полностью разлагается при 1000°С и выдержке 60 мин независимо от способа загрузки, а также при 1100 °С и выдержке 30 мин и более при загрузке материала в холодную печь и 45 мин и более при загрузке в предварительно нагретую печь. С увеличением температуры продолжительности обжига уменьшается влияние способа загрузки материала в печь на кинетику разложения.

При повышении температуры до 1150–1200 °С образуется пережженная известь, о чем свидетельствует уменьшение суммарного содержания свободных оксидов CaO и MgO. При этом наблюдается понижение температуры гашения и увеличение времени гашения извести (таблицы 3, 4). Температура гашения извести,

обожженной при 900–1100 °С, составляет 95–98 °С, время гашения извести изменяется от 0,3 до 1 мин. При температуре обжига 1150–1200 °С в зависимости от времени выдержки время гашения увеличивается от 1,5 до 33 мин, температура гашения понижается до 50 °С.



Кинетика обжига карбонатного концентрата в зависимости от времени выдержки в печи (материал ставили в холодную печь)

На основании проведенного исследования установлено, что оптимальная температура обжига — 1050–1100 °С, продолжительность обжига не менее 30 мин. При таких параметрах известь содержит наибольшее количество свободных оксидов кальция и магния и имеет максимальную температуру гашения независимо от способа загрузки материала в печь.

В лабораторных условиях при температуре обжига 1100 °С получена опытная партия извести. Опытная партия была испытана на соответствие требованиям ГОСТ9179–77 «Известь строительная. Технические условия» и ГОСТ 22688–77 «Известь строительная. Методы испытаний». Опытная партия извести характеризуется следующими параметрами: суммарного содержания свободных оксидов CaO и MgO — 92,47 мас. %; температура гашения — 98 °С; время гашения — 1 мин; содержание непогасившихся зерен — нет; содержание CO_2 — нет; испытание на равномерность объема — выдержала. Химический состав извести, мас. %: 90,50 CaO, 2,17 MgO, 0,16 SiO_2, 0,57 Fe_2O_3, 0,31 Al_2O_3, 1,11 P_2O_5.

Согласно требованиям ГОСТ 9179–77 «Известь строительная. Технические условия» полученная известь относится к кальциевой извести первого сорта. По температуре и времени гашения — быстрогасящаяся, высокоэкзотермическая.

Выбор способа производства извести осуществляться на основании технико-экономической оценки всех факторов, влияющих на себестоимость и качество извести, с учетом характеристик применяемого сырья, вида технологического топлива и эффективности их использования. Выбор типа печи для обжига извести определяется производительностью завода, физико-механическими свойствами и химическим составом известняка, видом топлива и требуемым качеством извести. Для получения извести высокого качества и с учетом того, что карбонатный концентрат является тонкодисперсным материалом (фракция менее 0,063 мм составляет 82,9 мас. %), обжиг рекомендуется проводить во вращающейся печи. Карбонатный концентрат с влажностью менее 20 мас. % рекомендуется обжигать во вращающих печах, работающих по сухому способу, при влажности более 20 мас. % – в печах, работающих по мокрому способу производства. При получении извести по сухому способу для предотвращения пыления и потерь целесообразно проводить грануляцию.

Таким образом, проведенные исследования показали, что карбонатный концентрат пригоден для получения высококачественной строительной кальциевой извести первого сорта.

Литература

1. Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашов В. В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
2. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. М.: Высшая школа, 2005. 334 с.
3. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов. Изд., 4-е перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
4. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Карбонатные породы / ФГУ ГКЗ. М., 2007. 38 с. [Электронный ресурс]. URL: http://jorc.ru/doc/karbonat.pdf (дата обращения: 27.03.2016).

Сведения об авторах

Тюкавкина Вера Владимировна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Брыляков Юрий Евгеньевич
доктор технических наук, ООО «ЕвроХим — Научно-исследовательский центр», г. Апатиты, Россия
Yury.Brylyakov@eurochem.ru
Гуревич Бася Израильевна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Tyukavkina Vera Vladimirovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru
Brylyakov Yury Evgenievich
Dr. Sc. (Engineering), EuroChem — Scientific Research Center Open Company, Apatity, Russia
Yury.Brylyakov@eurochem.ru
Gurevich Basia Izrailevna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.901-905
УДК 544.72

АДСОРБЦИОННОЕ СРОДСТВО ВЕРМИКУЛИТА И ТЕРМООБРАБОТАННОГО ВЕРМИКУЛИТА К МЕТИЛЕНОВОЙ СИНИ

В. И. Федосеева[1,2], М. И. Иванова[1], И. П. Кременецкая[3]

[1] Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия
[2] Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, г. Якутск, Россия
[3] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Изучены адсорбционные свойства по отношению к метиленовой сини вермикулита Ковдорского месторождения до и после выдерживания при 900 °С. Из-за образования энстатита адсорбционное сродство (*B*) материала после термообработки возрастает более чем в два раза, удельная поверхность ($S_{уд.}$) уменьшается. После механоактивации значения *B* для обоих образцов возрастают одинаковым образом, значение $S_{уд.}$ увеличивается в два раза для исходного минерала и лишь на 13 % для вермикулита, прокаленного при 900 °С.

Ключевые слова:

метиленовая синь, вермикулит, механоактивация, адсорбция, адсорбционное сродство.

ADSORPTION AFFINITY OF VERMICULITE AND THERMOMODULATED VERMICULITE TO METHYLENE BLUE

V. I. Fedoseeva[1,2], M. I. Ivanova[1], I. P. Kremenetskaya[3]

[1] M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia
[2] P. I. Melnikov Permafrost Institute of the SB of the RAS, Yakutsk, Russia
[3] I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The adsorption properties with respect to the methylene blue of the vermiculite of the Kovdor deposit before and after aging at 900 °C have been studied. Due to the formation of enstatine, the adsorption affinity (*B*) of the material after heat treatment increases more than twice, the specific surface ($S_{sp.}$) decreases. After mechanoactivation, the values of *B* for both samples increase in the same way, the value of $S_{sp.}$ is doubled for the original mineral, and is increased only by 13 % for vermiculite calcined at 900 °С.

***Keywords*:**

methylene blue, vermiculite, mechanoactivation, adsorption, adsorption affinity.

Природные силикаты нередко используются для улучшения эксплуатационных свойств различных материалов. Так, на основе политетрафторэтилена с их использованием получают композиционные материалы с улучшенными физико-механическими и трибо-техническими свойствами. Изделия из таких материалов используются в узлах трения различных механических агрегатов и машин. Для модификации полимера вводят двух- и трехслойные глины. Влияние модификатора может осуществляться особым образом на границе раздела частица — полимерная матрица, что приводит к изменению структуры полимера. При этом, как правило, возрастает прочность материала при сохранении фрикционных свойств. Эффективность влияния добавляемого модификатора будет тем выше, чем больше площадь границы раздела с полимерной матрицей. Для этого добавляемый силикат измельчается в мельницах. При этом дисперсность силиката возрастает, частицы становятся наноразмерными или близкими к тому.

При измельчении силикатов возможно также изменение свойств поверхности, поэтому, используя их для получения новых материалов на основе полимерной матрицы, необходимо иметь представление о возможных изменениях свойств поверхности частиц механоактивированной добавки. Свойства поверхности частиц силиката можно изучать физико-химическими методами, в частности, методом адсорбции из раствора веществ, имеющих заметное сродство к данному материалу. Для таких целей нередко применяется метиленовая синь (рис. 1). Ее сродство к поверхности твердых дисперсных тел может быть обусловлено как наличием положительного заряда большого органического катиона и его размерами, так и наличием сопряженной системы электронов.

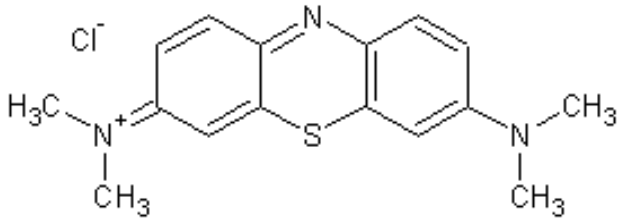


Рис. 1. Строение молекулы метиленовой сини

Исследуемыми силикатами были выбраны вермикулит (ВРМ) Ковдорского месторождения и вермикулит, выдержанный при температуре 900 °С ($ВРМ_т$), так называемый вспученный вермикулит. Для проведения адсорбционного эксперимента использовались растворы метиленовой сини (МС) с концентрацией от $2 \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве адсорбентов применялись ВРМ и $ВРМ_т$. Предварительно было установлено, что адсорбционное равновесие в системе достигается не менее чем через сутки. На планетарной мельнице «АКТИВАТОР–2S» проводилась механическая активация ВРМ и $ВРМ_т$ в течение 2 мин со скоростью вращения барабанов 1500 об/мин. Образцы $ВРМ_{акт.}$ и $ВРМ_{т\ акт.}$ также использованы в экспериментах.

Для получения изотерм адсорбции в бюксах объемом 50 мл к 20 мл (V) рабочего раствора с концентрацией C_o добавлялось по 0,2 г (m) адсорбента (навески механически активированных образцов добавлялись к раствору непосредственно после активации). Для предотвращения контакта с диоксидом углерода воздуха адсорбционные системы в закрытых крышками бюксах помещались в вакуумные эксикаторы и оставлялись на сутки. После отделения растворов от адсорбента измерялись их электронные спектры поглощения. Для определения убыли концентрации МС в результате адсорбции ($C_o - C_p$) измерялись оптические плотности растворов до (D_o) и после адсорбции (D_p) в максимумах поглощения при 290 и 665 нм. Затем рассчитывались значения равновесной концентрации ($C_p = C_o \cdot D_p / D_o$). После этого для каждой адсорбционной системы рассчитывалась величина адсорбции ($\Gamma = (C_o - C_p) \cdot V/(m \cdot 1000)$). С учетом возможной димеризации МС в растворах [1] для корректного определения равновесной ее концентрации перед измерением оптической плотности растворы до и после адсорбции разбавлялись одинаковым образом до концентрации порядка $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (в этой области концентраций МС наблюдается линейная связь их с оптической плотностью).

Экспериментальные данные свидетельствовали, что изотермы адсорбци для исследованных образцов (ВРМ, $ВРМ_{акт.}$, $ВРМ_т$, $ВРМ_{т\ акт.}$) подчиняются уравнению адсорбции Ленгмюра [2], которое можно линеаризировать ($C / \Gamma = C / \Gamma_m + 1 / (\Gamma_m \cdot B)$) — рис. 2 — и вычислить такие характеристики адсорбента, как максимальная величина монослойного заполнения (Γ_m) поверхности частиц, позволяющая оценить удельную поверхность образцов, и адсорбционная константа (B), характеризующая сродство МС к поверхности частиц адсорбента.

Адсорбционные константы Γ_m и B, рассчитанные из линейных зависимостей, представлены в табл. 1. Удельная поверхность образцов ($S_{уд.}$) рассчитана [3] на основании значений максимального заполнения монослоя Γ_m, размеров молекулы (1,06 нм^2) [4] и числа Авогадро, учитывающего количество молекул в одном моле вещества. Из приведенных данных следует, что $S_{уд.}$ вермикулита после термообработки уменьшается. Удельная поверхность при такой обработке в большой степени должна была бы меняться в сторону увеличения за счет увеличения пористости [5], что фиксируется обычно при исследовании материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. В наших экспериментах адсорбатом являлась МС с крупными адсорбирующимися частицами, для которых не все поры доступны. Возможно, поэтому полученные значения удельной поверхности $ВРМ_т$ могли оказаться ниже [6]. Однако можно сослаться на результаты исследований

ИХТРЭМС КНЦ РАН, которые свидетельствует об изменении морфологии мелких частиц серпентиновых материалов при термообработке выше 700 °С. Повышение температуры их обжига приводит к исчезновению рыхлых новообразований и уплотнению материала [7]. Подобно серпентиновым минералам, при термообработке вермикулита, по-видимому, также наблюдаются высокотемпературные эффекты, связанные как с удалением ОН-групп, так и с преобразованием матрицы [8].

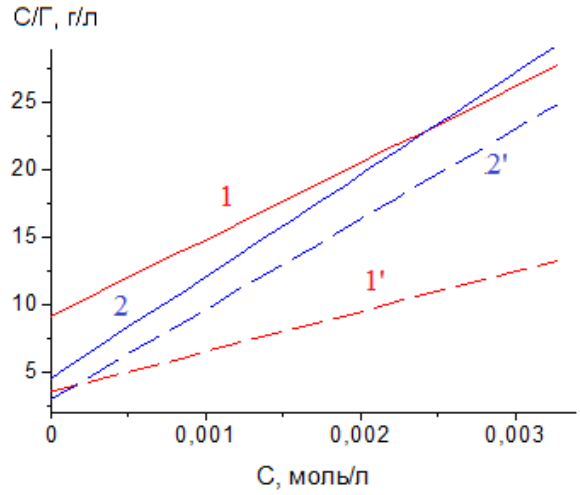


Рис. 2. Линейные изотермы адсорбциидля ВРМ (*1*), $ВРМ_{акт.}$ (*1'*), $ВРМ_{т}$ (*2*) и $ВРМ_{т\ акт.}$ (*2'*)

Таблица 1

Значения адсорбционной константы *B*, величины максимального заполнения монослоя Γ_m, удельной поверхности *S* для исследованных образцов

Вид адсорбента	*B*, л/моль	$\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/г	$S_{уд.}$, $м^2/г$
ВРМ	621	1,76	112
$ВРМ_{акт.}$	842	3,36	214
$ВРМ_{т}$	1655	1,33	85
$ВРМ_{т\ акт.}$	2220	1,50	96

Как показано в работе [9], действительно, при 900 °С вермикулит преобразуется в энстатит, который может проявлять себя в адсорбционных экспериментах иным образом. То есть в качестве обоснования наблюдаемого поведения $ВРМ_{т}$ можно принять, что в результате термообработки ВРМ изменяется состав и структура матрицы. Твердость нового минерала практически в четыре раза выше [10]. Последнее обстоятельство, по-видимому, является также причиной несущественного увеличения $S_{уд.}$ при механоактивации $ВРМ_{т}$, в то время как $S_{уд.}$ для ВРМ возрастает при этом практически вдвое (табл.1).

Из таблицы 1 видно, что адсорбционное сродство МС к поверхности исследованных образцов также меняется. Для $ВРМ_{т}$ получены значения адсорбционной константы *B*, кратно превышающие соответствующие значения для ВРМ. После механоактивации ВРМ и $ВРМ_{т}$ наблюдается относительно одинаковое увеличение значения константы *B*. Если считать, что МС взаимодействует с поверхностью силикатов благодаря наличию подвижного магния на поверхности их частиц [11], то интерпретацию изменения данных значений в целом можно провести, определив количество подвижного магния для каждого из образцов в водных вытяжках из них. Высвобождение катионов магния и, следовательно, изменение состава образцов вермикулита подтверждается результатами анализа водных вытяжек из образцов (табл. 2). Вытяжки получены при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 20. Анализ вытяжек был выполнен методом капиллярного электрофореза в Институте мерзлотоведения СО РАН (вед. инженер Шепелева О. В.).

Таблица 2

Результаты анализа водных вытяжек из образцов вермикулита, мг/л

Компонент раствора	$ВРМ_{акт.}$	ВРМ	$ВРМ_{т}$	$ВРМ_{т,\ акт.}$
K^+	3,47	1,34	2,26	5,37
Na^+	4,18	0,44	2,03	6,09
Mg^{2+}	41,58	7,75	23,22	31,77
Ca^{2+}	4,42	6,02	5,20	3,05

Из таблицы 2 видно, что при механоактивации ВРМ наблюдается значительное увеличение подвижного магния в образце. Предполагается, как указано выше, что наличие свободных катионов магния обусловливает более сильное взаимодействие метиленовой сини с поверхностью адсорбента. Интересно отметить, что тесная корреляция между количеством подвижных ионов магния и адсорбционной константой действительно наблюдается (рис. 2). Из этой корреляции выпадает точка, соответствующая $ВРМ_{акт.}$, что, по-видимому, связано с различной возможностью взаимодействия молекул воды (при получении водных вытяжек) и молекулами МС (при адсорбции) с высвободившимися при активации ВРМ ионами магния. Вследствие больших размеров молекул МС взаимодействие их с ионами магния может быть затруднено в структурах, образующихся в результате активации. Можно предположить, что на степень извлечения подвижного магния из твердой фазы в водную вытяжку влияет процесс ее отделения перед анализом, проводимый центрифугированием (6000 об/мин, 2 мин).

Как было сказано выше, твердость ВРМ почти в четыре раза меньше, чем энстатита ($ВРМ_т$), поэтому первый разрушается лучше. Следует указать, что ВРМ представляет собой трехслойную структуру с протяженными двумерными кремнекислородными сетками, а в энстатите кремнекислородные фрагменты представлены цепочками, между которыми находятся ионы магния, плотность энстатита выше [10]. Кристаллохимическая структура ВРМ и энстатита разная, поэтому при механоактивации они ведут себя по-разному.

Характер высвобождения щелочноземельных катионов при механической активации хорошо изучен в работах А. М. Калинкина [12], где показано, что силикатные Ca, Mg-содержащие минералы при измельчении способны поглощать углекислый газ с образованием карбонатов типа кальцита ($CaCO_3$) и магнезита ($MgCO_3$) с искаженной структурой анионов CO_3^{2-}, вследствие чего растворимость карбонатов в воде должна быть повышена. По-видимому, по этой причине ионы магния становятся подвижными, их концентрация в водной вытяжке возрастает.

Очевидная взаимосвязь адсорбционной константы и содержания подвижных форм магния (рис. 3) предполагает необходимость проведения дополнительных исследований характера взаимодействия ионов магния различных силикатных материалов и МС. Полученные результаты позволят целенаправленно подбирать эффективные силикатные нанодобавки для создания нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена при наличии гипотезы о том, что одним из основных факторов, влияющих на свойства полимерной матрицы, является донорно-акцепторное взаимодействие катионов магния силиката и атомов фтора полимерной молекулы. Обоснованием для формулирования такой гипотезы послужили результаты исследования эффективности оксидов и гидроксидов щелочноземельных металлов при утилизации отходов политетрафторэтилена [13].

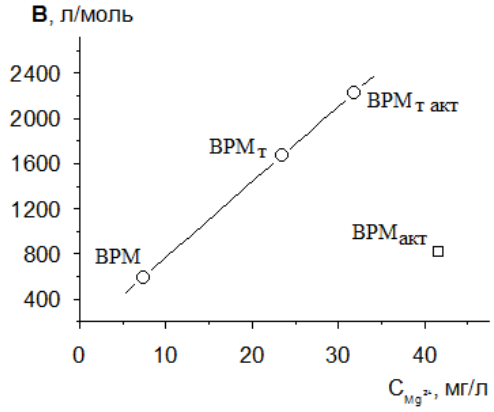


Рис. 3. Зависимость адсорбционной константы исследованных образцов по отношению к МС от концентрации ионов Mg^{2+} в водной вытяжке из этих образцов

Литература

1. Methylene blue dimerization does not interfere in surface-area measurements of kaolinite and soils / M. J. Avena et al. // Clay and Clay Minerals. 2001. Vol. 49, no. 2. P. 168–173.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 479 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
4. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Выща школа, 1989. 144 с.
5. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В. П. Финевич и др. // Рос. хим. ж., 2007. Т. 51, № 4. С. 69–74.
6. Калинкин А. М. Механосорбция диоксида углерода силикатами и сложными оксидами: автореф. дис. … докт. хим. наук. Апатиты, 2009. 40 с.
7. Аморфизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов / А. Т. Беляевский и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 18. С. 41–49.

8. Крашенинников О. Н. Способ получения вермикулита с пониженной температурой вспучивания // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, no. 2. С. 344–346.
9. Бобров Б. С., Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б. Рентгенографические исследования изменений фазового состава вермикулита при нагревании // Вермикулит. М.: Стройиздат, 1965. С. 13–24.
10. Каталог минералов.ру: сайт. URL: http://www.catalogmineralov.ru/mineral.html (дата обращения: 02.03.2018).
11. Федосеева В. И., Миронова А. А. Влияние активации бентонита на его адсорбционные свойства // Вестник СВФУ. 2017. № 4 (60). С. 59–65.
12. Структурно-химические изменения нерудных минералов при измельчении и их влияние на вяжущие свойства / А. М. Калинкин и др. // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: мат-лы международ. науч. конф. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 90–93.
13. Внутских Ж. А. Взаимодействие политетрафторэтилена с оксидами и гидроксидами щелочноземельных металлов: автореф. дис. … канд. хим. наук. Пермь, 2000.

Сведения об авторах

Федосеева Валентина Ивановна
доктор химических наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия;
Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, г. Якутск, Россия
vifgoreva@gmail.com
Иванова Марианна Иннокентьевна
Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия
vifgoreva@gmail.com
Кременецкая Ирина Петровна
кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kremen@chemy.kolasc.net.ru

Fedoseeva Valentina Ivanovna
Dr. Sc. (Chemistry), M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia; P. I. Melnikov Permafrost Institute of the SB of the RAS, Yakutsk, Russia
vifgoreva@gmail.com
Ivanova Marianna Innokent'evna
M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia
vifgoreva@gmail.com
Kremenetskaya Irina Petrovna
PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
kremen@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.905-910
УДК 504.064.4 : 34

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА: НОВЫЙ ЭТАП И ИНСТРУМЕНТЫ

Г. Н. Харитонова, Л. В. Иванова

Институт экономических проблем им. Г. П. Лузина ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Аннотация

Показано, что реформа обращения с отходами затронула деятельность по размещению, учету и контролю, хранению и захоронению горнопромышленных отходов и не повлияла на их накопление, минимизацию и использование. Решение проблем уменьшения накопления и их использования остается прерогативой компаний и слабо стимулируется со стороны государства. Обосновываются предложения по переходу на новую систему обращения с горнопромышленными отходами, при которой государственные органы управления начнут осуществлять функции планирования и прогнозирования и применять программно-целевой метод.

***Ключевые слова*:**

государственное управление, горнопромышленные отходы, эффективность управления, функции и инструменты регулирования, минерально-сырьевые центры, Арктика.

STATE MANAGEMENT OF MINING PRODUCTION WASTES: THE NEW STAGE AND TOOLS

G. N. Kharitonova, L. V. Ivanova

G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The article shows that the reform of waste management affected the activities related to placement, registration and control, storage and disposal of mining wastes and did not affect their accumulation, minimization and use. Solving the problems of reducing accumulation and their use remains the prerogative of companies and is weakly stimulated by the state. Proposals for the transition to a new mining waste management system under which the state management bodies will start planning and forecasting, and applying the program-target method, are justified.

***Keywords*:**

state management, mining production wastes, management efficiency, functions and tools of regulation, mineral resource centres, the Arctic.

Государственное управление природопользованием является одним из самых сложных видов регулирования по нескольким причинам сразу. Во-первых, это новый вид относительно, например, управления государственными финансами. Во-вторых, объекты и субъекты управления сравнительно более многочисленны и разнообразны, к тому же объекты управления еще и подчиняются малоизученным наукой и малопонятным управленцам объективным законам природы.

Также государственному управлению природопользованием присущи несколько внутренних противоречий, которые снижают его эффективность. Прежде всего, следует указать на не изжившее себя противоречие, которое базируется на сложившейся структуре управляющей системы, при которой одно министерство отвечает и за использование природных ресурсов, и за их охрану. Особенно это ярко проявляется в управлении минерально-сырьевыми ресурсами. Сегодня одно министерство (Министерство природных ресурсов и экологии РФ) разрабатывает и реализует программы по развитию минерально-сырьевого комплекса страны и по воспроизводству минерального сырья и одновременно осуществляет контроль и надзор за рациональным использованием как добываемого сырья, так и отходов его добычи и первичной переработки с целью снижения негативного воздействия на природу. Противоречие заключается в том, что для обеспечения национальной безопасности государство заинтересовано в увеличении добычи стратегических видов минерального сырья, особенно дефицитных, а как собственник недр также в росте добычи его, прежде всего экспортно ориентированных видов, для получения бюджетных доходов.

Поэтому на всех уровнях государственного управления приоритетной признана политика, направленная на привлечение частных инвесторов для освоения новых месторождений, что ведет к росту горнопромышленных отходов. На практике зачастую федеральный регулятор выдает частной компании лицензию на разработку новых месторождений даже при отсутствии народнохозяйственной потребности в конкретном виде минерального сырья, пренебрегая негативными последствиями для окружающей среды региона. Одним из таких примеров является строительство ГОКа «Олений ручей» АО «Северо-Западная фосфорная компания» (СЗФК) в Мурманской области. Потребность в разработке месторождения возникла у компании «СЗФК», дочернего предприятия АО «Акрон», в результате неурегулирования спора на цену апатитового концентрата на внутреннем рынке с АО «Апатит», которое является монополистом по его добыче в стране, обеспечено сырьем на 80 лет вперед и имеет мощности для увеличения его переработки в несколько раз. В 2012 г., когда на АО «СЗФК» был получен первый апатитовый концентрат, Федеральная антимонопольная служба РФ ввела переходный период на рынке апатитового концентрата, что означало отсутствие либерализации цен на него, а для АО «Акрон» — потерю ожидаемой выгоды от вложения инвестиций в разработку месторождения Олений Ручей [1]. Между тем, на территории Мурманской области появился еще один глубокий карьер, два отвала горных пород и хвостохранилище [2]. Кроме того, были пересмотрены в сторону уменьшения границы планируемого Хибинского национального парка, а угроза негативного воздействия на его территорию теперь существует со стороны уже двух горно-химических предприятий.

Вопрос об отказе от применения открытого способа добычи полезных ископаемых, в результате использования которого и появляются многомиллиардные отвалы горных пород и глубокие карьеры, могли бы поставить жители горнопромышленного района, как это уже осуществляется в некоторых зарубежных странах [3].

Однако в настоящее время российское законодательство в сфере обращения с отходами и федеральный закон об экологической экспертизе не наделяют муниципалитеты такими полномочиями [4, 5]. «Проектная документация объектов, используемых для размещения и обезвреживания отходов I–V классов опасности, в том числе проектная документация на строительство, реконструкцию объектов, используемых для обезвреживания и размещения отходов I–V классов опасности, а также проект ликвидации горных выработок с использованием отходов производства черных металлов IV и V классов опасности» отнесены к объектам государственной экологической экспертизы [5]. Но полномочия органов исполнительной власти горнопромышленных регионов,

несмотря на то что они являются субъектами государственного управления, ограничены участием в экспертизе только объектов государственной экологической экспертизы регионального уровня [4]. К этим объектам относятся так называемые «участки недр местного значения», т. е. участки недр, содержащие общераспространенные полезные ископаемые [6]. В связи с тем что частные инвесторы сами заказывают оценку негативного воздействия на окружающую среду (ОВОС) от реализации инвестиционного проекта, а в действующей системе управления недропользованием их проекты находятся фактически в полной безопасности от мнения субъекта Федерации или местного сообщества, почти всегда предпочтение отдается открытому способу разработки месторождения.

По нашему мнению, отсутствие экосистемного подхода в практике государственного управления недропользованием, т. е. учета негативных последствий открытого способа добычи, менее затратного для инвестора, но более разрушительного для окружающей среды, является основной причиной накопления огромной массы горнопромышленных отходов и одним из изъянов государственного управления горнопромышленными отходами.

Следует также признать, что государственное стимулирование разработки так называемых техногенных месторождений остается второстепенной задачей регулирования как на федеральном, так и на региональном уровне. Процедура технико-экономического обоснования этих месторождений, необходимая для разработки инвестиционного проекта, до сих пор фактически аналогична той, которая применяется для новых месторождений и занимает в среднем 3 года. Она включает все стадии геологического изучения техногенного месторождения, разработку и экспертизу технологий. Нельзя отрицать необходимость геологических и горнопромышленных исследований техногенных месторождений, так как состав полезных ископаемых в них и другие их свойства подверглись изменениям за годы захоронения. Однако эта инициатива полностью перекладывается на потенциального частного инвестора, т. е. федеральный регулятор недропользования никак не стимулирует этот процесс. Практика использования горнодобывающими компаниями техногенных месторождений для рециклинга, т. е. процесса возвращения отходов в процессы техногенеза, очень мала. В частности, в Мурманской области единственным примером использования техногенного месторождения по инициативе крупной горнопромышленной компании является переработка техногенных отходов обогащения апатит-бадделеит-магнетитовых руд 1-го и 2-го поля хвостохранилища Ковдорского ГОКа [7].

В стратегической перспективе на процесс образования и накопления новых объемов горнопромышленных отходов повлияет реализация государственной программы РФ «Социально- экономическое развитие Арктической зоны РФ», утвержденной в августе 2017 г. и конкретно ее подпрограммы «Формирование опорных зон развития и обеспечение их функционирования, создание условий для ускоренного социально-экономического развития Арктической зоны РФ» [8]. Задачами подпрограммы являются повышение инвестиционной активности на территории Арктической зоны РФ (АЗ РФ) и обеспечение реализации проектов хозяйственного освоения арктических территорий, а также континентального шельфа РФ в Арктике.

Приоритетными проектами для большинства опорных зон развития АЗ РФ являются минерально-сырьевые центры, представляющие собой «совокупность разрабатываемых и планируемых к освоению месторождений и перспективных площадей, связанных общей существующей и планируемой инфраструктурой и имеющих единый пункт отгрузки добываемого сырья или продуктов его обогащения в федеральную или региональную транспортную систему (железнодорожный, трубопроводный и морской транспорт) для доставки потребителям» [8]. В двух предыдущих программах социально-экономического развития АЗ РФ на добычу и переработку полезных ископаемых приходилось почти 50 % всех проектов и 7 % — на геологоразведку и шельфовые проекты, т. е. почти две трети всех проектов напрямую связаны с разработкой минерально-сырьевой базы АЗ РФ. Поэтому начиная с 2016 г., когда у федерального правительства появилась идея новой территориальной организации Арктики в форме опорных зон, губернаторы арктических субъектов Федерации связывают перспективу развития своих регионов только с освоением месторождений полезных ископаемых.

В новой редакции проекта федерального закона «О развитии Арктической зоны РФ» (2017 г.) идея комплексного социально-экономического развития Арктики посредством формирования и обеспечения функционирования опорных зон развития не только превалирует, но и в нем детально регламентирована ее реализация [9]. В соответствии с проектом закона и неожиданно для органов власти субъектов Федерации им впервые на практике предоставляется право реализовать полномочие федерального закона «О недрах» по «участию в разработке и реализации государственных программ геологического изучения недр, развития и освоения минерально-сырьевой базы РФ», т. е. месторождений полезных ископаемых, находящихся в федеральной собственности.

Другими словами, высший исполнительный орган власти субъекта Федерации будет являться «заявителем» якорного проекта для включения его в опорную зону. Ознакомление с условиями формирования и предоставления заявки позволяет сделать вывод, что для субъекта Федерации эта миссия невыполнима. Прежде всего, устанавливаемая в проекте закона общая стоимость планируемого якорного проекта должна составлять грандиозную величину — не менее 100 млрд руб. Для неякорных проектов, т. е. для тех, от реализации которых, не зависят иные проекты, планируемые в опорной зоне, стоимость проекта не указывается, но заявка на включение их в опорную зону должна содержать тот же комплект документов, что и для якорных проектов. В обязательный комплект документов входят 14 видов: от обоснования целесообразности и эффективности создания опорной зоны для решения задач развития Арктической зоны и арктических субъектов РФ и

прогнозного анализа социально-экономических последствий создания опорной зоны до бизнес-плана каждого проекта и нотариально заверенных копий учредительных документов потенциальных участников опорной зоны. Кроме того, высший исполнительный орган государственной власти субъекта РФ должен найти потенциального участника опорной зоны и составить с ним «Соглашение о подготовке заявки о создании опорной зоны», в котором субъект Федерации должен указать порядок предоставления информации потенциальному участнику для целей оценки им своего участия в инвестиционном проекте, а также в нем должен быть определен порядок распределения расходов между сторонами по подготовке заявки [9]. При этом формы взаимодействия федерального органа управления недропользованием и органов исполнительной власти субъекта Федерации не определены, зато федеральные органы наделяются функциями экспертизы заявок на нескольких ее этапах.

Можно предположить, что если проект федерального закона «Об Арктической зоне» будет одобрен в существующем варианте или даже с небольшими отклонениями от него, например, будет снижена до реальной стоимость якорного проекта, то вероятность создания минерально-сырьевых центров в опорных зонах АЗ РФ все равно остается очень низкой на всем этапе реализации государственной программы развития Арктики, т. е. до 2025 г. Однако арктические субъекты Федерации, несомненно, будут пытаться обосновать заявки на включение в опорные зоны своих проектов, так как привлечение инвесторов остается одним из основных показателей эффективности деятельности высших должностных лиц региона. В связи с этим субъекты Федерации должны будут изыскать средства на финансирование научных исследований, необходимых для технико-экономического и экологического обоснования целесообразности освоения месторождений полезных ископаемых. Конечно, эта задача будет стоять и перед потенциальными участниками опорных зон, но, хочется подчеркнуть, что теперь не только перед ними.

В настоящее время горнопромышленные компании несут расходы на научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы или на покупку патентов, но часто эти расходы представляют собой просто уловку для создания положительного имиджа при получении лицензий на развитие минерально-сырьевой базы или на размещение отходов. Поэтому они не всегда достаточны для завершения научно-исследовательских работ или для внедрения их результатов в производство. Развитие АЗ РФ посредством формирования опорных зон можно рассматривать как предпосылку увеличения финансирования комплексных научных исследований в сфере недропользования, включая проблему использования горнопромышленных отходов, хотя бы за счет появления нового его источника — средств субъекта Федерации.

Нельзя не напомнить о высокой степени наступления важного события в государственном управлении природопользованием: о переходе промышленных компаний на принципы наилучших доступных технологий (НДТ). Этот переход, который состоится после 2022 г., будет иметь принудительный и обязательный характер, т. е. государственные органы управления природопользованием и охраной окружающей среды усиливают свое воздействие на компании и, в первую очередь, на экологически опасные или причисленные к I категории [10]. Для этих предприятий нормативы образования отходов и лимиты на их размещение будут действовать до дня получения комплексного экологического разрешения (КЭР), которое будет выдаваться на принципах НДТ с установлением для них технологических нормативов. Заявку на получение КЭР надо подать в срок с 1 января 2019 г. по 31 декабря 2022 г. Горизонтальные информационно-технические справочники НДТ «Утилизация и обезвреживание отходов» и «Горнодобывающая промышленность. Общие процессы и методы», предназначенные для выбора технологии и сравнения НДТ с применяемой на предприятии, были разработаны еще в 2016 г.; составление «вертикальных» (отраслевых) справочников по добыче и обогащению угля, золота, руд черных и цветных металлов по графику должно было завершиться в 2017 г.

Если применяемые ныне технологии добычи руды, ее первичной переработки и использования горнопромышленных отходов не соответствуют НДТ, то компании придется разработать программу модернизации. В связи с этим можно ожидать, что компании будут финансировать новые научные исследования, приобретать патенты и внедрять уже полученные результаты, многие из которых годами лежат «мертвым грузом». В частности, к ним можно отнести многочисленные исследования по использованию горнопромышленных отходов хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд, оленегорских месторождений железорудного сырья, ковдорского месторождения комплексных руд, сопчеозерского месторождения хромовых руд для доизвлечения ценных компонентов и применения в строительстве, которые выполнены учеными Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН [11].

Если рассмотренные внутренние противоречия в государственном управлении недропользованием разрешаются медленно или задача по их устранению вовсе не стоит на повестке дня у федерального регулятора, то уже сегодня с удовлетворением можно отметить, что самое известное политэкономическое противоречие между экономическим ростом и затратами на охрану окружающей среды опровергается практикой последних десятилетий развития экономики в разных странах мира. Другими словами, все больше появляется доказательств того, что обществу выгодно выделять различные ресурсы для охраны окружающей среды, в частности, на решение проблемы использования отходов производства и потребления.

В настоящее время активно осуществляется теоретическое обоснование производственной модели, в которой использование сырья уменьшается, а отходы сводятся к нулю, получившей название «циркулярная» или «круговая экономика». В странах Европейского союза уже создана финансовая платформа для ее развития на базе Европейского инвестиционного банка (European Investment Bank) и нескольких других, что позволило

только в 2016 г. привлечь в Европейскую программу инвестиций 164 млрд евро [12]. В нашей стране идеи «круговой экономики» также все больше овладевают как научной и экологической общественностью, так и органами государственного управления экономикой и сферой природопользования.

Реформа государственного управления обращением с отходами производства и потребления была запущена в 2014 г., что потребовало принятия трех федеральных законов, которые внесли в законы «Об отходах производства и потребления» и «Об охране окружающей среды» изменения, способствующие развитию всех видов деятельности по сокращению, повторному использованию и рециркуляции, осуществляемые в процессе производства, обращения и потребления, т. е. созданию «круговой» экономики [13–15]. Например, направления государственной политики в области обращения с отходами в новой редакции федерального закона «Об отходах производства и потребления», признанные приоритетными, и их последовательность: максимальное использование исходных сырья и материалов; предотвращение образования отходов; сокращение образования отходов и снижение класса опасности отходов в источниках их образования; обработка отходов; утилизация отходов; обезвреживание отходов — полностью соответствуют Директиве 2008/98/ЕС «Об отходах» [16].

Суть управленческих инноваций заключается в том, что органы государственного управления теперь будут выполнять функции планирования и прогнозирования, а не ограничиваться только функцией контроля и надзора за размещением отходов в окружающей среде и сбором платежей за него. Выполнение функции планирования означает установление нормативов накопления и утилизации отходов и использованных товаров, утверждение основ ценообразования на отходы, включая вторичное сырье, и территориальных схем обращения с отходами.

Также будет применяться программно-целевой метод в управлении отходами производства и потребления на федеральном и региональном уровнях, включая разработку инвестиционных программ. Это позволит возложить ответственность за достижение программных целей и показателей непосредственно на органы государственного управления отходами, а не распределять ее, как было прежде, среди многочисленных организационных подразделений государственных органов управления природопользованием.

Таким образом, можно констатировать значительный прогресс в совершенствовании функций, форм и инструментов в деятельности органов государственного управления по обращению с отходами производства и потребления. Однако эти изменения мало затронули проблему обращения с горнопромышленными отходами, так как основным предметом регулирования на современном этапе реформы государственного управления являются твердые коммунальные отходы и использованные товары.

Решение проблем образования и использования горнопромышленных отходов по-прежнему почти целиком возложено на компании, производящие эти отходы. Нововведения коснулись в основном системы надзора за размещением отходов и платы за него с целью стимулирования снижения объемов образования отходов и их утилизации. Согласно п. 7 ст. 16.3 федерального закона № 7–ФЗ плата за размещение отходов не взимается при размещении отходов на объектах размещения отходов ((полигон, шламохранилище, в том числе шламовый амбар, хвостохранилище, отвал горных пород и др.), которые не оказывают негативного воздействия на окружающую среду, и это может быть подтверждено данными мониторинга и при накоплении отходов в целях утилизации или обезвреживания в течение 11 месяцев со дня образования этих отходов. При размещении отходов V класса опасности добывающей промышленности посредством закладки искусственно созданных полостей в горных породах при рекультивации земель и почвенного покрова к ставкам платы за негативное воздействие применяется коэффициент 0; при размещении отходов производства и потребления, которые образовались в собственном производстве на объектах размещения отходов, принадлежащих юридическому лицу или индивидуальному предпринимателю, на праве собственности при размещении отходов IV, V классов опасности — коэффициент 0,3; при утилизации ранее размещенных отходов перерабатывающей и добывающей промышленности — коэффициент 0,5 [10]. Также предприятия будут поощрять, снижая плату за уменьшение объемов образования отходов посредством их захоронения в горных выработках и за строительство новых объектов их размещения за собственные средства.

Стимулирование комплексного использования минерального сырья, извлечения из него ценных компонентов и использования отходов в качестве вторичного сырья перенесено во времени на начало перехода экологически опасных предприятий на принципы НДТ, т. е. не будет применяться еще 5 лет.

По нашему мнению, в переходный период на принципы НДТ государственный регулятор может восстановить функции планирования и прогнозирования в обращении с горнопромышленными отходами, которые до сих пор являются прерогативой горнодобывающих компаний. Планы компаний по модернизации для получения комплексного экологического разрешения могут составить основу комплекса мероприятий государственных федеральной и региональных программ по управлению горнопромышленными отходами. Финансирование мероприятий этих программ должно быть дополнено за счет средств государственных бюджетов, прежде всего, по направлениям: информационное обеспечение и научные исследования по максимальному извлечению ценных компонентов из горнопромышленных отходов и использованию их в качестве вторичного сырья. Государственные органы управления уже сегодня могут решить проблему использования техногенных месторождений, которые находятся в собственности компаний, по аналогии с неиспользованными земельными участками. Многие меры государственного регулирования, уже включенные в новую систему обращения с твердыми коммунальными отходами и отслужившими свой срок товарами, можно применить и в отношении управления горнопромышленными отходами.

Литература

1. Либерализация рынка апатита откладывается на три года URL: http://faswalk.fas.gov.ru/fas-in-press/?curPos=18550.
2. Объекты размещения отходов (ОРО), внесенные в государственный реестр объектов размещения отходов. URL: http://eco-profi.info/index.php/groro/list/35-.
3. Филиппины объявили о запрете новых открытых горных работ. URL: https://bcs-express.ru/novosti-i-analitika/filippiny-obieiavili-o-zaprete-novykh-otkrytykh-gornykh-rabot.groro.html?filter123[0]=0JzRg9GA0LzQsNC90YHQutCw0Y8g0L7QsdC70LDRgdGC0Yw%3D&start=50
4. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89–ФЗ (ред. от 31.12.2017) «Об отходах производства и потребления» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2018). URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/.
5. Федеральный закон от 23 ноября 1995 г. № 174-ФЗ «Об экологической экспертизе» (с изменениями и дополнениями). URL:http://base.garant.ru/10108595/9d78f2e21a0e8d6e5a75ac4e4a939832/#ixzz54AJ2ZdIa.
6. Иванова Л. В. Роль общераспространенных полезных ископаемых в социально-экономическом развитии регионов: проблемы и перспективы // Бизнес. Наука. Образование: проблемы, перспективы, стратегии: матлы российской научно-практической конференции с международным участием. Вологда: Вологодский институт бизнеса, 2015. С. 56–61.
7. Экономическая эффективность утилизации отходов обогащения и подготовки резервной сырьевой базы предприятия / И. В. Мелик-Гайказов и др. // Труды Карельского научного центра РАН. 2012. № 6. С. 172–181.
8. Постановление Правительства РФ от 31 августа 2017 № 1064 «Государственная программа Российской Федерации “Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации”». URL: http://government.ru/programs/236/events/.
9. Проект федерального закона «О развитии Арктической зоны РФ». URL: http://docs.cntd.ru/document/555622319.
10. Федеральный закон № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды». URL: http://ipipip.ru/zakon-ob-ohrane-okrujayuschey-sredy/16.3/.
11. Отчет о научно-исследовательской работе «Подготовка информационной базы для привлечения инвестиций в реальный сектор экономики и разработки «Концепции промышленной политики Мурманской области на 2010–2014 годы». Договор № 04-05/125 от 09.12.2009 / испол.: О. В. Буч, Г. Н. Харитонова. Мурманск, 2009.
12. Никуличев Ю. В. Управление отходами. Опыт Европейского союза: аналит. обзор / РАН. ИНИОН. Центр науч. -информ. исслед. глоб. и регионал. пробл.; Отд. проб. европ. безопасности. М., 2017. 55 с.
13. Федеральный закон от 29 декабря 2014 г. № 458–ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон “Об отходах производства и потребления”». URL: http://docs.cntd.ru/document/420242990.
14. Федеральным законом от 29 декабря 2015 г. № 404–ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон “Об охране окружающей среды”». URL: http://docs.cntd.ru/document/420326695.
15. Федеральным законом от 31 декабря 2017 г. № 503–ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон “Об отходах производства и потребления”». URL: http://docs.cntd.ru/document/556185214.
16. Директива № 2008/98/ЕС Европейского парламента и Совета Европейского союза “Об отходах и отмене ряда Директив”. URL: http://narodirossii.ru/?p=15667.

Сведения об авторах

Харитонова Галина Николаевна
кандидат экономических наук, ведущий научный сотрудник, Институт экономических проблем им. Г. П. Лузина ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kharitonova@iep.kolasc.net.ru
Иванова Людмила Викторовна
кандидат экономических наук, старший научный сотрудник, Институт экономических проблем им. Г. П. Лузина ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
Ivanova@iep.kolasc.net.ru

Kharitonova Galina Nikolaevna
PhD (Economics), Leading Researcher, G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kharitonova@iep.kolasc.net.ru
Ivanova Ludmila Victorovna
PhD (Economics), Senior Researcher, G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
Ivanova@iep.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.911-913
УДК 621.039.736 : 666.9-13

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

О. Э. Шубабко, Д. Д. Владимирова, Г. Е. Овсянникова, Мин Хейн Хтет, М. А. Вартанян

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Аннотация

Выполнен сравнительный анализ различных матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Показаны области и перспективы применения керамики для их утилизации.

Ключевые слова:

иммобилизация радиоактивных отходов, керамические матрицы, остекловывание, бетонирование, битумирование.

ADVANTAGES OF USING CERAMIC MATRIXES FOR THE IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE

O. E. Shubabko, D. D. Vladimirova, G. E. Ovsyannikova, Min Hein Htet, M. A. Vartanyan

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

Various ways of immobilization of radioactive waste have been considered and analyzed. The areas and prospects of using ceramics for their utilization are shown.

Keywords:

immobilization of active waste, ceramic matrix, vitrification, concreting, bituminization.

Проблема иммобилизации отходов является одной из главных для атомной промышленности. Ядерная энергетика ведет к накоплению радиоактивных отходов (РАО), представляющих опасность для человека и окружающей среды.

Иммобилизация РАО является трудоемкой из-за высоких требований к матрицам для включения РАО и к технологическим процессам её осуществления. Матрицы, содержащие РАО, должны быть химически, термически и радиационно-стойкими, а процессы — надежными и не требующими непосредственного участия человека.

На сегодняшний день учеными разработано множество технологических приемов, дающих возможность проводить утилизацию отходов. В качестве основных можно выделить бетонирование, включение в полимерные матрицы, остекловывание и включение в керамические матрицы. В силу того что РАО различаются по физико-химическим свойствам и происхождению, они могут находиться в разных агрегатных состояниях и обладать различной активностью. Выбирая метод иммобилизации, необходимо учитывать все их особенности.

Включение РАО в цемент. В настоящее время этот метод наиболее распространен для отверждения и кондиционирования жидких низко- и средне- активных отходов (НСАО). Это технология получила большое распространение в связи с относительной простотой, доступностью исполнения и сырья для изготовления матриц. Готовый продукт характеризуется негорючестью, отсутствием пластичности. Применяют различные добавки. Для улучшения свойств цементного компаунда и часто при улучшении одного свойства снижаются остальные. Так, авторы [1] исследовали влияние полифункциональных комплексных добавок (ПФД) на технологию цементирования жидких радиоактивных отходов (ЖРО) — таблица.

Но наряду с достоинствами этот метод имеет и недостатки: подобная технология непригодна для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), так как вероятен радиолиз воды, который может привести к разрушению бетона. Также процент возможного включения РАО относительно невелик, его увеличение существенно снижает стабильность матрицы. Для ее повышения можно вводить различные добавки, но это только усложняет технологию и повышает затраты. Для данного метода характерны значительная выщелачиваемость радионуклидов и наличие большого количества воды в отвержденном продукте [2–4].

Включение РАО в полимерные матрицы на основе битума. Наиболее термопластичное связующее — битум. Его часто применяют в переработке ЖРО и НСАО благодаря наличию высоких гидролитических свойств, термопластичности, дающих возможность при нагревании включать РАО с получением устойчивого гомогенного продукта. Также битум является весьма распространенным, доступным и дешевым материалом. В среднем битум характеризуется выщелачиваемостью 10^{-4}–10^{-5} г/(см^2·сут) при включении 40–50 % обезвоженных солей [5].

Главным минусом такого метода является высокая пожароопасность получаемых компаундов, поскольку эти материалы устойчивы до температуры 350 °С. Битумные смолы могут являться пищей для микроорганизмов, что тоже может привести к разрушению и высвобождению радионуклидов [2, 6].

Результаты цементирования ЖРО [1]

Добавка			Сроки схватывания	Пенообразование	Прочность на сжатие, МПа/сут			Примечание
Пеногаситель	Ускоритель твердения	Бентонит			7	14	28	
Без добавок			> 10 сут	+	–	5,2	7,5	При испытании на морозостойкость разрушение после 5 циклов
+	–	–	> 5 сут	–	0,9	6,5	9,4	Более легкое перемешивание ЖРО и цемента. Снижение прочности
–	+	–	4–5 ч	+	13,9	19,1	22,8	Пенообразование, высокое выщелачивание
–	–	+	> 5 сут	+	5,3	13,9	21,7	Снижение трещинообразования, скорости выщелачивания, прочности
ПФД			3 ч	–	16,2	17,6	21,6	Комплексное улучшение свойств

Остекловывание РАО. Стекло в силу своего аморфного состояния дает возможность включать различные виды РАО. Данному материалу присущи высокая устойчивость к выщелачиванию, химическая и радиационная стойкость и механическая прочность, поэтому остекловывание является одним из проработанных методов иммобилизации. В зависимости от состава свойства стёкол могут в корне меняться, что дополнительно расширяет возможности применения данного метода [7]. Наибольшее применение для иммобилизации всех видов РАО нашли боросиликатные стекла. Основные их компоненты: SiO_2, B_2O_3 и Na_2O. Но, несмотря на их универсальность, они обладают низкой термической устойчивостью, что не позволяет включать более 20 мас. % ВАО [8].

Впрочем, стекла нельзя признать оптимальной матрицей для иммобилизации РАО, так как остекловывание имеет существенный технологических недостаток: температурно-временной режим варки и выработки компаундов зависит от их состава, также в зависимости от состава некоторые радиоактивные элементы плохо фиксируются в стеклах [7], в процессе радиоактивного распада выделяется тепло, водяной пар и излучение, из-за которых стекло может подвергаться кристаллизации с объемными изменениями.

Включение РАО в керамику. В целом наиболее надёжными материалами для иммобилизации РАО служат стекло и керамика. Но если задумываться об экологической безопасности, то керамические матрицы являются наиболее подходящими благодаря своей высокой химической устойчивости и термостабильности. Керамика на основе природных и искусственно синтезированных минеральных добавок позволяет включать в себя намного больший объем радиоактивных отходов, чем стекло [9, 10]. Керамические матрицы имеют механическую прочность, аналогичную бетону, но в отличие от него обладают высокой радиационной и химической устойчивостью [9, 11]. Включение РАО в керамику происходит двумя способами: смешением отходов с сырьевыми компонентами, из которых изготавливают керамическую матрицу, или же путем получения керамики с открытой высокой пористостью с последующей пропиткой ее раствором РАО [11–13].

Учеными из Кольского научного центра РАН и Санкт-Петербургского государственного университета [9] для очистки жидких РАО были успешно использованы слоистый титанат гидразина LHT–9, синтетический иванюкит и их композиция. Была получена прочная титанатная керамика, устойчивая к воздействию концентрированных кислот щелочей. При спекании продуктов сорбции потери сорбируемых катионов составили не более 8,5 %, (иванюкит : LHT–9 : CsSr) и 5,1 % (иванюкит : CsSr).

В работе [11] предлагается способ создания ультрапористой кварцевой керамики с последующей иммобилизацией фракций РЗЭ + ТУЭ и Zr из жидких радиоактивных отходов. Пропитку керамических образцов проводили методом погружения в насыщенный раствор с последующей сушкой и прокаливанием. Скорость выщелачивания радионуклидов из керамики очень мала и составляет не более $7{,}8 \cdot 10^{-7}$ г/см^2·сут, а степень включения ТУЭ, РЗЭ и Zr доходит до 87,2 мас. %.

Высокопористые ячеистые керамические материалы могут использоваться для улавливания различных газообразных радиоактивных отходов [14].

Таким образом, методика иммобилизации РАО в керамические матрицы является наиболее перспективной по сравнению с другими, так как керамические матрицы получаются более прочными, химически и радиационно-стабильными. Это позволяет обеспечивать эффективную защиту окружающей среды на сотни лет. Несомненно, затраты на включение РАО в керамику выше, чем на остекловывание, битумирование и цементирование, но эти затраты окупятся за счет значительного сокращения объемов РАО и благодаря более длительному жизненному циклу.

Литература

1. Варлаков А. П., Горбунова О. А., Баринов А. С. Модифицирующие комплексные добавки в технологиях цементирования радиоактивных отходов // Медицина труда и промышленная экология. 2006. № 2. С. 29–34.
2. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровней радиоактивности / Н. П. Лаверови др. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 3. С. 195–213.
3. Иммобилизация радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности / И. Б. Капустина и др. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2012. № 3. С. 86–92.
4. Муратов О. Э., Степанов И. К., Царева С. М. Методы переработки жидких радиоактивных отходов (Аналитический обзор) // Обезвреживание утилизация и переработка отходов. 2012. С. 30–43.
5. Обручников А. В., Тюпина Е. А. Обращение с радиоактивными отходами. М.: РХТУ, 2014. 186 с.
6. Гафарова В. В., Кулагина Т. А. Безопасные методы утилизации радиоактивных отходов // Журнал Сибирского федерального университета. Инженерия и технологии. 2016. № 9 (4). С. 585–597.
7. Ершов Б. Г., Минаев А. А., Попов И. Б. Сравнение физико-химических свойств матриц для иммобилизаци радиоактивных отходов и технологических процессов их получения // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 1. С. 13–22.
8. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровня активности / Н. П. Лаверов и др. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 3. С. 195–213.
9. Титанатная керамика на основе Cs–SrO обменных форм LHT-9 и иванюкит / Н. Ю. Яничева и др. // Сб. матер. науч. конф. «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов». Апатиты, 2016. С. 27–29.
10. Малинина Г. А. Строение и гидролитическая устойчивость самарий, гафний и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 117 с.
11. Борисов Г. Б., Борисова З. С., Волчок Ю. Ю. Синтез и исследование свойств ультрапористой кварцевой керамики как матрицы для иммобилизации фракции РЗЭ + ТУЭ и Zr из жидких радиоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 4. С. 3–11.
12. СВЧ-иммобилизация промышленных отходов радиохимических и химико-металлургических производств / А. В. Ляшенко и др. // Гетеромагнитная микроэлектроника. 2009. № 7. С. 83–90.
13. Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наноструктурированных керамик нового поколения / В. А. Авраменко и др. // Тр. VI Междунар. конф. «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ, 2016. С. 82–90.
14. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты для улавливания паров цезия / М. Д. Гаспарян и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7–8. С. 3–7.

Сведения об авторах

Шубабко Ольга Эдуардовна
студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Владимирова Дарья Дмитриевна
студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Овсянникова Галина Евгеньевна
студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Мин Хейн Хтет
студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
Вартанян Мария Александровна
кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Shubabko Olga Eduardovna
Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Vladimirova Daria Dmitrievna
Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Ovsyannikova Galina Evgenievna
Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Min Hein Htet
Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Vartanyan Maria Alexandrovna
PhD (Engineering), Associate Professor
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

АО «Кольская ГМК»

Акционерное общество «Кольская горно-металлургическая компания» (АО «Кольская ГМК») - дочернее предприятие ПАО «ГМК «Норильский никель» - ведущий производственный комплекс Мурманской области, созданный на базе старейших предприятий – комбинатов Североникель и Печенганикель, представляет собой единое горно-металлургическое производство по добыче сульфидных медно-никелевых руд и производству цветных металлов.

АО "Кольская ГМК" создано 16 ноября 1998 года на базе ОАО «Горно-металлургический комбинат «Печенганикель» и ОАО «Комбинат Североникель». Это старейшие предприятия Мурманской области, осуществляющие свою деятельность с 30-40-х годов прошлого столетия.

Подразделения Кольской горно-металлургической компании территориально удалены друг от друга. Они находятся в центре Кольского полуострова – в городе Мончегорск (комбинат Североникель, 135 километров к югу от Мурманска) и на самом северо-западе Мурманской области – в поселке Никель (187 километров к северо-западу от Мурманска) и городе Заполярный (комбинат Печенганикель, 160 километров к северо-западу от Мурманска). Комбинаты являются градообразующими для этих населенных пунктов.

Результаты работы Кольской ГМК в последние годы свидетельствуют о ее стабильном финансовом состоянии, а по основным показателям развития – уровню производства и управления, освоению инвестиций в капитальное строительство, вводу мощностей и освоению новых технологий – компания занимает лидирующие позиции в Мурманской области. Кольская ГМК является одним из основных налогоплательщиков.

Продукция, выпускаемая на предприятиях АО "Кольская ГМК" - это электролитный никель, медь и кобальт, карбонильные никелевые порошки, и концентраты драгоценных металлов. Ее высокое качество известно во всем мире и соответствует самым строгим требованиям и международным стандартам. Компания является единственным в России производителем электролитного кобальта и карбонильного никеля. В результате реализуемой программы реконфигурации рафинировочных мощностей ПАО «ГМК «Норильский никель» мончегорская площадка АО «Кольская ГМК» с 2016 года является самым крупным никелерафинировочным заводом в мире.

От деятельности компании зависит социально экономическое благополучие базовых территорий и региона в целом. Кольская ГМК является основным работодателем для жителей городов Заполярный, Мончегорск, поселка городского типа Никель, на территории которых находятся производственные мощности (градообразующие предприятия) компании. Каждый третий житель трудоспособного возраста здесь – работник компании.

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей») является одним из крупнейших многопрофильных материаловедческих центров страны и решает важнейшие задачи научно-технического развития основополагающих отраслей промышленности на основе разработок мирового уровня:

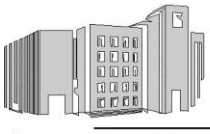
* Создание уникальных конструкционных материалов для судостроения, энергетики, машиностроения, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности:
  - высокопрочных хладостойких и коррозионно-стойких сталей;
  - титановых и алюминиевых сплавов;
  - полимерных композиционных материалов;
  - наноструктурированных материалов;
  - сварочных материалов.
* Разработка высокоэффективных технологий производства материалов, их обработки, сварки, методов и средств защиты от коррозии.
* Компьютерное прогнозирование работоспособности и долговечности материалов и изделий.

«НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» ведет широкомасштабные исследования и разработки, результаты которых будут определять научно-технический прогресс различных отраслей отечественной промышленности. Высокий уровень разработок создал предприятию репутацию мирового лидера, всегда находящегося на переднем крае решения самых важных государственных задач.

Сегодня НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» является:

* Ведущим материаловедческим центром по созданию материалов и технологий для специального кораблестроения, гражданского судостроения, объектов морской техники, в том числе для добычи углеводородов на полярном шельфе России.
* Головной материаловедческой организацией в области использования атомной энергии.
* Головной организацией по конструкционным наноматериалам в составе национальной нанотехнологической сети.

Предприятие имеет устойчивое положение на отечественном рынке наукоемкой продукции. При планировании и проведении научных исследований главный упор делается на создании ценности для потребителя (обеспечении потребительских свойств новых материалов, технологий и т.п.). Научные результаты и продукты, которые предприятие предлагает потребителям, соответствуют мировому уровню или превышают его.



НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, Россия, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49
Телефон (812) 274-37-96, Факс (812) 710-37-56, mail@crism.ru, www.crism-prometey.ru
ОКПО 07516250, ОГРН 1037843061376, ИНН 7815021340/ КПП 783450001

КФ АО «Апатит» образовано 13 ноября 1929 года на базе уникальных Хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд.

С 2001 года предприятие входит в группу компаний «ФосАгро».

Группа Хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд - в числе самых крупных и богатых месторождений мира, это основная база фосфорсодержащего сырья в России.

КФ АО «АПАТИТ» СЕГОДНЯ:

- КФ АО «Апатит» - крупнейшее в мире предприятие по производству высокосортного фосфатного сырья - апатитового концентрата, согласно данным Международной ассоциации производителей удобрений (IFA)
- Единственный в России производитель нефелинового концентрата.
- Запасы апатит-нефелиновых руд по эксплуатируемым месторождениям оцениваются примерно в 2 млрд. тонн (в соответствии с JORC), что может обеспечить выпуск фосфатного сырья на протяжении более 60 лет (исходя из текущего уровня добычи).
- КФ АО «Апатит» разрабатывает шесть месторождений: Кукисвумчоррское, Юкспорское, Апатитовый Цирк, Плато Расвумчорр, Коашвинское и Ньоркпахкское.
- Руда добывается тремя рудниками: Кировский, Расвумчоррский (подземная добыча) и Восточный (открытая добыча) с совокупными мощностями по добыче около 36 млн тонн руды в год.
- Руда обогащается на двух апатит-нефелиновых обогатительных фабриках - АНОФ-2 и АНОФ-3.
- Предприятие полностью обеспечивает «ФосАгро» апатитовым концентратом для производства фосфорсодержащих удобрений.
- Рудная база содержит значительные запасы оксида алюминия (Al_2O_3) и более 41% всех российских запасов редкоземельных элементов.
- Кировский рудник КФ АО «Апатит» входит в тройку крупнейших подземных рудников Европы.
- АНОФ-3 КФ АО «Апатит» - одна из крупнейших флотационных фабрик в мире.

«Русредмет»
- в будущее вместе!

РФ, г. Санкт-Петербург,
Красное Село,
ул. Восстановления, 15
Тел: +7 (812) 741-72-95
Факс: +7 (812) 741-21-55
сайт: http://rusredmet.ru/
E-mail: secretar@rusredmet.ru

РУСРЕДМЕТ – современный производственно–исследовательский комплекс, позволяющий решать большинство задач в области химических технологий:
-разработка химико-технологических процессов в области переработки различных видов сырья, включая техногенные отходы, с выделением целевых компонентов, в том числе редких и редкоземельных элементов;
-подготовка исходных данных для проектирования производств;

- разработка конструкторской документации на нестандартное оборудование, используемое в химической промышленности;
-изготовление целого ряда надежного, химико-технологического оборудования:
-емкостного, бакового (коническое, наклонное, прямое днище, в горизонтальном исполнении, с нагревом);
-экстракционного (промышленные, лабораторные, пилотные каскады);
-фильтровального (фильтровальные установки, нутч-фильтры);
- сорбционного (колонны ПИК, КДС);
- реакторного (емкости с мешалками, различные типы днищ, нагрев, шкафы управления);
- обрудования по газоочистке (скрубберы, абсорберы)
из различных типов сталей и полимерных материалов, в которых имеются процессы с использованием сильноагрессивных сред
(экстракционного, сорбционного, емкостного, бакового,фильтровального, оборудования по газоочистке и др.);
-выполнение проектных работ и технико-экономических расчетов и др.

Металлическое оборудование изготавливается из различных сортов нержавеющих сталей:
12Х18Н10Т; ЭИ448;
ЭИ 943; 10Х13Н17МДТ и других.
Оборудование из полимерных материалов изготавливается из напорных труб и плит из полипропилена европейских производителей (Австрия, Германия) с использованием только контактной тепловой сварки оплавлением, благодаря которой сварные узлы изделий приобретают надежные монолитные единицы.

Компания изготавливает как отдельные единицы различного оборудования, так и функциональные технологические узлы, комплектуемые вспомогательным оборудованием и приборами КИПиА (насосы, вентиляторы, датчики, запорная арматура ...).

АНАЛИТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР
SHIMADZU
Excellence in Science

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОМПАНИИ АНАЛИТ

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Комплексные решения для определения элементного состава проб различной природы в широком диапазоне концентраций (от сотых долей ppt (нг/л) до 100%): рентгенофлуоресцентные спектрометры, атомно-абсорбционные спектрофотометры, ICP-спектрометры, ICP-MS спектрометры и все вспомогательное оборудование, необходимое для подготовки проб и реагентов (включая собственные разработки — мобильное «Чистое Рабочее Место» и др.), позволяющее существенно улучшить воспроизводимость и правильность результатов анализа.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ

Рентгеновские дифрактометры для качественного и количественного рентгенофазового анализа, определения степени кристалличности, анализа напряжений, остаточного аустенита и решения многих других задач.

Лазерные анализаторы размеров частиц и ситовые анализаторы для определения гранулометрического состава и изучения процессов агломерации/дезагломерации.

ИК-Фурье и Раман-люминесцентные спектрометры и микроскопы для качественного и количественного молекулярного анализа проб различной природы и идентификации соединений.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Испытательное оборудование для статических и усталостных испытаний, определения деформационных характеристик функциональных материалов, включая пределы прочности при разрыве, изгибе, определения твердости и микротвердости, проведения климатических испытаний.

ОБУЧЕНИЕ, МЕТОДИЧЕСКАЯ И СЕРВИСНАЯ ПОДДЕРЖКА ОТ КОМПАНИИ АНАЛИТ

Осуществление полного сервисного и методического сопровождения любого уровня сложности, включая установку, гарантийное и постгарантийное обслуживание, тренинг персонала.

Проведение многоуровневого обучения персонала лабораторий, на базе собственной аккредитованной лаборатории, с выдачей удостоверения о повышении квалификации, организация обучающих курсов, семинаров и мастер-классов.

199106, Санкт-Петербург
26-я линия В.О., д.15, корп.2, лит. А, офис 9.06
Тел./факс: (812) 325-55-02, 325-40-08
info@analit-spb.ru

Офис в Москве: (495) 640-76-31
Офис в Уфе: (347) 233-88-31
Офис в Н.Новгороде: (831) 228-46-85 (87)
Офис в Казани: (843) 519-46-17

РИО
КНЦ