

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ



ТОМ 50

№ 6

2024



НАУКА

— 1727 —

Содержание

Керамика «Идеал»: алмаз-карбидокремниевый композит для легкой керамической защиты <i>Шевченко В. Я., Балабанов С. В., Перевислов С. Н., Сычев М. М., Чекуряев А. Г.</i>	487
Изучение физико-химических и спектрально-люминесцентных характеристик материалов на основе кварцевого стекла и иттрий-алюминиевого граната, активированного церием <i>Здравков А. В., Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Добродей А. О., Химич Н. Н.</i>	495
Вязкоупругость расплавов $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) <i>Хохряков А. А., Самойлова М. А., Рябов В. В.</i>	510
Структура и свойства боросиликатных стекол, содержащих оксиды цезия и/или стронция <i>Карпович Н. Ф., Алой А. С., Сластихина П. В., Кольцова Т. И., Орлова В. А., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г.</i>	522
Термическое расширение оксоборогерманата $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ <i>Сукачев Н. В., Шаблинский А. П., Кржижановская М. Г., Бубнова Р. С.</i>	535
Прекурсоры оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{Ln}_x\text{O}_y$, полученные с использованием электрогенерированных реагентов <i>Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Кашфразьева Л. И.</i>	543
Влияние армирующих наполнителей на механические характеристики термоэластопластов, разработанных для 3D-печати <i>Тимошенко М. В., Лисянская М. В., Сычев М. М., Бритов В. П.</i>	555
Биоцидные свойства сверхгидрофобного покрытия на основе ксерогеля из углеродных нанотрубок <i>Капустин С. Н., Цыкарева Ю. В., Воицков В. И., Власов Д. Ю., Зеленская М. С.</i>	571

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Инновационные органосиликатные покрытия для атомной
энергетики

*Красильникова Л. Н., Смешко А. В., Кочина Т. А.,
Епимахов В. Н., Шилова О. А.*

584

УДК 548,546

**КЕРАМИКА «ИДЕАЛ»: АЛМАЗ-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЙ КОМПОЗИТ
ДЛЯ ЛЕГКОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ**

© 2024 г. Шевченко В. Я.¹, Балабанов С. В.^{1, *}, Перевислов С. Н.¹,
Сычев М. М.^{1, 2}, Чекуряев А. Г.²

¹НИИЦ “Курчатовский институт”, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

*e-mail: sergeybalabanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 23.07.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

В работе исследованы защитные свойства двуслойных защитных панелей на основе алмаз-карбид кремниевого керамического материала «Идеал» в сравнении с панелью, включающей корундовые плитки. Впервые проведена оценка фракционного состава осколков, сформировавшихся после динамического испытания панелей, определена суммарная поверхностная энергия образовавшихся мелких осколков. Показано, что керамика «Идеал» близка по свойствам к идеально хрупкому материалу, вследствие чего она обеспечивает эффективное рассеяние кинетической энергии и разрушение индентора. Установлено, что при хрупком разрушении керамики «Идеал» наблюдается образование транскристаллитных трещин, что доказывает высокую прочность межфазных связей в материале.

Ключевые слова: осколки, керамика, защита, керамика «Идеал», композит алмаз-карбид кремния

DOI: 10.31857/S0132665124060019, **EDN:** DXAWKW

ВВЕДЕНИЕ

Прочность хрупких керамических материалов во многом определяется параметрами их структуры, в частности наличием пор, размерами и формой частиц твердой фазы, фазовым составом, микротрещинами и т.д.

В любом хрупком материале при разрушении возникают новые поверхности с разделением тела на части за счет перераспределения напряжений.

Предложенная в 1981 г. академиком В.Я. Шевченко отечественная комбинированная броня «двухслойка» (рис. 1), состоящая из керамической хрупкой преграды и пластичной подложки, эффективно поглощает энергию проникающего тела. При этом диссипация кинетической энергии индентора происходит комплексно, преобразуясь в различные виды энергии.

При проникновении индентора в хрупкое, аморфное или кристаллическое твердое образуется полный или частичный конус деформации – конус Герца [1].

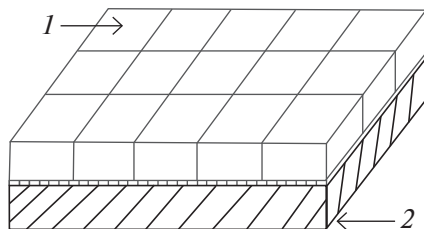


Рис. 1. Двухслойная керамическая защита:
1 — керамические плитки, 2 — подложка.

Общая картина разрушения двухслойной бронепреграды является весьма сложной и включает несколько процессов [2, 3]. В частности, происходит хрупкое разрушение керамики, разрушение индентора, упругая и пластическая деформация подложки, также энергия затрачивается на кинетическую энергию осколков и распространение волн.

Энергетический баланс процесса можно записать следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{к}} + E_{\text{и}} + E_{\text{п}} + E_{\text{о}} + E_{\text{в}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{к}}$ — разрушение керамики (хрупкое), $E_{\text{и}}$ — разрушение индентора, $E_{\text{п}}$ — упругая и пластическая деформация подложки, $E_{\text{о}}$ — кинетическая энергия осколков, $E_{\text{в}}$ — распространение волн, $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия индентора, определяемая по формуле

$$E_{\text{кин}} = \frac{mV^2}{2}. \quad (2)$$

Для эффективной защиты в современных двухслойных панелях используют керамические материалы, поскольку именно они определяют эффективность работы изделия в целом.

Рассмотрим составляющую $E_{\text{к}}$ в формуле (1) — энергию хрупкого разрушения керамики. А. Гриффитс заложил основы механики хрупкого разрушения, добавив к теории упругости еще одну постоянную — поверхностную энергию. При разрушении материал поглощает определенное количество механической энергии, поэтому, сравнивая различные виды воздействия, целесообразно определить поглощенную материалом энергию, а процесс разрушения характеризовать эффективной поверхностной энергией [4].

Удельная поверхностная энергия W_p равна изменению свободной энергии рассматриваемого тела. Суммарное изменение свободной энергии H_p при образовании новой поверхности S (суммарная поверхностная энергия) определяется поверхностным интегралом [5]

$$H_p = \int_S W_p dS. \quad (3)$$

Площадь поверхности разрушения вычисляется с учетом фракционного состава раздробленного материала. Определение величины вновь образованной поверхности производился исходя из допущения, что осколки имеют форму шара.

Суммарная поверхность осколков после дробления образца определяется по выражению

$$S = \sum_{i=1}^n k_i \pi d_i^2, \quad (4)$$

где k_i — количество осколков данной фракции, d_i — эквивалентный диаметр осколков i -той фракции.

(a)



(б)



Рис. 2. Фотографии панелей на основе керамики после воздействия индентора: *a* — корунд, *б* — керамика «Идеал».

При разрушении хрупких материалов энергия тратится не только на образование новых поверхностей, но и на упругую деформацию измельчаемого тела. Вся работа дробления E_k складывается из работы A_y , затрагиваемой на деформирование дробимого тела, и работы A_s , расходуемой на образование новой поверхности.

Согласно формуле дробления академика П.А. Ребиндера [6],

$$E_k = A_y + H_p, \quad (5)$$

где A_y — предельная энергия упругой деформации, H_p — предельная энергия упругой деформации и энергии образованной поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

«Идеал» — новый тип реакционно-спеченного композиционного материала, который получен реакционным спеканием путем заполнения пор заготовки из алмазных частиц расплавом жидкого кремния до получения беспористой композитной структуры. Благодаря практически полному отсутствию пор и прочной межфазной связи композит «Идеал» обладает высокими физико-механическими характеристиками [7–9]. В таком материале формируются структуры с геометрией трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ). Известно, что формирование ТППМЭ на микро- и макроуровнях позволяет достигать высоких механических свойств [10, 11]. Математические основы формирования регулярных структур с геометрией ТППМЭ описаны С. Хайдом в работе [12].

Испытания динамических свойств двухслойных керамических панелей из керамики «Идеал» и корунда осуществляли в соответствии с ГОСТ 34286-2017.

За счет дробления керамики при динамическом воздействии индентора происходит диссипация энергии ударной волны до минимального значения. Керамика дробится, формируя конус Герца (рис. 2).

На основе проведенных испытаний установлены следующие закономерности. При попадании индентора в керамику количество осколков и размер конуса

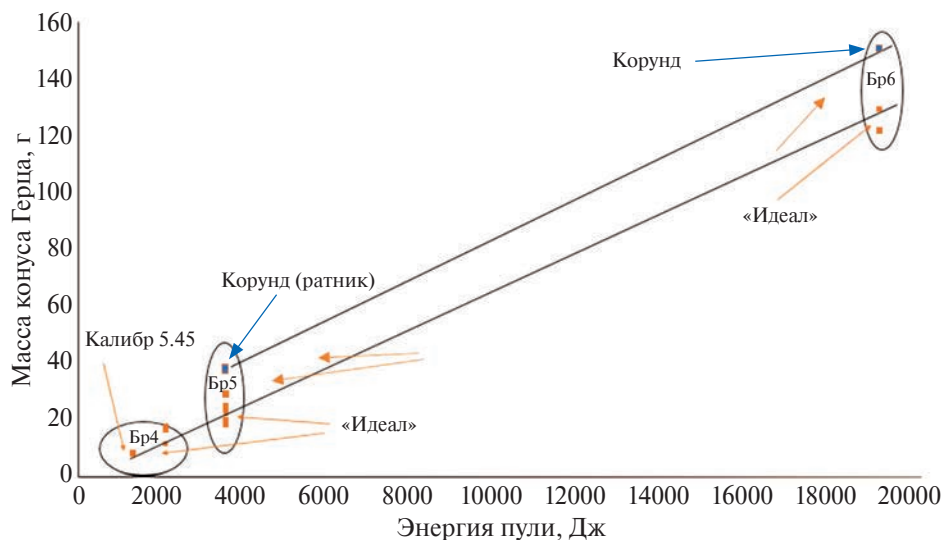


Рис. 3. Зависимость массы сформировавшегося конуса Герца от энергии индентора. Синие точки относятся к панелям на основе корунда, оранжевые — к панелям на основе керамики «Идеал».

Герца зависят от энергии индентора и толщины керамики (см. рис. 3, 4). Конус Герца формируется из образовавшихся после вылета осколков остатков керамических плиток бронепанели.

Из данных рис. 3 следует, что масса сформировавшегося конуса Герца прямо пропорциональна кинетической энергии индентора, которая определяется массой и скоростью индентора по формуле (2). Масса конуса для керамических пластин из «Идеала» меньше, чем для корундовых пластин, при одинаковой энергии индентора, что говорит о большей энергоемкости этого материала по сравнению с корундом.

Параметры конуса Герца (размер основания конуса, объем и масса) зависят от толщины керамической пластины, это связано с количеством выбиваемого индентором материала (см. рис. 4).

Для оценки распределения по размерам образующихся осколков были испытаны панели по классу Бр6 индентором диаметром 12.7 мм. После проведенных испытаний собирали мелкую фракцию разрушенной керамики. Керамику разделяли на 5 фракций просевом через систему сит с размерами отверстий 5, 1, 0.63, 0.25, 0.125 мм. За диаметр частиц каждой из фракций принимали среднюю величину диаметра отверстий верхнего сита и сита, на котором данная фракция задерживалась. Массу каждой фракции взвешивали на аналитических весах.

Для расчета площади поверхности всех образовавшихся мелких осколков использовали формулу (4).

Расчет поверхностной энергии образовавшихся мелких осколков при разрушении керамики производили по формуле (3). Для расчета поверхностной энергии использовали литературные данные по значениям удельной поверхностной энергии [13, 14]. Свойства испытанных панелей представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что условия проведения эксперимента не позволяют собрать абсолютно все осколки, поэтому точно оценить энергию, затраченную

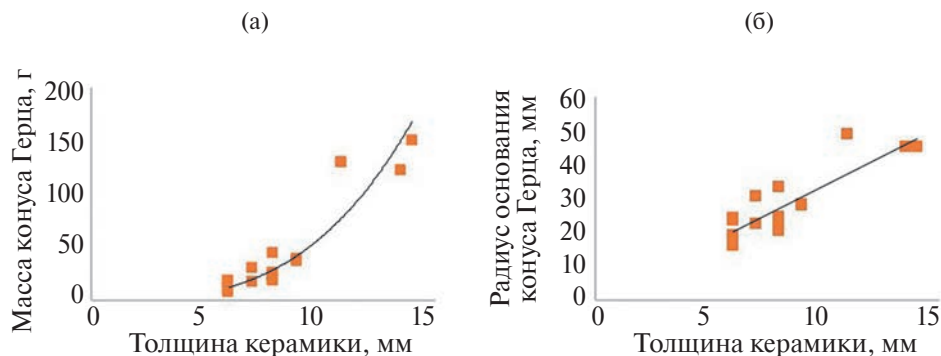


Рис. 4. *а* – Зависимость массы конуса Герца от толщины керамики; *б* – зависимость радиуса основания конуса Герца от толщины керамики.

Таблица 1. Свойства испытанных двухслойных бронепанелей

Характеристики	Al ₂ O ₃	Идеал	Идеал
Плотность керамики ρ , г/см ³	3.9	3.35	3.35
Размер керамической плитки, мм	65 × 65 × 14	65 × 65 × 13.5	65 × 65 × 11
Материал подложки	Арамидная ткань (Тварон)	Арамидная ткань (Тварон)	Сплав АМг6
Связующее	Клей (0.1 мм)	Клей (0.1 мм)	Клей (0.1 мм)
Упаковка	Запакован в пакет из арамидной ткани (Тварон)	Запакован в пакет из арамидной ткани (Тварон)	Запакован в пакет из арамидной ткани (Тварон)

на образование новых поверхностей достаточно сложно. Однако результаты эксперимента позволяют оценить разницу в баллистических свойствах исследуемых материалов. Суммарная поверхностная энергия мелких осколков различных фракций фракциям представлена на рис. 5. Наибольший вклад в формирование новой поверхности вносят наиболее мелкие осколки, а их количество максимально.

В табл. 2 представлены характеристики образовавшихся мелких осколков в результате разрушения керамической бронепанели. Энергия, потраченная на упругую деформацию материала, рассчитана по формуле (3).

Керамика «Идеал» обладает уникальными механическими характеристиками, в частности, имеет экстремально низкий коэффициент Пуассона $\mu = 0.008$, поэтому можно утверждать, что данная керамика по свойствам приближается к идеально хрупкому материалу [7]. Благодаря этому керамика «Идеал» обеспечивает более эффективное поглощение кинетической энергии индентора. При этом уровень сдвиговых и растягивающих напряжений в соседних с взаимодействующей с индентором керамических плитках не превышает предела прочности керамики и не приводит к их разрушению. Таким образом, процессы рассеяния кинетической энергии индентора в керамике «Идеал» смещаются в упругую область, что обеспечивает повышение «живучести» защиты на ее основе.

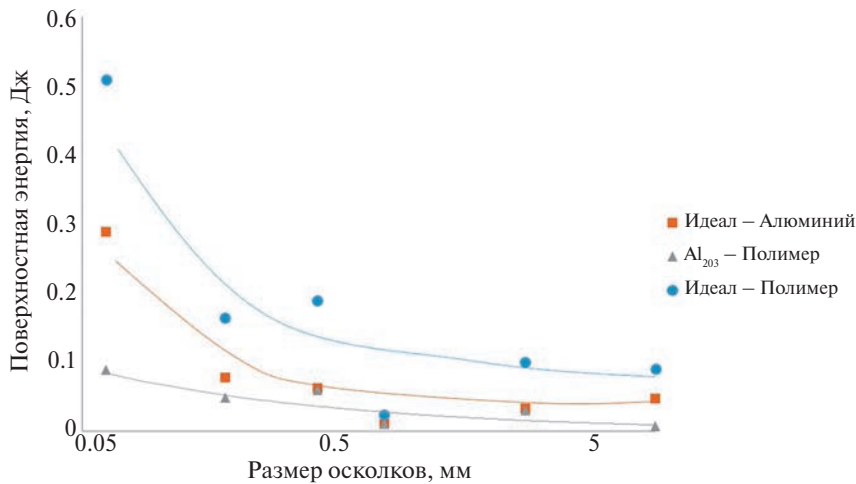


Рис. 5. Поверхностная энергия осколков.

Таблица 2. Характеристики мелких осколков, образованных при испытании

Характеристики	Корунд (арамид- ная ткань)	Идеал (арамид- ная ткань)	Идеал (АМг6)
Масса осколков m , г	40.0	128.1	60.6
Объем осколков V , см ³	10.0	38.3	18.1
Площадь поверхности осколков S , см ²	690	1860	900
Удельная поверхностная энергия W_p , Дж/м ²	3.86	5.79	5.79
Суммарная поверхностная энергия осколков N_p , Дж	0.25	1.1	0.52
Энергия потраченная на упругую деформацию материала, Дж	30.2	85.3	40.3

При сопоставимой толщине плиток количество и суммарная поверхностная энергия образовавшихся мелких осколков больше у керамики «Идеал». Глубина проникновения индентора меньше, фрагменты ударника после разрушения также меньше, т.е. большое количество энергии проникающего тела тратится на разрушение индентора. При разрушении керамики «Идеал» наблюдается транс-кристаллитное разрушение, т.е. адгезия на границе раздела алмаз – карбид кремния достаточно высокая (рис. 6).

Следует указать также на существенно меньшую поверхностную плотность панели, включающей плитки из керамики «Идеал».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование высокоэффективной композитной керамики и энергоемкой подложки позволяет увеличить поглощение энергии на хрупкое разрушение и упругую деформацию керамического материала более чем в 2 раза.

Керамика «Идеал» (композит алмаз-карбид кремния) дробится в месте контакта с индентором, благодаря чему поглощается большое количество кинетической энергии индентора. Она обладает уникальными механическими характеристиками (имеет экстремально низкий коэффициент Пуассона $\mu = 0.008$), поэтому можно утверждать, что по свойствам она приближается к идеально хрупкому материалу. Все перечисленные преимущества керамики «Идеал» позволяют получить низкую поверхностную плотность панелей, включающей плитки из этой керамики

Следовательно, керамика «Идеал» — наиболее эффективный и перспективный материал для защиты от динамических нагрузений.

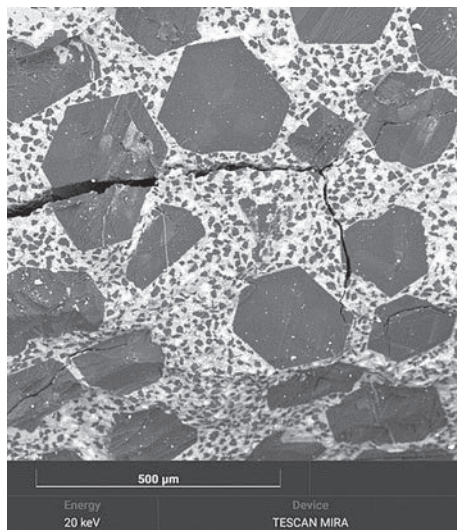


Рис. 6. Транскристаллитное разрушение керамики «Идеал».

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Изготовление плиток из материала «Идеал» выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Перевислов С.Н., Сильников М.В. О критериях выбора материалов преград механическому динамическому нагружению // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 365–375.
2. Shevchenko V.Ya., Dolgin A.S., Sychov M.M., Makogon A.I., Perevislov S.N. Ideal: A promising diamond-silicon carbide composite for enhanced ceramic armor // Ceramics International. 2024. V. 50. Is. 3. Pt. A. P. 4264–4273.
3. Brandon D.G. Armor // Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials / Ed. by R.J. Brook. Oxford: Pergamon, 1991. P. 22–25.
4. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
5. Фроленкова Л.Ю., Шоркин В.С. Метод вычисления поверхностной энергии и энергии адгезии упругих тел // Вестник ПНИПУ. Механика. 2013. № 1. С. 235–259.
6. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур: Сборник статей / Отв. ред. акад. П.А. Ребиндер. М.: Наука, 1966. 400 с.
7. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Беляков А.Н., Перевислов С.Н. Определение механических характеристик керамики «идеал» (композита алмаз–карбид кремния) // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 6. С. 573–579.

8. Сильников М.В., Шевченко В.Я., Михайлин А.И. Композитные органокерамические панели для защиты от пуль калибра 7.62 мм и 5.45 мм с термоупрочненным сердечником на основе керамики алмаз-карбид кремния с регулируемой взаимосвязанной структурой // Известия Российской Академии ракетных и артиллерийских наук. 2021. № 3 (118). С. 107–113.
9. Shevchenko V.Ya., Oryshchenko A.S., Perevislov S.N., Silnikov M.V. About the criteria for the choice of materials to protect against the mechanical dynamic loading // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 4. P. 281–288.
10. Shevchenko V.Ya., Perevislov S.N., Ugolkov V.L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 3. P. 197–208.
11. Shevchenko V.Ya., Balabanov S.V., Sychov M.M., Karimova L.M. Prediction of Cellular Structure Mechanical Properties with the Geometry of Triply Periodic Minimal Surfaces (TPMS) // ACS Omega. 2023. V. 8. № 30. P. 26895–26905.
12. Fogden A., Hyde S. Parametrization of triply periodic minimal surfaces. I. Mathematical basis of the construction algorithm for the regular class // Acta Cryst. A. 1992. V. 48. P. 442–451.
13. Nagornov Y.S. Thermodynamics of silicon carbide nucleation during the carbonization of nanoporous silicon // Technical Physics. 2015. V. 60. № 5. P. 700–709.
14. Magomedov M.N. On self-diffusion and surface energy under compression of diamond, silicon, and germanium // Technical Physics. 2013. V. 58. № 12. P. 1789–1799.

УДК 546.2+546.6

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА
И ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ**

© 2024 г. Здравков А. В.^{1,*}, Подденежный Е. Н.², Бойко А. А.²,
Добродей А. О.², Химич Н. Н.³

¹НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова, 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
246746, Беларусь, Гомель, пр. Октября, 48

³Военно-Медицинская академия им. С.М. Кирова, 194044, Россия, Санкт-Петербург,
ул. Академика Лебедева, 6

*e-mail: a.v.zdravkov@gmail.com

Поступила в редакцию 3.07.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны составы и методика изготовления композиционных материалов для удаленных фотолюминесцентных преобразователей светодиодного излучения на основе кварцевого стекла и ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия ($Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$). Оптимизированы условия синтеза граната методом термохимических реакций (горения) азотнокислых солей в лимонной кислоте и получены агломерированные порошки с размерами первичных частиц 0.8–12.3 мкм для реакции с недостатком кислоты и в пределах от 49 до 207 нм для синтеза в условиях избытка лимонной кислоты. Изучены физико-химические, структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошкообразных образцов и композитов «кварцевое стекло – легкоплавкое стекло – люминофор», сформированных при пониженных температурах спекания (650–700 °С). Показано, что при подсветке композиционной пластины синим светодиодом ($\lambda_{\max} = 455$ нм) визуально фиксируется пятно белого света, формируемое из комбинации рассеянного синего излучения и желтого, возбуждаемого в частицах $YAG : Ce^{3+}$ ($\lambda_{\max} = 560$ нм).

Ключевые слова: композиты, кварцевое стекло, люминесценция, микропорошки, иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием, фотолюминесцентный преобразователь

DOI: 10.31857/S0132665124060028, **EDN:** DWTPXM

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время при разработке новых классов осветительных приборов на основе полупроводниковых структур появилось новое направление – создание люминесцентных удаленных преобразователей излучения мощных

синих светодиодов в белый свет, со спектром, близким к солнечному (remote converter) [1–5].

Активной частью таких фотопреобразователей являются высокоплотные керамические или стеклокристаллических материалы, чаще всего формируемые на основе ультрадисперсных люминесцентных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG : Ce) [6–8].

К недостаткам, препятствующим широкому применению керамических преобразователей, относятся малые размеры (диаметр – 5–20 мм, толщина – от 0.5 до 2 мм) и высокая себестоимость изделий вследствие сложной технологии их изготовления (для спекания до состояния прозрачной или светорассеивающей керамики требуются температуры выше 1600 °С, вакуумные или водородные печи, длительное время спекания и отжига) [9, 10].

Недавно появилась информация о возможности изготовления и применения в качестве преобразователей излучения люминофорной стеклокерамики (ситаллов) [11, 12]. Заготовка такой стеклокерамики представляет собой изделие из базового тугоплавкого стекла, в состав которого входят компоненты будущего кристалла граната и легирующего компонента, а также оксиды – стеклообразователи. Технология получения люминофорной стеклокерамики включает в себя следующие этапы: плавление ингредиентов и гомогенизация стекломассы при температурах выше 1500 °С в платиновом или иридиевом тигле; охлаждение по заданной программе; ситаллизацию (керамизацию) – процесс самопроизвольного зарождения в объеме стекломассы микро- или нанокристаллов YAG : Ce при определенной, точно заданной температуре; отжиг стеклокерамики при более низких температурах. Процесс формирования люминофорной стеклокерамики относится к процессам самоуправляемого синтеза кристаллической фазы в аморфной среде при высоких температурах, поэтому является сложным, малоизученным и плохо воспроизводимым, отличается высокой себестоимостью.

Известны работы, посвященные формированию люминофорных композитов, состоящих из микропорошков люминофора, в основном YAG : Ce^{3+} , распределенных в матрице из легкоплавкого стекла (технология Phosphor in Glass – PiG) [13, 14]. Такие композиты формируются путем смешивания порошка люминофора с порошком заранее сваренного стекла с высоким показателем преломления ($n \geq 1.7$ –1.75), плавления смеси при температурах 700–780 °С и последующего закаливания в воде [14]. Достоинством такого варианта получения люминофорного композита является простота его изготовления; недостатками – неоднородное распределения частиц люминофора в матрице стекла, необходимость использования платиновых тиглей, низкая химическая и механическая прочность стеклозаготовок, плохая воспроизводимость характеристик за счет неравномерного оседания частиц люминофора в расплаве стекла при термообработке. Кроме того, свинецсодержащие низкоплавкие стекла неприемлемы с экологической точки зрения при изготовлении, обработке, эксплуатации и утилизации [15].

В данной статье предлагается еще один вариант создания люминофорного преобразователя на основе спеченного композиционного материала, состоящего из матрицы стеклянных зерен, между которыми распределены частицы люминесцентного материала и связующего в виде легкоплавкого стекла. Такие композиты могут формироваться методами горячего прессования, а в качестве основы могут быть использованы прозрачные тугоплавкие стекла.

Цель работы — разработка состава и методики изготовления композиционных материалов для удаленных преобразователей светодиодного излучения на основе кварцевого стекла и ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, синтезируемых методом термохимических реакций (горения).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В развитие процесса получения ультрадисперсных порошков YAG : Ce методом горения, описанных нами ранее [16, 17], был разработан вариант термохимического синтеза с использованием в качестве горючего лимонной кислоты при варьировании соотношения «нитраты — кислота». Исходными ингредиентами для синтеза YAG : Ce были выбраны: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а», ТУ 6-09-4676; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, «ч.д.а», ГОСТ 3757-75; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а», ТУ 6-09-4081-84; лимонная кислота (ГОСТ 2081-2010). Соотношение кислота—нитраты использовали в двух вариантах — 1 : 1 и 1 : 2.

Количество легирующей добавки — нитрата церия — рассчитывалось с точки зрения оптимальной концентрации примеси Ce^{3+} , в составе структуры YAG для получения люминесцентного излучения с наиболее высоким квантовым выходом и составляет около 6.0 ат. % [18].

Порошок молотого кварцевого стекла (усредненные размеры частиц от 10 до 400 мкм), который использовался в качестве прозрачной матрицы, предварительно подвергали отмывке и протравливанию в ультразвуковой ванне УЗУ-025 (ТУ 1-720-0009-85) на частоте 50 Гц, (мощность УЗ — 250 Вт), в водном 10%-ном растворе NH_4HF_2 в течение 30 мин. После отмывки порошка его прозрачность увеличивается, удаляется пыль и дефекты с поверхности зерен, также увеличивается преломляющая и отражающая способность.

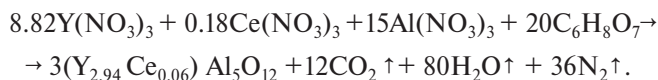
ИК-спектры диффузного отражения полученных порошков в интервале 4000–400 cm^{-1} регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение образцов : KBr = 1 : 9). Фазовый состав изучали с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в излучении медного анода с никелевым фильтром.

Термическое поведение гелеобразных прекурсоров, полученных после смешивания и завершения процесса гелеобразования в системе «нитраты — лимонная кислота», изучали при нагреве в условиях атмосферного воздуха с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона при температуре жидкого азота. Размер частиц оценивали по формуле $d = 6/(\rho \cdot S_{уд})$ [19], где ρ — плотность YAG : Ce (4.56 г/см³). Для изучения морфологии и распределения агломератов по размерам использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) MIRA-3 TESCAN (Чехия). Спектры люминесценции полученных порошков и стеклокристаллических образцов регистрировали на автоматизированном спектрофлуориметре RF-5301 SHIMADZU (Япония) с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез микропорошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия

Последовательность процесса синтеза иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия путем термохимических реакций, заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, лимонной кислоты, добавлении дистиллированной воды, перемешивании ингредиентов до состояния однородного раствора. Далее раствор выливали в выпарительную фарфоровую чашу и помещали в сушильный шкаф при температуре $90^\circ C$ и активном перемешивании. При длительной термообработке в чаше образуется гелеобразная смесь, чаша закрывается алюминиевой фольгой с отверстиями и помещается в муфельную печь. При подъеме температуры в печи до $250^\circ C$ при стехиометрическом соотношении ингредиентов в чаше происходит бурная окислительно-восстановительная реакция [20]:



Далее закрытую фольгой с отверстиями чашу выдерживали в печи при температуре $700^\circ C$ в течение 1 ч. За время выдержки удаляются свободные молекулы воды, выгорают органические остатки. Затем печь выключали и извлекали чашу, в которой формируются высокопористые агломерированные порошки ярко желтого цвета различной морфологии и размера, в зависимости от соотношения «нитраты — кислота» (рис. 1).

С использованием СЭМ была изучена морфология порошков и определены средние размеры агломерированных частиц. Размеры агломератов для серии 1 находятся в пределах от 20 до 200 мкм и представляют собой малопористые сросшиеся образования с грубой поверхностью, а для серии 2 — рыхлые, высокопористые частицы с размерами 10–50 мкм.

Агломерированные порошки размалывали на планетарной шаровой мельнице Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония с шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм (30 шт.) Размол проводили в течение 10 мин, после чего порошки прокаливали при температурах 900, 1100 и $1200^\circ C$ на воздухе.

Удельная поверхность и размеры первичных частиц порошков иттрий-алюминиевого граната в значительной степени зависят от температуры прокаливания и соотношения «нитраты:кислота» при синтезе (табл. 1). Для порошков микро размеров (серия 1) $S_{уд}$ монотонно уменьшается с ростом температуры прокаливания, а размеры микроразмеров растут, что вызвано удалением газообразных примесей и свободной воды, уплотнением структуры, уменьшением пористости и ростом кристаллитов внутри агломератов, тогда как для порошков наноразмеров, формируемых при избытке кислоты (серия 2), удельная поверхность растет за счет удаления больших количеств кислотных остатков, затем проходит через максимум при температуре около $1000^\circ C$ ($21\text{--}27\text{ м}^2/\text{г}$), далее начинает снижаться, что указывает на формирование кристаллической решетки в наночастицах граната.

Средний размер первичных частиц, составляющих агломераты, для порошков, синтезированных при недостатке лимонной кислоты в смеси, находится

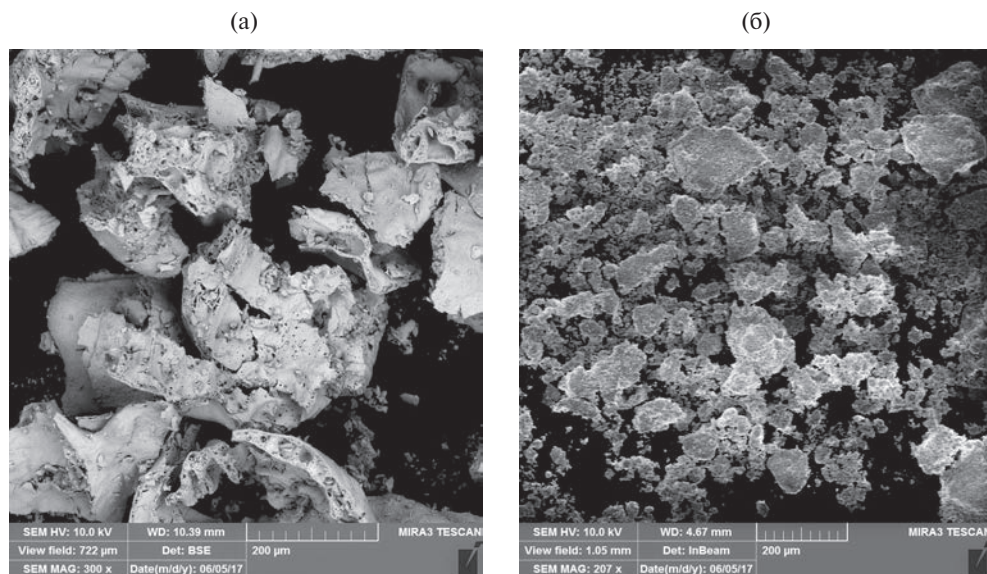


Рис. 1. СЭМизображения частиц YAG : Се, полученных в горючей смеси при малой (а) и большой (б) концентрациях лимонной кислоты.

Таблица. 1. Удельная поверхность порошков и размеры первичных частиц порошка YAG : Се, полученного при горении в лимонной кислоте, в зависимости от температуры прокалывания и соотношения “нитраты – лимонная кислота”

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{сер. 1}$ (нитраты : кислота = 1 : 1), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{мкм}$	$S_{\text{уд}}, \text{сер. 2}$ (нитраты : кислота = 1 : 2), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
700	1.7	0.8	11.5	115
900	1.5	0.9	17.5	75
1000	1.3	1.0	27.0	49
1100	0.6	2.2	14.0	94
1200	0.1	12.3	6.4	207

в пределах 0.8–12.3 мкм, а для порошков, полученных при горении нитратов в избытке лимонной кислоты, – в пределах от 49 до 207 нм.

В статье [21] представлены результаты по формированию стеклокристаллических композитов и указывается, что для создания эффективных материалов люминесцентных преобразователей предпочтительно использовать микрокристаллические порошки люминофоров, так как наноразмерные порошки в связи с высокой удельной поверхностью и малыми размерами могут химически взаимодействовать с матрицей стекла и изменять свои спектральные характеристики при значительном уменьшении интенсивности люминесценции. Дальнейшие исследования свойств люминесцентных порошков и композитов проводили с использованием синтезированных нами микрокристаллических порошков.

На рис. 2 представлены кривые ДТА, ДТГ и ТГ, полученные при нагревании гелеобразного продукта, формируемого при нагреве смеси азотнокислых солей при недостатке в смеси лимонной кислоты. На кривых потери массы имеются

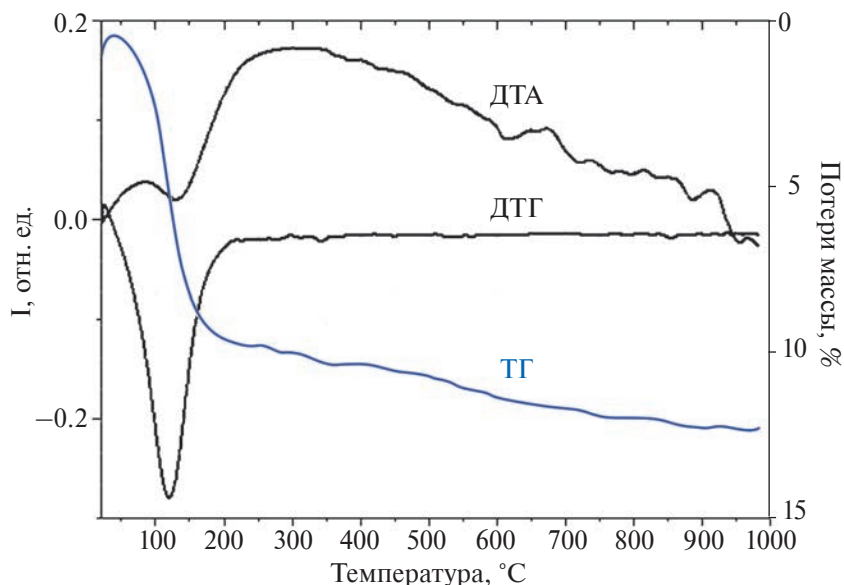


Рис. 2. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ порошков YAG : Ce, полученных методом горения при недостатке лимонной кислоты.

четыре ступени, границы которых можно определить по кривым ДТГ. На первом участке потери массы в температурном интервале 20–120 °С происходит медленное удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом [22]; на втором участке (200–350 °С) наблюдаются экзотермические процессы, которые обусловлены окислительно-восстановительными реакциями, проходящими при нагреве геля и сопровождающимися медленной потерей массы, при этом происходит удаление органических примесей и остатков воды. На третьем участке (400–650 °С) происходит уплотнение частиц и начало формирования аморфно-кристаллической структуры (экзотермический эффект при 650–670 °С). При 700–900 °С (четвертый участок) наблюдается рост микрокристаллов (слабый экзотермический эффект) с незначительной потерей массы за счет удаления остаточных гидроксил- и азотсодержащих компонентов.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают, что в процессе горения в смеси лимонной кислоты при ее недостатке при температуре 700 °С начинается формирование аморфно-кристаллической фазы, а при температуре 900 °С образуется единственная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы Ia3d кубической сингонии (JCPDS # 33–40) с несколько уширенными рефлексами; других примесных фаз не обнаружено (рис. 3).

При рассмотрении спектров ИК-отражения с Фурье-преобразованием для образцов, обработанных при различных температурах (рис. 4), можно отметить, что полоса на 3500–3800 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп О–Н для H_2O , абсорбированной пористыми частицами люминофора [23], присутствует во всех случаях обработки. Но по мере роста температуры прокаливания полоса гидроксидов в структуре заметно уменьшается.

Полосы на 1570–1580 cm^{-1} связаны с наличием остаточных NO_3 групп в составе порошка, и их интенсивность с ростом температуры прокаливания падает.

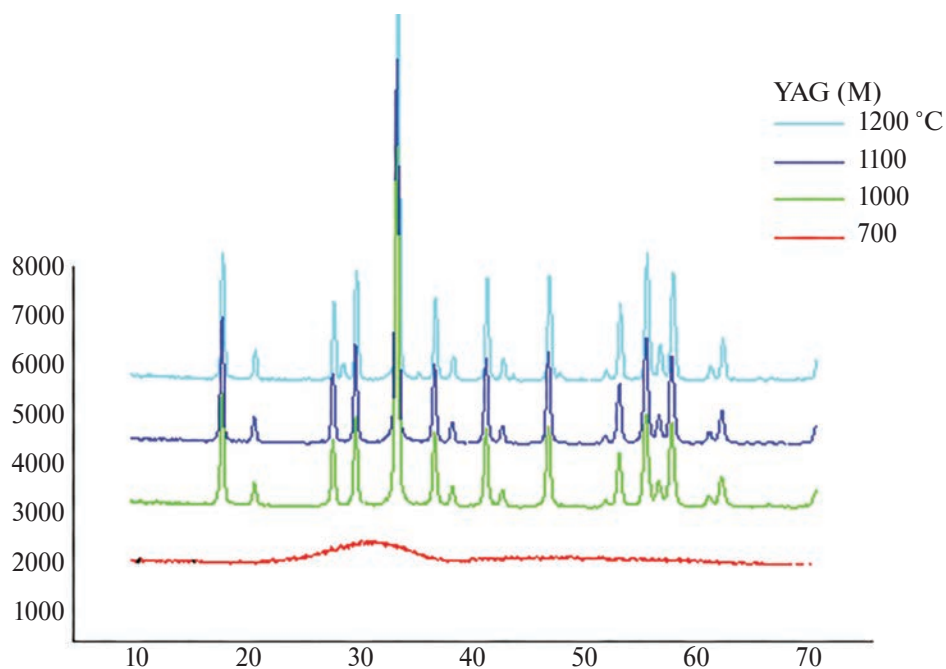


Рис. 3. Дифрактограмма ксерогеля (1) и порошков YAG : Ce^{3+} , полученных при недостатке лимонной кислоты и прокаленных при $T = 700, 900, 1100$ и 1200 °C (1 ч).

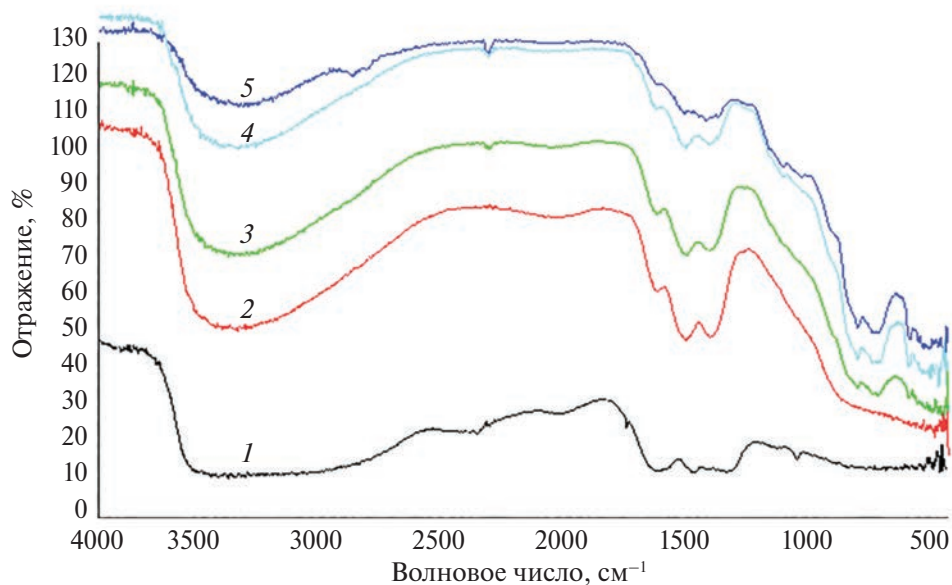


Рис. 4. ИК-спектры порошков $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, полученных методом горения смеси нитратов в лимонной кислоте и прокаленных при различных температурах, °C: 1 – 700, 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1100, 5 – 1200.

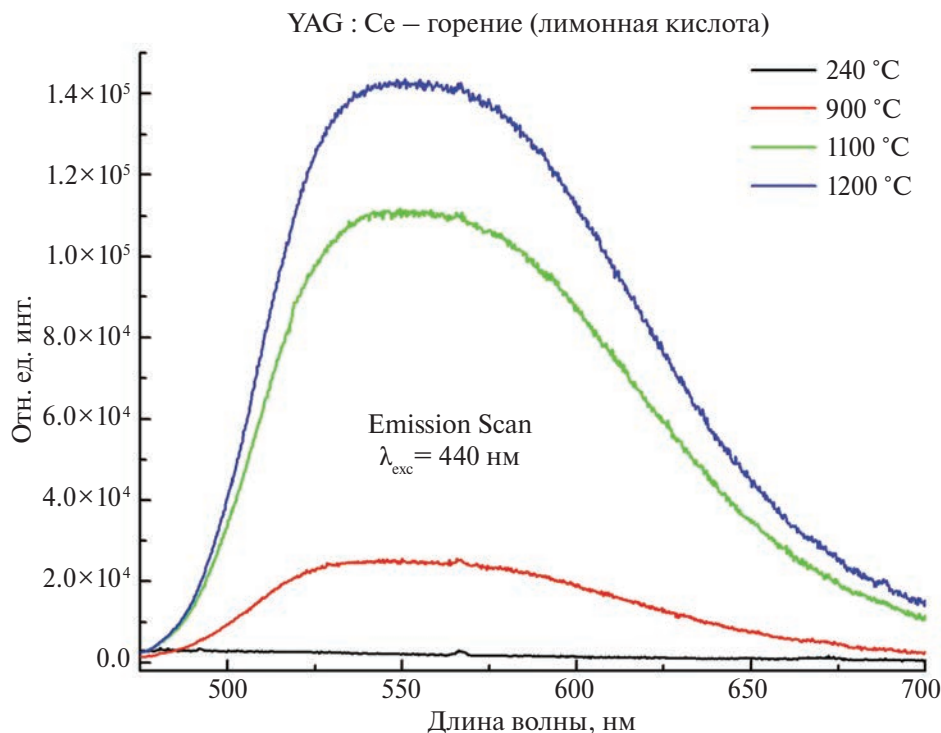


Рис. 5. Спектры люминесценции микрокристаллических порошков YAG : Ce³⁺ в зависимости от температуры прокаливания, °C: 240, 900, 1100, 1200 (1 ч).

Пики на 788 и 690 см⁻¹ принадлежат колебаниям связи Al—O, в то время как пики на 727, 562 см⁻¹ обусловлены колебаниями связей Y—O. В ИК-спектрах прекурсора, обработанного при 1100 и 1200 °C, также имеется слабый пик при 2340 см⁻¹, обусловленный присутствием CO₂ [24]. В образцах, прокаленных выше 1000 °C, присутствуют все полосы, характерные для структуры Y₃Al₅O₁₂ кубической сингонии, которые хорошо согласуются с данными ИК-спектров керамики иттрий-алюминиевого граната [25].

Спектры люминесценции микропорошков YAG : Ce³⁺, полученных при прокаливании в воздушной среде, снятые в диапазоне 450–700 нм (рис. 5), показывают, что при возбуждении синим светом ($\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$) образцы люминесцируют в широкой полосе с центром на 550 нм (желто-зеленое излучение), что в точности соответствует спектру иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Ce³⁺ [26]. Увеличение температуры обработки порошка в интервале 900–1200 °C приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. При повышении температуры прокаливания до 1200 °C происходит процесс упорядочивания структуры, рост кристаллов, уменьшение их удельной поверхности, удаление остаточных летучих примесей и гидроксильных групп, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Наблюдался также сдвиг полосы люминесценции в голубую область спектра при повышении температуры обработки от 900 до 1200 °C, вызванный, скорее всего, уменьшением ионного размера решетки граната, влияющей на силу крис-

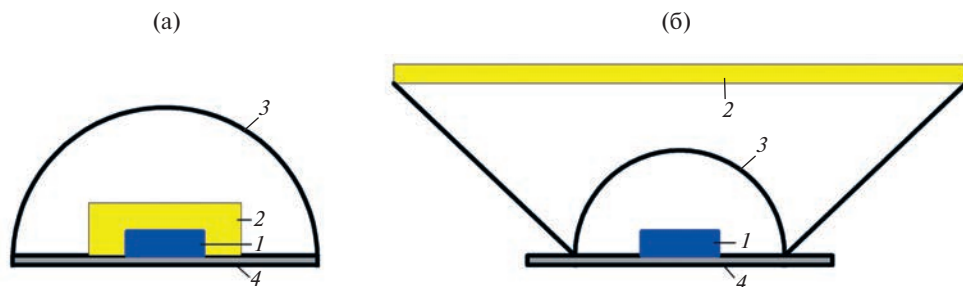


Рис. 6. Варианты расположения удаленных люминофорных преобразователей относительно кристалла или матрицы светоизлучающего диода (СИД): а – плоская форма (1 – светодиод, 2 – линза, 3 – фотопреобразователь, 4 – корпус); б – полусферическая форма (1 – светодиод, 2 – фотопреобразователь, 3 – защитное стекло, 4 – корпус).

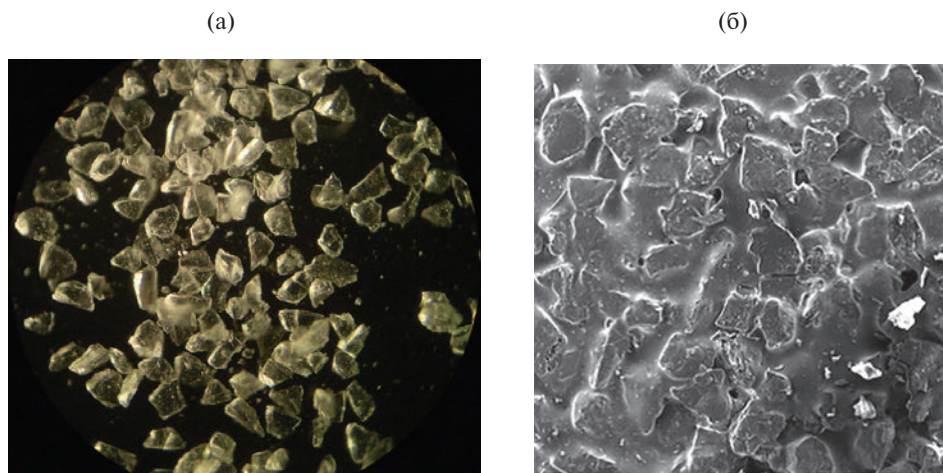


Рис. 7. Порошок кварцевого стекла: а – после отмывки в УЗ-ванне; б – в составе композита. Увеличение – $\times 200$.

таллического поля вокруг иона Ce^{3+} . Следует отметить, что еще одним преимуществом метода термохимических реакций (горения) по сравнению с традиционным методом прямого синтеза из оксидов, кроме снижения температуры формирования кристаллической фазы граната, можно считать отсутствие необходимости использования в технологии восстановительной атмосферы в связи с тем, что слабо восстановительная среда, возникающая при горении органической смеси в азотно-кислых солях, способствует формированию ионов Се в трехзарядовом состоянии.

Формирование стеклокристаллических композиционных материалов

Стеклокристаллические люминесцирующие материалы состава «кварцевые зерна – легкоплавкое стекло – микрочастицы $\text{YAG} : \text{Ce}$ », предназначенные для удаленных светопреобразователей излучения светодиодов, могут быть получены в форме дисковых или полусферических заготовок (рис. 6).

В качестве диффузно-рассеивающего компонента – основы композита – использовали порошок кварцевого стекла со средним размером частиц 200 мкм (рис. 7).

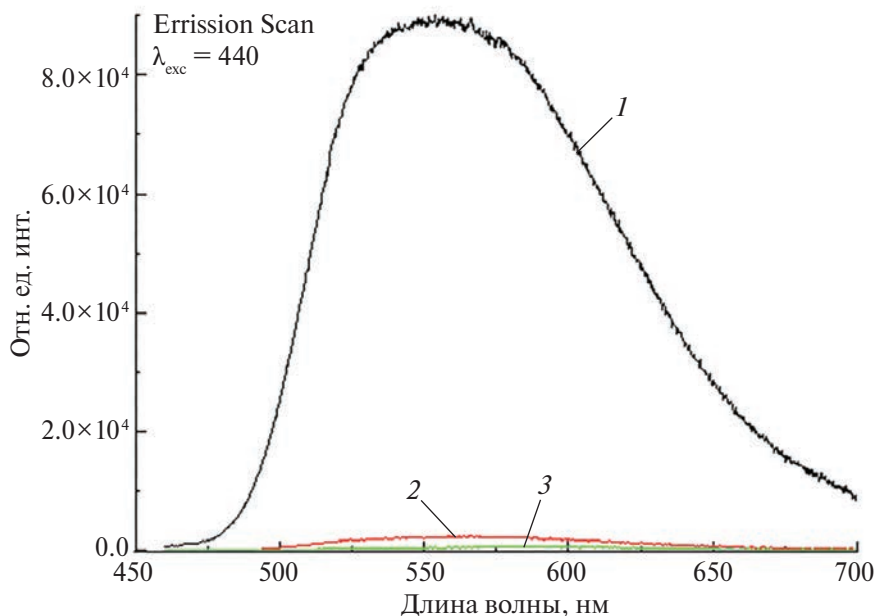


Рис. 8. Спектры люминесценции композита YAG : Ce ($\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм) в зависимости от концентрации частиц в составе легкоплавкого стекла: 1 – 5 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 30 мас. %.

Для формирования композита использовали микропорошок люминофора YAG : Ce³⁺ со средними размерами частиц 12 мкм, прокаленный при температуре 1200 °С в воздушной среде.

В качестве легкоплавких спекающих стекол для изготовления композитов были выбраны составы стеклообразующей системы с содержанием соответствующих оксидов, мас. % (35Bi₂O₃–35B₂O₃–10ZnO–10SiO₂–10K₂O), высоким показателем преломления (не менее 1.7, что соответствует показателю преломления люминофора), обеспечивающие растекание по кварцевым зернам при температурах не выше 650–700 °С [27]. Легкоплавкое стекло предварительно размалывали и рассеивали до порошка с размером частиц ≤ 10 мкм с помощью планетарной шаровой мельницы и набора сит.

Содержание микрочастиц граната в легкоплавком стекле варьировали от 10 до 30 мас. %. При большей концентрации порошка в стекле происходит агломерация микрочастиц и расслаивание покрытия кварцевых зерен, при меньшей – снижение эффективности люминесценции (рис. 8).

Приготовление люминесцентного стеклокерамического композита включает в себя следующие этапы: смешивание порошка люминофора с порошкообразным легкоплавким стеклом в среде изопропилового спирта, добавление в смесь кварцевого порошка, перемешивание с введением в смесь тетраэтоксисилана (2.0 мас. %) в качестве связующего, загрузку шихты в вакуумируемую стальную прессформу, предварительное уплотнение и прессование, извлечение заготовки, термообработку в муфельной печи.

Таблица 2. Параметры процессов уплотнения и спекания композитов с микропорошками граната, активированного ионами церия

№ п.п.	Компоненты в составе композита	Содержание, мас.%,	Плотность композита после спекания, г/см ³	Цвет после спекания
1	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	3.0 30.0 65.0 2.0	1.77 (76.5% от пл. кв. стекла)	Бледно-желтый
2	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	6.0 30.0 65.0 2.0	1.85 (80.1% от пл. кв. стекла)	Лимонно-желтый
3	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	9.0 30 59.0 2.0	1.98 (84.8% от пл. кв. стекла)	Ярко-желтый

Образцы для спекания диаметром 30 мм и толщиной от 2 до 5 мм изготавливали путем уплотнения при давлении 150 МПа на гидравлическом прессе методом одностороннего прессования, температура спекания дисковых образцов — 700 °С, время выдержки в муфельной печи — 1 ч.

Составы, итоговая плотность и цвет образцов приведены в табл. 2. Спеченные заготовки изучали методами СЭМ (рис. 7б), измеряли плотность, пористость и спектрально-люминесцентные характеристики.

Плотность полученных образцов спеченных композитов составляла от 76.5 до 84.8% от теоретической плотности кварцевого стекла, а пористость достигала около 25%. Таким образом, формируемые композиционные диски представляют собой пористую стеклокристаллическую керамику, в объеме которой распределены частицы люминесцентного порошка в составе легкоплавкого стекла-связки. Внешний вид люминофорных композиционных дисков на основе системы «порошок люминофора — легкоплавкое стекло — кварцевый наполнитель» приведен на рис. 9.

Кварцевое стекло обеспечивает свободное прохождение излучения светодиодного чипа, а белый свет формируется за счет смешения синего проходящего излучения ($\lambda_{\text{изл}} = 455 \text{ нм}$) и излучения, генерируемого частицами иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, распределенными в легкоплавком стекле 570 нм (желтое свечение). Суммарное излучение синего светодиода и желтого люминофора воспринимается глазом как свет, близкий к свету солнечного излучения (рис. 9а, б).

Таким образом, предложенные составы люминесцентных стеклокристаллических композитов, состоящих из кварцевого стекла со средним размером зерен 200 мкм, легкоплавкого стекла на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO—SiO}_2\text{—K}_2\text{O}$ и микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, позволили получить белое излучение от синих светодиодов, суммарный спектр излучения которого приведен на рис. 10а, а соответствующая диаграмма с координатами цветности $x = 0.29\text{—}0.36$ и $y = 0.25\text{—}0.38$ — на рис. 10б [28].

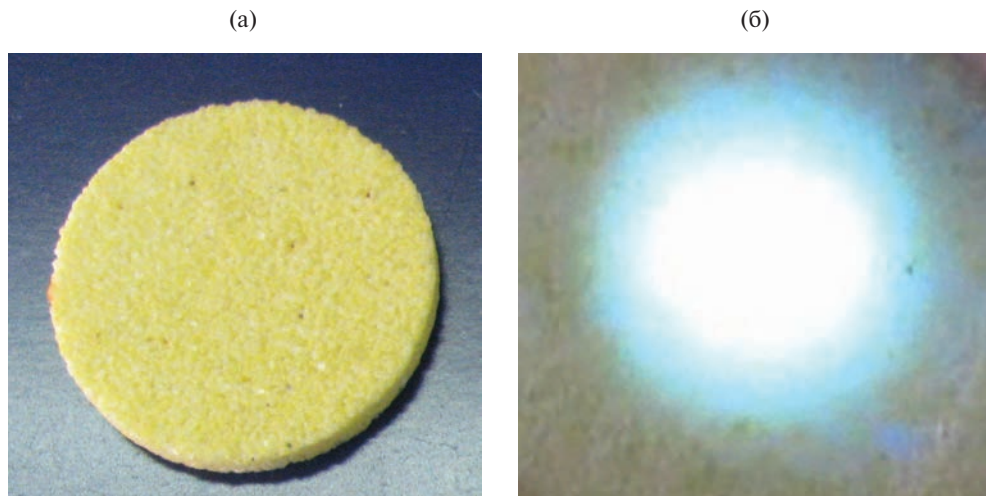


Рис. 9. Визуализация света, проходящего через композиционную пластину (а), при возбуждении люминесценции синим светодиодом; наблюдаемое белое излучение с голубой составляющей (б).

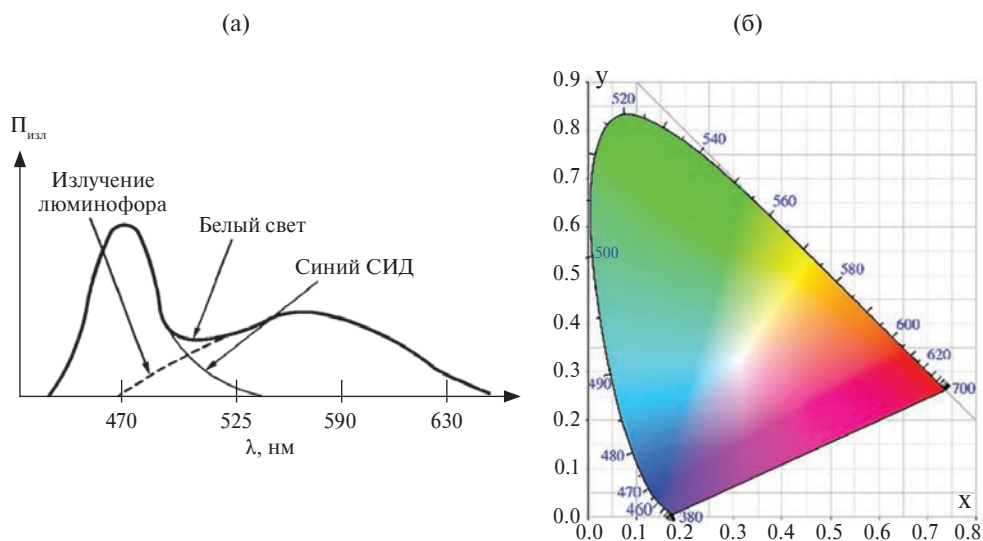


Рис. 10. Суммарный спектр излучения синего светодиода и композиционного светопреобразователя (а) и диаграмма цветности (б).

Отличительной особенностью процессов формирования стеклокристаллических люминесцентных композитов является то, что окончательное спекание образцов проводили в муфельной печи на воздухе при сравнительно мягких режимах по сравнению с условиями спекания плотной керамики (1600–1750 °С в вакууме), а полученные материалы характеризуются высокой термостойкостью, заданными спектрально-люминесцентными характеристиками и перспективны для использования в твердотельных источниках света на полупроводниковых светодиодах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан вариант термохимического синтеза ультрадисперсных порошков YAG : Ce методом горения с использованием в качестве восстановителя лимонной кислоты при варьировании соотношения «нитраты — кислота». Получены агломерированные порошки граната с размерами первичных частиц 0.8–12.3 мкм для реакции с недостатком кислоты и в пределах от 49 до 207 нм для синтеза в условиях избытка лимонной кислоты.

Разработаны составы и методика формирования стеклокомпозита «кварцевое стекло — микрочастицы YAG : Ce» при пониженных температурах спекания (650–700 °C) с введением в состав легкоплавкого висмут-бор-силикатного стекла и тетраэтоксисилана.

Установлены условия формирования и определены характеристики полученных образцов, в зависимости от концентрации люминесцентного порошка в легкоплавком стекле. Показано, что при облучении композиционной пластины синим светодиодом ($\lambda_{\max} = 455$ нм) визуально фиксируется пятно яркого белого цвета, формируемое из комбинации синего излучения, частично проходящего через кварцевые зерна, и желтого, возбуждаемого в люминофоре YAG : Ce ($\lambda_{\max} = 560$ нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (тема № 1024030700041-2-1.4.3 (FFEM-2024-0008)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang R., Lin H., Yu Y., Chen D., Xu J., Wang Y. A new-generation color converter for highpower white LED: transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass // *Laser Photonics*. 2014. Rev. 8(1). P. 158–164.
2. Kistankina M.A., Aseev V.A., Tuzova J.V., Mynbaev K.D., Bougrov V.E., Nikonov N.V., Romanov A.E. Luminescent Phosphor-in-Glass Composite for White Light-Emitting Diodes // *Journal of Optoelectronics Engineering*. 2017. V. 5. № 1. P. 7–9.
3. Zheng P., Li S., Wang L., Zhou T.-L., You S., Takeda T., Hirotsaki N., Xie R.-J. Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high luminance laser-driven white lighting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. Is. 17. P. 14930–14940.
4. Bobkova N.M., Trusova E.E. Glass-Ceramic Lightconverting Composites of a Remote Type for lighting sources based on light-emitting diodes // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. V. 41. № 3. P. 296–301.
5. Kwon S.B., Choi S.H., Yoo J.H., Jeong S.G., Song Y.-H., Yoon D.H. Synthesis design of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} phosphor for fabrication of ceramic converter in automotive application // *Optical Materials*. 2018. V. 80. P. 265–270.
6. Mudasir F., Haqnawaz R., Aarif ul I.S., Mir H.R. Review — On the Development of Phosphors for Luminescent Materials: Synthesis, Characterization, Applications and Evolution of

- Phosphors as White-Light-Emitting Diodes // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2023. V. 12. № 12. 126002.
7. *Cho J., Park J.H., Kim J.K., Schubert E.F.* White light-emitting diodes: History, progress, and future // *Laser & Photonics Reviews*. 2017. V. 11. Is. 2. 1600147.
 8. *Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Preparation and Optical Properties of Transparent Ce:YAG Ceramics for High Power White LED // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* V. 1. № 012031.
 9. *Wagner A., Ratzker B., Kalabukho S., Frage N.* Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening // *Journal of Luminescence*. 2019. V. 213(5). P. 454–458.
 10. *Yao Q., Zhang L., Zhang J., Jiang Zh., Sun B., Shao C., Ma Y., Zhou T., Wang K., Zhang L., Chen H., Wang Y.* Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce:YAG transparent ceramics for high power white LEDs // *Ceramics International*. 2019. V. 45(5). P. 6356–6362.
 11. *Lin H., Hu T., Cheng Y., Chen M., Wang Y.* Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode Applications – A Review // *Laser Photonics Rev.* 2018. V. 12. Is. 6. 1700344.
 12. *Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35(3). P. 859–869.
 13. *Liu X., Qian X., Zheng P., Chen X., Feng Y., Shi Y., Zou J., Xie R., Li J.* Composition and structure design of three-layered composite phosphors for high color rendering chip-on-board lightemitting diode devices // *J. Adv. Ceram.* 2021. V. 10(4) P. 729–740.
 14. *Бобкова Н.М., Трусова Е.Е.* Стеклокомпозиционные материалы для светодиодных преобразователей оптоэлектронных устройств // *Техника и технология силикатов*. 2018. Т. 25. № 2. С. 56–59.
 15. *Shvaleva M.A., Tuzova J.V., Aseev V.A., Mynbaev K.D., Romanov A.E., Nikonorov N.V., Bougrov V.E.* Optical and thermal properties of phosphors based on lead-silicate glass for high-power white LEDs // *Technical Physics Letters*. 2015. V. 41(11). P. 1041–1043.
 16. *Подденежный Е.Н., Добродей А.О., Бойко А.А., Здравков А.В., Гришкова Е.И., Химич Н.Н.* Формирование наноструктурированных частиц иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, методом горения // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 5. С. 63–67.
 17. *Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Добродей А.О., Гришкова Е.И., Здравков А.В., Химич Н.Н.* Получение нанодисперсных частиц легированного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель процесса // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84. № 9. С. 1450–1453.
 18. *Tucureanu V., Matei A., Avram A.M.* Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs // *Opto-Electronics Review*. 2015. V. 23. № 4. P. 239–251.
 19. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
 20. *Zhang L., Lu Zh., Zhu J., Yang H., Han P., Chen Y., Zhang Q.* Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG: Ce phosphors // *Journal of Rare Earths*. 2012. V. 30(4). P. 289–296.
 21. *Chung W.J., Nam Y.H.* A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020. V. 9. 016010.
 22. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Реакции неорганических веществ: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
 23. *Coates J.* Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. by R.A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. P. 10815–10837.

-
24. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 269 с.
 25. *Kim Y.H., Viswanath Noolu S.M., Unithrattil S., Kim H.J., Im W.B.* Review – Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V. 7(1). P. R3134–R3147.
 26. *Chung D.N., Hieu D.N., Thao T.T., Truong V.-V., Nang D.N.* Synthesis and Characterization of Ce-Doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG: Ce) Nanopowders Used for Solid-State Lighting // *Journal of nanomaterials*. 2014. V. 2014. Is. 1. № 571920.
 27. *Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B.* Phase glass formation and the properties of $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *Glass and ceramics*. 2013. V. 69. № 11–12. P. 366–369.
 28. *Li S., Wang L., Hirosaki N., Xie R.J.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting // *Laser Photonics Rev*. 2018. V. 12(12). 1800173.

УДК 544.236.4

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСПЛАВОВ $ME_2O-B_2O_3$ ($ME = Li, Na, K, Cs$)

© 2024 г. Хохряков А. А.*, Самойлова М. А., Рябов В. В.

*Институт металлургии УрО РАН,
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101***e-mail: xohryakov46@mail.ru*

Поступила в редакцию 7.06.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Методом вибрационной вискозиметрии измерены вязкоупругие характеристики щелочноборатных расплавов при $T = 1173$ К в интервале концентраций 0–56 мол. % Me_2O на частоте 32 Гц. Получены значения динамической вязкости, модулей сдвига, тангенса угла механических потерь и времена релаксации. Показано экстремальное поведение вязкоупругих характеристик расплава в зависимости от состава расплава. Положения экстремумов коррелируют с существованием в борокислородной сетке расплавов определенных надструктурных единиц. Предположено, что низкочастотная вязкоупругая релаксация расплавов проходит посредством диффузионного обмена возбужденными атомами кластеров, состоящими из надструктурных единиц расплава и «фоновыми» некольцевыми группами расплавов. Из-за большого времени жизни кластеры не успевают реагировать на внешние возмущения, вследствие этого расплавы проявляют упругие свойства.

Ключевые слова: вязкоупругость, щелочноборатный расплав, вязкоупругие характеристики, катион-модификатор, диффузионный обмен, кластеры

DOI: 10.31857/S0132665124060033, **EDN:** DWTBCH

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноборатные расплавы составляют основу многих шлаков, стекол и эмалей. Изучение вязкоупругих свойств этих систем при повышенных температурах представляет большой интерес. Вязкоупругие характеристики боратных расплавов влияют на кинетику химических реакций, процессы тепло- и массообмена, скорость установления фазовых равновесий и кинетику кристаллизации расплава. В научной литературе имеется немного работ по сдвиговой вязкости щелочноборатных расплавов [1–17]. Концентрационные интервалы измерений вязкости крайне неоднородны и получены только до $T \sim 1473$ К. Большинство работ посвящено исследованию вязкости натрийборатных расплавов [1–6]. Вязкость щелочноборатных расплавов во всех проведенных экспериментах измерена в равновесных условиях при постоянной скорости сдвига.

Цель настоящей работы – изучить вязкоупругие свойства щелочноборатных расплавов в условиях периодических измерений скорости сдвига, в концентрационном интервале $0 \leq x \leq 56$ мол. % Me_2O ($Me = Li, Na, K, Cs$) при $T = 1173$ К, и сравнить ее со сдвиговой вязкостью, полученной при постоянной скорости сдвига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного порошка оксида бора B_2O_3 и карбоната соответствующего щелочного металла Me_2CO_3 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$). Затем стеклообразный B_2O_3 нагревали в платиновом контейнере до 1273 К и добавляли карбонат щелочного металла. Расплав выдерживали при $T = 1273$ К в течение 40 мин и проводили измерения. Вязкоупругие характеристики расплава измерены вибрационным методом [18] на вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний с частотой 32 Гц [19] с точностью $\pm 5\%$. В цезийборатных расплавах был использован более мелкий концентрационный шаг изменения вязкости, по сравнению с другими щелочноборатными расплавами. Это было связано с очень небольшой концентрационной областью изменения вязкоупругих характеристик, доступных для используемого метода измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удобным параметром для оценки полей вязкого течения является число Рейнольдса. Оно характеризует отношение силы инерции к силе вязкого трения. Числа Рейнольдса (Re) рассчитывали по формуле [20]

$$\text{Re} = \frac{LV}{\eta'/\rho}, \quad (1)$$

где L — длина шпинделя (м) (часть стрежня, погруженного в расплав), V — средняя скорость движения шпинделя (м/с), η' — динамическая вязкость расплава (Па·с), ρ — плотность расплава (кг/м^3) [21, 22].

Из рис. 1 видно, что числа Рейнольдса имеют низкие значения для всех изученных расплавов. Это означает, что в расплавах не возникают неустойчивости, которые могли бы привести к отклонению вязкости от ньютоновского течения. Резкое изменение вязкости, измеренной вибрационным методом, по отношению к сдвиговой вязкости η (табл. 1, 2) связано с проявлением упругих свойств расплава, когда вязкость начинает зависеть от скорости деформации расплава. В этом случае энергия осцилляций не только расходуется на динамическую вязкость (η'), но и накапливается в виде добавочной компоненты — мнимой (накопительной) вязкости (η''), связанной с модулем упругости борокислородной сетки расплава (G'/ω) [23]. Комплексную вязкость можно представить следующим отношением (2):

$$\eta^* = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \eta'(\omega) - \frac{G'}{\omega}, \quad (2)$$

а модуль комплексного коэффициента вязкости можно вычислить по формуле

$$\eta^* = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2} \quad (3)$$

Здесь $\eta'(\omega)$ — динамическая вязкость, которая совпадает по фазе со скоростью сдвига и связана с диссипацией энергии в тепло, $\eta''(\omega)$ — компонента, связанная с упругостью среды, G' — модуль упругости, совпадающий по фазе с деформацией и отвечающий накоплению упругой энергии при периодическом деформировании расплава.

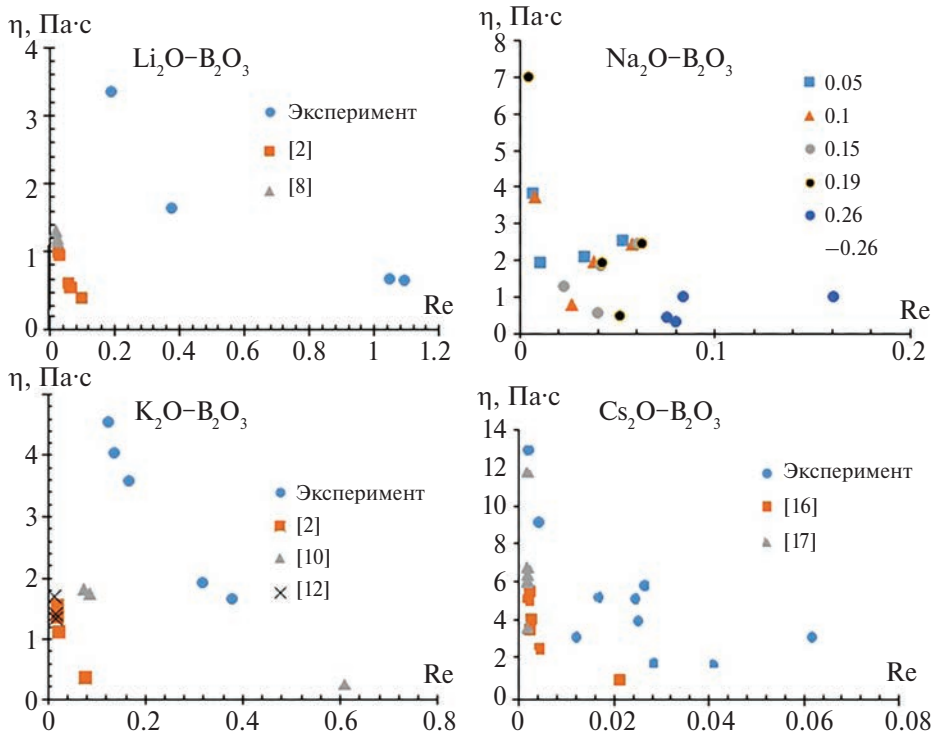


Рис. 1. Корреляция вязкости расплавов $Me_2O-B_2O_3$ ($Me = Li, Na, K, Cs$) с числами Re . Числа на правом верхнем графике — концентрации щелочного оксида (мол. %); на остальных графиках в квадратных скобках указаны соответствующие литературные источники.

Экспериментально на вибрационном вискозиметре регистрируется динамическая вязкость — $\eta'(\omega)$. Накопительная вязкость $\eta'' = G'/\omega$ вычислена с помощью математической модели, предложенной в работе [24]. Эта модель рассматривает колебания расплава, совершаемые в направлении, перпендикулярном оси осциллирующего стержня, под действием периодической вынуждающей силы. Формула расчета модуля упругости G' имеет следующий вид:

$$G' = \frac{\omega \pi^2 \rho_0 R}{2} \sqrt{\frac{2\eta'\omega}{\rho}}, \quad (4)$$

где ρ_0 — плотность материала шпинделя (платина), ρ — плотность расплава, R — радиус стержня (шпинделя), ω — частота колебаний шпинделя, η' — динамическая вязкость.

Экспериментальные данные по сдвиговой η и динамической вязкости η' , а также вычисленные значения вязкоупругих характеристик G' , η^* , $\tan \delta$ и τ_i расплавов $Me_2O-B_2O_3$ ($Me = Li, Na, K, Cs$) представлены в табл. 1, 2.

Рассмотрим характеристики сдвиговой вязкости η в зависимости от состава расплава (рис. 2, табл. 1, 2). Из рис. 2 видно, что первый минимум

Таблица 1. Вязкоупругие характеристики расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при $T = 900-1600\text{K}$

мол. % Li_2O	η , Па·с [4]	η' , Па·с	G' , Па	η^* , Па·с	$\text{tg } \delta$	τ_j , с
0	11.40	12.3	1222.0	40.1	0.32	0.10
4.5	3.09	7.7	940.2	30.4	0.26	0.12
6.7	2.27	3.4	611.3	19.4	0.18	0.18
8.8	1.46	6.3	828.3	26.6	0.24	0.13
10.9	0.97	1.7	428.0	13.5	0.13	0.25
14.9	0.94	2.4	503.6	15.9	0.16	0.20
16.8	0.80	5.2	721.5	23.1	0.23	0.14
18.2	0.66	2.7	515.8	16.3	0.17	0.19
20.6	0.53	1.4	373.9	11.8	0.12	0.25
24.1	0.46	1.3	349.5	11.0	0.12	0.27
29.1	0.36	0.6	234.6	7.4	0.08	0.39
35.34	0.26	0.5	225.9	7.1	0.08	0.41
39.8	0.20	0.5	225.9	7.1	0.08	0.41
43.7	0.15	0.4	208.2	6.5	0.07	0.45
55.6	0.10	0.1	112.5	3.5	0.03	0.91
мол. % Na_2O	η , Па·с [4]	η' , Па·с	G' , Па	η^* , Па·с	$\text{tg } \delta$	τ_j , с
1.1	5.75	10.8	1127.1	36.8	0.31	0.10
3.4	3.03	9.2	1027.6	33.4	0.29	0.11
4.5	2.31	7.3	899.9	29.0	0.26	0.12
5.6	1.58	7.6	913.6	29.5	0.26	0.12
6.7	1.44	8.7	971.2	31.6	0.29	0.11
8.9	1.30	3.4	600.7	19.1	0.18	0.17
9.7	1.34	1.8	434.4	13.7	0.13	0.23
11.1	1.38	1.9	444.9	14.0	0.14	0.22
13.3	1.33	3.4	582.2	18.5	0.19	0.17
15.4	1.27	6.2	776.8	25.1	0.26	0.12
17.7	1.07	5.1	698.9	22.4	0.23	0.13
20.9	0.86	5.4	711.8	22.9	0.24	0.13
24.2	0.42	1.0	303.6	9.5	0.11	0.29
28.3	0.31	3.7	574.4	18.3	0.20	0.15
32.5	0.21	0.2	146.5	4.6	0.05	0.60
37.7	0.10	0.1	104.2	3.3	0.04	0.85

сдвиговой вязкости у литий- и натрийборатных расплавов наблюдается в области ~ 10 мол. % Me_2O , тогда как у калий- и цезийборатных расплавов – в области ~ 3 мол. % Me_2O . Предполагается, что в этом низкоконтрационном интервале в щелочноборатных расплавах происходит образование полиэдров BO_4 , которые входят в состав некольцевых полиборатных групп (НК). Это приводит к «разрыхлению» борокислородной сетки

Таблица 2. Вязкоупругие характеристики расплавов $K_2O-B_2O_3$ и $Cs_2O-B_2O_3$ при $T = 900-1600K$

мол. % K_2O	η , Па·с [4]	η' , Па·с	G' , Па	η^* , Па·с	$\lg \delta$	τ_j , с
0.0	11.4	12.3	40.5	1234.8	0.32	0.10
0.7	3.7	12.4	39.9	1214.5	0.33	0.10
1.5	1.4	6.9	29.1	904.9	0.25	0.13
2.2	1.1	11.6	38.2	1163.1	0.32	0.10
3.0	0.7	5.1	24.5	766.8	0.21	0.15
3.7	0.5	4.0	21.5	674.9	0.19	0.16
4.5	0.4	6.3	26.5	824.1	0.24	0.13
5.3	1.4	3.6	19.7	620.0	0.18	0.17
6.0	1.5	6.1	26.1	811.3	0.24	0.13
7.6	1.6	5.5	24.6	767.6	0.23	0.14
10.7	1.5	5.5	24.2	753.8	0.24	0.13
14.8	1.0	1.9	13.7	433.6	0.14	0.22
17.2	0.9	4.0	19.9	625.0	0.21	0.15
24.1	0.4	2.1	13.9	440.7	0.15	0.21
28.5	0.2	2.1	13.8	437.5	0.15	0.21
мол. % Cs_2O	η , Па·с [19]	η' , Па·с	G' , Па	η^* , Па·с	$\lg \delta$	τ_j , с
0.3	12.6	9.5	35.3	1086.7	0.28	0.11
0.8	12.4	11.2	37.3	1138.2	0.31	0.10
1.0	11.2	12.2	38.9	1183.7	0.33	0.10
1.3	6.3	8.3	31.5	972.8	0.27	0.11
1.6	5.7	8.7	32.2	992.9	0.28	0.11
1.8	5.6	6.8	28.2	874.9	0.25	0.13
2.1	5.5	6.1	26.4	820.8	0.24	0.13
2.7	5.7	3.3	19.2	604.1	0.18	0.18
3.3	6.3	7.7	29.3	905.0	0.27	0.11
3.9	6.4	2.0	14.3	453.6	0.14	0.22
5.5	6.0	1.9	13.8	437.4	0.14	0.22
6.5	5.9	5.5	23.4	729.3	0.24	0.13
7.6	5.6	4.2	20.3	633.7	0.21	0.15
9.6	3.2	5.4	22.3	693.4	0.25	0.13
11.7	1.2	5.0	20.8	645.2	0.25	0.13
15.2	0.8	2.1	12.8	404.3	0.16	0.19

расплава. Следствием этого разрыхления является снижение сдвиговой вязкости расплава. Максимальные значения сдвиговой вязкости в ряду расплавов $LiB \rightarrow NaB \rightarrow KB \rightarrow CsB$ приходится соответственно на следующие концентрационные интервалы: 6–20, 6–15, 4–10, 2–8 мол. % Me_2O ($Me = Li, Na, K, Cs$). За пределами этих интервалов снижение вязкости вызвано распадом борокислородной сетки расплава вплоть до образования базовых тригональных групп. Постепенный характер изменения сдвиговой вязкости в отмеченных выше

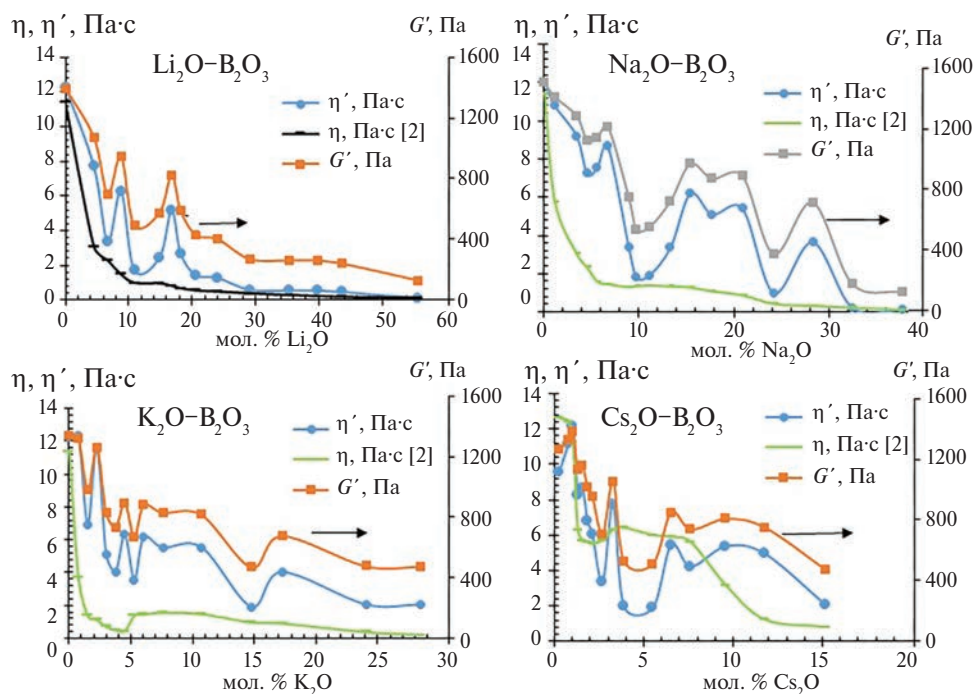
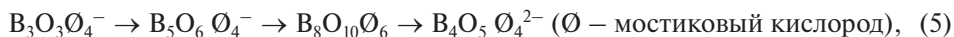


Рис. 2. Зависимости динамической вязкости (η'), сдвиговой вязкости (η) и модуля упругости (G') от состава расплавов $x \text{ Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$).

интервалах связан с изменением структуры ближнего порядка, при котором происходят конфигурационные изменения и переключения атомов кислорода мостиковых связей. Как известно, с увеличением концентрации оксида щелочного металла в щелочноборатных расплавах образуется следующий ряд надструктурных единиц [25, 26]:



(три- → пента- → тетра- → диборатные группы), в которых энергия переключения мостиковых связей кислорода не сильно отличается друг от друга. Это приводит к монотонной зависимости сдвиговой вязкости от состава (рис.2, табл. 1, 2). Необходимо отметить, что динамическая вязкость η' отличается от сдвиговой вязкости η . Это связано с тем, что изменение скорости деформации приводит к проявлению у расплавов упругих свойств.

Периодический сдвиговый процесс может быть описан двумя компонентами: динамической вязкостью (η') и модулем сдвига (G'). На графиках зависимости η' и G' от состава наблюдаются экстремальные значения этих величин. Предположено, что эти значения коррелируют с присутствием в борокислородной сетке кольцевых полиборатных групп, соответствующих приведенному выше ряду (5). Концентрационные границы динамической вязкости имеют выраженный характер и имеют следующие значения, отвечающие ряду (5) (в мол. %), соответственно, для литий-, натрий-, калий- и цезийборатных расплавов: 6–30, 10–32, 5–25, 3–15. Отнесение сделано на основе данных КР-спектроскопии [25]. При

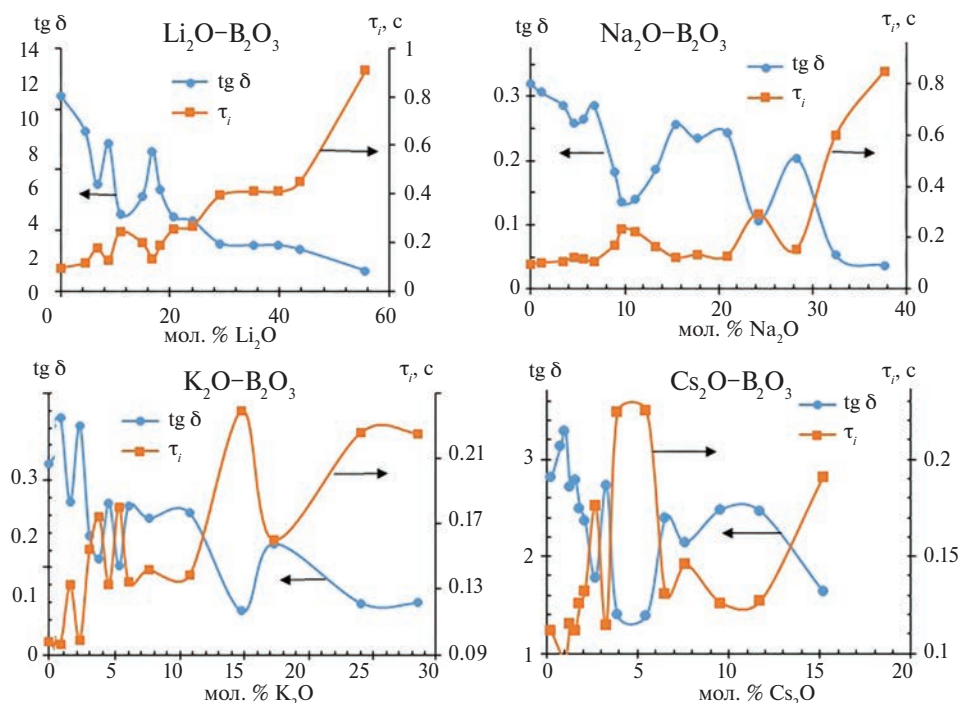


Рис. 3. Зависимости тангенса угла механических потерь и времени релаксации от состава расплава $x \text{ Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$).

низкочастотной деформации вязкоупругие свойства борокислородной сетки проявляются в виде ряда экстремальных характеристик, располагающихся выше, чем сдвиговая вязкость (см. рис. 2 и 3). Отметим, что число Дебори (DN), которое определяется как отношение времени релаксации к времени наблюдения (больше 1). Это значит, что расплав можно рассматривать как твердое тело. Значения динамической вязкости и модуля упругости при одинаковых типах химической связи зависят от размера надструктурных единиц расплава. Чем больше число связей В—О—В в группировке, тем больше параметры вязкоупругих свойств этих групп.

Выделяются две особенности вязкоупругих свойств щелочноборатных расплавов, связанных с природой катиона щелочного металла. Первая состоит в том, что, как предполагается, в первой области образуются некольцевые группы, состоящие преимущественно из базовых единиц BO_3 и тетраэдров BO_4 , которым отвечает различное число пиков на зависимости η' и G' от состава. Так в расплавах LiB и NaB наблюдается только один пик, а в KB и CsB — два. Это различие можно объяснить следующим образом: взаимодействие катионов щелочного металла с полиэдром BO_4 зависит от ионного потенциала (q/r), где q — заряд катиона, r — радиус. В ряду расплавов $\text{LiB} \rightarrow \text{NaB} \rightarrow \text{KB} \rightarrow \text{CsB}$ снижение ионного потенциала уменьшает взаимодействие с некольцевыми группами. Это приводит к увеличению вязкоупругих параметров сетки расплава. Дополнительный пик, который наблюдается на зависимостях η' и G' от состава в расплавах KB и CsB связан с гидролизом этих систем. Это значит, что часть некольцевых групп содержат оксигидратные группы. Вторая особенность вязкоупругих свойств расплава связана с размерами катионов.

Таблица 3. Эффективные заряды и координационные числа щелочноборатных расплавов $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Me^+	мол. % Me_2O	q^*	КЧ	η' , Па·с	G' , Па	$\text{tg } \delta$	τ_i , с
Li^+	8.8	0.6	4	6.3	828.3	0.24	0.13
	16.8			5.2	721.5	0.23	0.14
	24.1			1.3	351.9	0.12	0.27
Na^+	6.7	0.7	6 8	8.7	971.2	0.29	0.11
	15.4			6.2	776.8	0.26	0.12
	20.9			5.4	711.8	0.24	0.13
	28.3			3.7	574.4	0.2	0.15
K^+	2.2	0.84	8 10	11.6	1163.1	0.32	0.10
	4.5			6.3	824.1	0.24	0.13
	6.04			6.1	811.3	0.24	0.13
	10.7			5.5	753.8	0.24	0.13
	17.2			4.0	625.0	0.21	0.15
Cs^+	1.02	1.1	10 12	12.2	1183.7	0.33	0.10
	3.3			7.7	905.0	0.27	0.11
	6.5			5.4	729.3	0.24	0.13
	9.6			5.4	693.4	0.25	0.13

Крупные катионы, такие как калий и цезий, с трудом входят в борокислородную сетку расплава. Число доступных позиций, которые могут занять эти катионы, ограничено. В расплавах KB и CsB это приводит к разрушению мостиковых кислородных связей и появлению немостиковых кислородов [27]. В результате граница образования полиборатных групп, отвечающих ряду (5), смещается в область более низких концентраций по оксиду щелочного металла.

С целью более детальной оценки влияния природы щелочного металла на свойства боратных расплавов удобно рассмотреть зависимость только экстремальных значений вязкоупругих характеристик от координационных чисел катионов и их эффективных зарядов (q^*). Эффективный заряд катиона определяет степень ионности связей $\text{Me}-\text{O}$, его значения получены на основе данных интегральных полос ИК-спектров щелочноборатных систем [28] и приведены в табл. 3.

Экстремальные значения динамической вязкости (η') и модуля упругости (G') отвечают максимальной концентрации групп ряда (5) на шкале концентраций. Эти группы формируют кластеры, в состав которых входят и катионы щелочных металлов. Зависимость экстремальных значений динамической вязкости и модуля упругости щелочноборатных расплавов от эффективного заряда катиона представлена на рис. 4.

Стоит отметить, что высокая поляризуемость иона цезия вносит дополнительный вклад в дипольный момент, в результате вычисленный эффективный заряд иона цезия становится больше. Из табл. 3 видно, что значения экстремальных характеристик η' и G' , связанных с надструктурными единицами расплава, смещаются в область более низких концентраций, при этом происходит увеличение этих параметров в парах $\text{LiB} \rightarrow \text{NaB}$ и $\text{KB} \rightarrow \text{CsB}$. Из табл. 3 также видно, что более

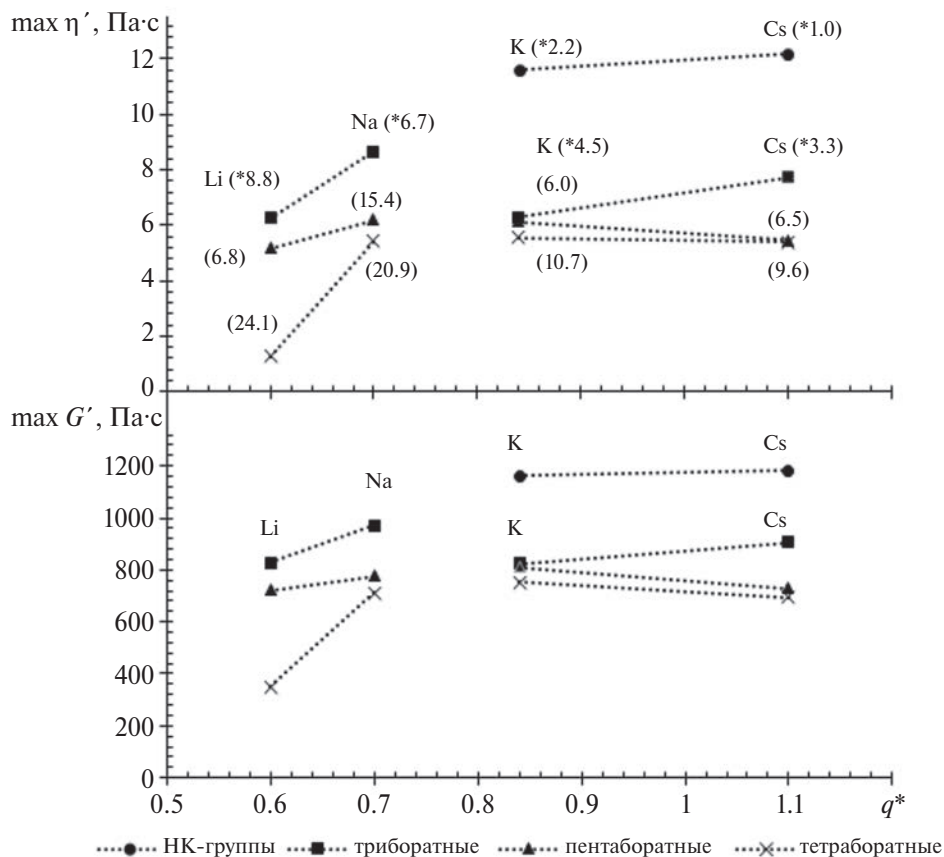


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости и модуля упругости щелочноборатных расплавов от эффективного заряда катиона. В скобках указаны концентрации щелочных оксидов (мол. %), при которых получены значения динамической вязкости и модуля упругости.

крупные катионы связаны с большим числом кислородных атомов. Это блокирует конфигурационные перестройки, необходимые для переключения мостиковых связей. Вследствие этого экстремальные значения параметров η' и G' начинают формироваться при более низких концентрациях оксидов щелочных металлов.

Необходимо отметить, что в расплавах $\text{KB} \rightarrow \text{CsB}$ наблюдается снижение η' и G' в области ~ 10 мол. % Me_2O (рис. 2). Из данных КР-спектроскопии [29] известно, что при этих составах в расплаве CsB появляются немостиковые кислороды, которые снижают связность сетки расплавов. Это приводит к снижению вязкоупругих параметров расплава CsB по отношению к KB . В расплаве NaB немостиковый кислород в заметных количествах появляется при концентрации ~ 20 мол. % Me_2O . Поэтому снижения параметров η' и G' в приведенном концентрационном интервале (0–20 мол. %) у расплавов LiB и NaB не наблюдается.

Кроме η' и G' особенности вязкоупругих свойств характеризуют следующие два параметра: тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и период релаксации системы от неравновесного состояния к равновесному (τ_r). Чем больше тангенс угла

механических потерь, тем меньше время релаксации (табл. 1, 2 и рис. 3). Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (6)$$

Период релаксации обычно приравнивают к времени оседлой жизни структурных единиц. Большее время релаксации указывает на большую группу взаимодействующих атомов, обладающих значительной сдвиговой упругостью. Время релаксации рассчитывалось, с учетом частоты эксперимента, следующим образом:

$$\tau_i = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta \cdot \omega}. \quad (7)$$

Как известно, период релаксации τ_i определяет время жизни отдельных частиц. По данным молекулярной динамики щелочноборатных расплавов [30], время оседлого существования отдельных атомов оценивается как 10^{-11} с. Период низкочастотной вязкоупругой релаксации щелочноборатных расплавов составляет доли секунды. Это указывает на образование в расплавах крупных кольцевых групп, образующих динамические кластеры с большим временем жизни. Это позволяет заключить, что вязкоупругая релаксация в расплавах происходит посредством диффузионно-колебательного обмена возбужденных атомов кластера с некольцевыми группами расплава, представляющими неупорядоченную часть сетки расплава. Такое объяснение будет соответствовать модели сильновязкой жидкости, предложенной Исаковичем и Чабаном [31]. По этой модели жидкость рассматривается как микронеоднородная среда, состоящая из упорядоченных микрообластей – кластеров, расположенных в рыхло упакованной матрице. В нашем случае кластеры, собранные из кольцевых групп, представляют собой упорядоченные фрагменты борокислородной сетки, тогда как некольцевые группы, собранные из «свободных» BO_4 , тригональных единиц BO_3 , метаборатных единиц BO_2O^- , пиро- и ортоборатных групп, являются неупорядоченными фрагментами сетки расплава. В результате диффузионный обмен происходит между упорядоченными и «неупорядоченными» компонентами расплава. Этот обмен происходит посредством более подвижных ионов щелочных металлов.

Стоит отметить, что в ряду расплавов $\text{LiB} \rightarrow \text{NaB} \rightarrow \text{KB} \rightarrow \text{CsB}$ тангенс угла потерь возрастает ($\operatorname{tg} \delta$) (табл. 3). Известно, что в этом ряду катион-модификатор взаимодействует с большим числом кислородных атомов – это является причиной увеличения размеров образующихся в системе кластеров, несмотря на то, что по данным КР-спектроскопии [25, 26, 29] концентрация полиэдров BO_4 в этом ряду снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты анализа динамических вязкоупругих характеристик щелочноборатных расплавов. Показано влияние природы катиона щелочного металла на вязкоупругие свойства расплавов. Установлено, что вязкоупругие характеристики (η' , G' , $\operatorname{tg} \delta$, τ_i) связаны с надструктурными единицами расплавов, которые образуют кластеры, в состав которых входят ионы щелочных металлов.

Найдено, что низкочастотная вязкоупругая релаксация составляет $\sim 10^{-1}$ с. Релаксационный процесс объяснен диффузионным обменом возбужденных атомов между кластерами и «фоновыми» некольцевыми группами расплавов. Показано, что структурные единицы расплавов не успевают реагировать на внешние периодические возмущения, что приводит к появлению упругих свойств расплава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания Института металлургии УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воларович М.П., Толстой Д.М. Исследование внутреннего трения двойной системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--B}_2\text{O}_3$ в расплавленном состоянии // Изв. Акад. наук СССР. 1930. № 9. С. 897–906.
2. Shartsis L., Capps S.W., Spinner S. Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates // Journal of the American Ceramic Society. 1953. V. 36. № 10. P. 319–326.
3. Li P.-Ch., Ghose A.C., Su G.-J. Viscosity Determination of Boron Oxide and Binary Borates // J. American Ceramic Society. 1962. V. 45. № 2. P. 83–88.
4. Богданов В.Н., Михайлов И.Г., Немилев С.В. Изучение методом ультразвуковой спектроскопии и вискозиметрии структуры расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ // Акустический журнал. 1974. Т. XX. № 4. С. 511–517.
5. Tandon S., Agrawal R.D., Kapoor M.L. Viscosity of Molten $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ Slags // J. American Ceramic Society. 1994. V. 77. № 4. P. 1032–1036.
6. Kaiura G.H., Toguri J.M. The viscosity and structure of sodium borate melts // Physics and chemistry of glasses. 1976. V. 17. № 3. P. 62–69.
7. Мусихин В.И., Кудряшов В.Н. Строение и свойства металлургических расплавов. Свердловск: Ин-т металлургии УНЦ АН СССР, 1974. Т. 28. С. 91–96.
8. Liu H., Shen G., Wang X., Wei J.D. Viscosity and IR investigations in the $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ system // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2000. V. 40. P. 235–241.
9. Ota R., Soga N., Yogyo-Kyokai-Shi. Viscosity of binary alkali borates // Journal of the Ceramic Society of Japan. 1983. V. 91. № 6. P. 265–271 (in Japanese).
10. Nakashima K., Kawagoe T., Ookado T., Mori K. Viscosity of binary borate and ternary borosilicate Melts // Proceedings of the 5th Intern. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney, Australia, Jan. 5–8, 1997. Warrendale: Iron and Steel Society, 1997. P. 215–221.
11. Воларович М.П., Фридман Р.С. Исследование вязкости системы $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--B}_2\text{O}_3$ в расплавленном состоянии // ЖФХ. 1937. Т. 9. № 2. С. 177–181.
12. Matusita K., Watanabe T., Kamiya K., Sakka S. Viscosities of Single and Mixed Alkali Borate Glasses // Phys. Chem Glasses. 1980. V. 21. P. 78–84.
13. Brosh I.E., Pelton A.D., Decterov S.A. A model to calculate the viscosity of silicate melts Part V: Borosilicate melts containing alkali metals // Int. J. of Mat. Res. 2012. V. 103. № 5. P. 537–550.
14. Coughanour L.W., Shartsis L., Shermer H.F. Viscosity, Density and Electrical Resistivity of Molten Alkaline-Earth Borate Glasses with 3 mol. % of Potassium Oxide // Journal of American Ceramic Society. 1958. V. 41. № 8. P. 324–329.

15. *Leedecke C.J., Clifton G.B.* Viscous flow in binary borate melts // *Matter Sci Res.* 1978. V. 12. P. 413–426.
16. *Li P.C., Anil C.Gh., Su G.-J.* Viscosity of molten rubidium and caesium borates // *Phys. Chem. Glasses.* 1960. V. 1. № 6. P. 202–203.
17. *Visser T.J.M., Stevels J.M.* Rheological properties of boric oxide and alkali borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1972. V. 7. P. 376–394.
18. *Соловьев А.Н., Каплун А.Б.* Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
19. *Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А.* Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория.* 1985. Т. 51. № 9. С. 56–57.
20. *Бэтчелор Дж.* Введение в динамику жидкостей / Пер. с англ. М.: Мир, 1973.
21. *Shartsis L., Capps W., Spinner S.* Density and Expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses // *J. Am. Cer. Soc.* 1953. V. 36. № 2. P. 35–43.
22. *Li P.-C., Anil C.Gh., Su G.-J.* Letters to the Editor - Density of molten boron oxide, rubidium and caesium borates // *Phys. Chem. Glasses.* 1960. V. 1. P. 198–200.
23. *Кирсанов. Е.А., Матвеев В.Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем: Структурный подход. М.: Техносфера, 2016. 379 с.
24. *Демкин В.П., Мельничук С.В., Удуги В.В., Тютрин И., Руденко Т.В., Криницына Д.Б.* Определение вязкоупругих характеристик цельной крови на основе метода низкочастотной пьезотромбоэластографии // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2019. Т. 62. № 12. С. 55–62.
25. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
26. *Konijnendijk W.L., Stevels J.M.* The structure of borate glasses studied by Raman scattering // *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. V. 18. P. 307–331.
27. *Kamitsos E.I.* Modifying role of Alkali-metal Cations in Borate Glass Networks // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 1604–1611.
28. *Kamitsos E.I.* Cation-Network Interactions in Binary Alkali Metal Borate Glasses. A Far-Infrared Study // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 5807–5813.
29. *Осипов А.А., Осипова Л.М.* Структура стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света <http://i.uran.ru/webcab/system/files/journalspdf/fizika-i-himiya-stekla/fizika-i-himiya-stekla-2014-t.40-n-4/20144.pdf> // *Физика и Химия стекла.* 2014. Т. 40. № 4. С. 521–534.
30. *Vegiri A., Varsamis C.-P. E., Kamitsos E.I.* Molecular dynamics investigation of mixed-alkali borate glasses: Short-range order structure and alkali-ion environments // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. № 184202.
31. *Исакович М.А., Чабан И.А.* Распространение волн в сильновязких жидкостях // *ЖЭТФ.* 1966. Т. 50. № 5. С. 1343–1362.

УДК 542.05, 666.11.01, 621.039.736

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЦЕЗИЯ И/ИЛИ СТРОНЦИЯ**

© 2024 г. Карпович Н. Ф.^{1,*}, Алой А. С.¹, Сластухина П. В.¹, Кольцова Т. И.¹,
Орлова В. А.¹, Тюрнина Н. Г.², Тюрнина З. Г.²

¹АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
Россия, 198021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28

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

*e-mail: knf@khlopin.ru

Поступила в редакцию 27.05.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Объектом исследования являются боросиликатные стекла с отдельным и совместным включением оксидов Cs и/или Sr в количестве 5, 10 и 15 мас. %, которые могут быть использованы в схеме фракционирования жидких высокоактивных отходов от переработки отработанного ядерного топлива. При изучении физико-химических, теплофизических и механических свойств синтезированных стекол основное внимание уделялось их соответствию критериям качества, установленным в нормативном документе НП-019-15. Исследования стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что их структура меняется незначительно относительно структуры исходной стеклофритты. Исключением стало стекло с включением 15 мас. % Cs₂O, на КР-спектрах которого появились новые полосы, а также происходило увеличение его молярного объема и уменьшение температуры стеклования. Однако эти изменения практически не отразились на теплофизических и механических характеристиках. Полученные данные показали, что свойства стекол в изученном интервале концентраций оксидов Cs и/или Sr удовлетворяют действующим критериям качества продукта в виде остеклованных концентратов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr после фракционирования жидких ВАО.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, оксид цезия, оксид стронция, структура, термическая устойчивость, механическая прочность

DOI: 10.31857/S0132665124060041, **EDN:** DWPTXU

ВВЕДЕНИЕ

Замыкание ядерного топливного цикла является стратегической государственной задачей, направленной на обеспечение ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации. Одним из сдерживающих факторов реализации масштабной переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является образование жидких высокоактивных отходов (ВАО). В настоящее время в процессе переработки ОЯТ образующийся рафинат ВАО подлежит остекловыванию. После длительного хранения в контролируемых условиях остеклованные ВАО направляются в пункт глубинного захоронения.

Уменьшение периода потенциальной опасности остеклованных ВАО, направляемых на захоронение, может быть решено за счет фракционирования ВАО,

в ходе которого наиболее тепловыделяющие, долгоживущие и радиотоксичные радионуклиды (радиоактивные изотопы цезия, стронция, йода, технеция и др.) выделяются в отдельные фракции в соответствии с их периодом полураспада и свойствами.

Для достижения минимального объема захораниваемых ВАО необходима оптимизация составов стекол, которые могут включать как один единственный радионуклид, так и несколько групп изотопов. Перспективность использования боросиликатного стекла в качестве такой матрицы обусловлена простотой технологии и высоким коэффициентом сокращения объема ВАО [1, 2].

Выделение цезий-стронциевой фракции и ее остекловывание в форме боросиликатного стекла позволяет перейти к приповерхностному захоронению и улучшает геохимический баланс между отвержденной формой отходов и окружающей средой [3, 4]. Согласно различным оценкам, расходы на окончательное захоронение отходов при таком подходе могут быть сокращены на 50–60%. Учитывая, что цезий и стронций выделяются в отдельную фракцию, исследования, направленные на разработку состава боросиликатного стекла с повышенным содержанием этих радионуклидов, являются весьма актуальными [4, 5]. Практически все работы, проводимые в области изучения поведения стекла в применении к иммобилизации РАО, нацелены на получение данных, позволяющих проводить долгосрочное моделирование процессов хранения остеклованных отходов, а также на оптимизацию и унификацию условий проведения указанного выше технологического цикла.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и ряда свойств боросиликатных стекол, полученных с использованием фритты, разработанной для РАО опытно-демонстрационного центра Горно-химического комбината (ОДЦ ГХК) [5], содержащих 5, 10, 15 мас. % оксидов Cs и/или Sr.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОБОРУДОВАНИЕ

Оценка аморфности синтезированных стекол проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D2 PHASER BRUKER. Состав и однородность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) при помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA3 XM фирмы TESCAN. Характеристика однородности – коэффициент вариации – рассчитывалась по формуле

$$K = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где K – коэффициент вариации, отражающий степень отклонения содержания рассматриваемого компонента стекла от среднего значения его содержания в стекле, %; S – среднеквадратичное отклонение, которое дает абсолютную оценку меры разбросанности значений; $\bar{x}$ – среднее содержание рассматриваемого компонента в стекле. Коэффициент вариации определялся для элементов Na, Si, Al, Ca, Mn, Sr, Cs.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на рамановском спектрометре Bruker Senterra II в спектральном диапазоне от 50 до 1450 см^{-1} с длиной волны лазера 785 нм (спектральное разрешение – 1.5 см^{-1} , мощность лазера – 100 мВт). Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программы OPUS 8.2. Для каждого спектра выполнена процедура коррекции базовой линии.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ [6] с использованием аналитических весов OHAUS Explorer E 1214 (ошибка измерения – $\pm 0.2\%$). Расчет молярного объема (V) выполняли по формуле $V = M/\rho$, где M – молярная масса стекла, ρ – плотность стекла [7].

Определение микротвердости по Виккерсу проводили по ГОСТ [8] с помощью микротвердомера Tinius Olsen с цифровым индикатором FH-006. Измерения осуществляли при нагрузке 0.98 Н (0.05 кгс), время нагружения составляло 10 с. Величина микротвердости рассчитывалась по результатам измерений 15 отпечатков.

Температуры стеклования (T_g) и кристаллизации определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 (МОМ), при динамическом нагреве до температуры 1050 °С со скоростью нагрева 10 °С в мин в воздушной атмосфере.

Кристаллизационную устойчивость стекла оценивали с использованием РФА после изотермической выдержки в течение 600 ч при температуре 450 °С. Исследования проводили на образцах стекол в виде пластинок, которые размещались в печи на керамической подложке.

Механическую прочность на сжатие и изгиб определяли по методике [9] с использованием разрывной машины Shimadzu AG-300kNX. Прочность на сжатие определяли на образцах, имеющих размеры 10 × 10 × 10 мм, согласно формуле

$$\sigma_{\text{сж.}} = \frac{P \cdot a}{(b \cdot h)}. \quad (2)$$

Прочность на изгиб определяли на образцах исследуемых стекол, имеющих размеры 5 × 5 × 45 мм, согласно формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = 3/2 \cdot \frac{P \cdot K \cdot a}{(b \cdot h^2)} \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – прочность при изгибе, МПа; P – разрушающая сила, Н; K – коэффициент базы испытаний; b – ширина образца, м; h – высота образца, м; a – ускорение свободного падения, 9.81 м/с².

Модуль Юнга определяли акустическим методом на образцах в виде брусков, имеющих размеры 5 × 5 × 45 мм, для этого использовали прибор «Звук-130». Количество измерений – не менее трех.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол

Навеска, представляющая собой смесь фритты, разработанной для РАО ОДЦ ГХК [5], и нитратов цезия и/или стронция марок «Ч.д.а.» в необходимых пропорциях, перемешивалась в фарфоровом барабане с мелющими телами в шаровой мельнице BML-2 в течение 2 ч с целью гомогенизации. Синтез стекол проводили методом плавки шихты в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в печи с силовыми нагревателями при температуре 1150 °С, длительность изотермической выдержки составляла 2 ч. Расплав стекла отливали в стальную изложницу, предварительно разогретую на электрической плите до температуры 250–300 °С во избежание растрескивания образца при охлаждении. Отжиг стекол после отливки проводили в электропечи СНОЛ 12/12 при температуре 420 °С в течение 2 ч с дальнейшим остыванием до комнатной температуры вместе с печью.

Таблица 1. Химический состав синтезированных стекол (по синтезу), мас. %

№ состава	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	MnO ₂	SrO	Cs ₂ O
Фрит-та	12.50	57.00	3.00	3.00	18.00	3.50	3.00	—	—
1	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	5.00	—
2	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	10.00	—
3	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	15.00	—
4	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	—	5.00
5	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	—	10.00
6	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	—	15.00
7	11.88	54.15	2.85	2.85	17.10	3.33	2.85	1.57	3.43
8	11.25	51.30	2.70	2.70	16.20	3.15	2.70	3.15	6.85
9	10.63	48.45	2.55	2.55	15.30	2.98	2.55	4.72	10.28

Всего было синтезировано 9 образцов стекол, составы которых приведены в табл. 1.

Для составов 7–9 (табл. 1) соотношение оксидов Cs и Sr было определено исходя из их количеств в жидких ВАО.

Синтезированные стекла имели темно-фиолетовый цвет, признаков кристаллизации, пузырей, свилей и непровара не наблюдалось.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Однородность

По результатам РФА на дифрактограммах всех синтезированных стекол присутствовал один диффузионный максимум, что свидетельствует об их аморфности и отсутствии кристаллических фаз.

Коэффициент вариации, рассчитанный по формуле (1), по результатам анализа СЭМ/РСМА всех элементов, входящих в составы стекол, включая Cs и Sr, находился в пределах 10%, что говорит об однородном их распределении.

Дополнительно однородность оценивали по величине микротвердости по Виккерсу, значения которых приведены в табл. 2. Незначительный разброс этих значений и невысокие показатели величин стандартного отклонения свидетельствуют об однородности исследуемых стекол по составу и структуре, отсутствию зон ликвации и микротрещин.

Структура

Спектры КР, полученные в диапазоне 200–1450 см⁻¹, приведены на рис. 1–3. На спектрах всех образцов имеется выраженный широкий максимум 1300–1420 см⁻¹. Высоочастотный интервал 1250–1600 см⁻¹ на КР-спектрах боросиликатных стекол характеризует колебания ассиметричных и симметричных боратных группировок в тройной [BO₃] и четверной координации [BO₄] [10, 11]. Наибольшее количество выраженных полос наблюдается на спектрах образцов с Cs, при увеличении его содержания полоса 1354 см⁻¹ смещается в область

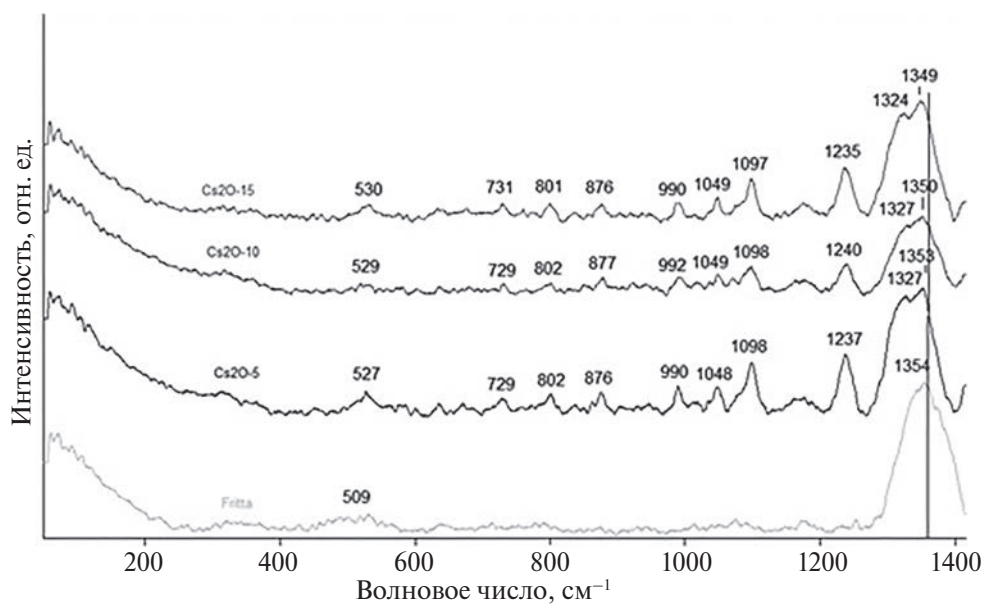
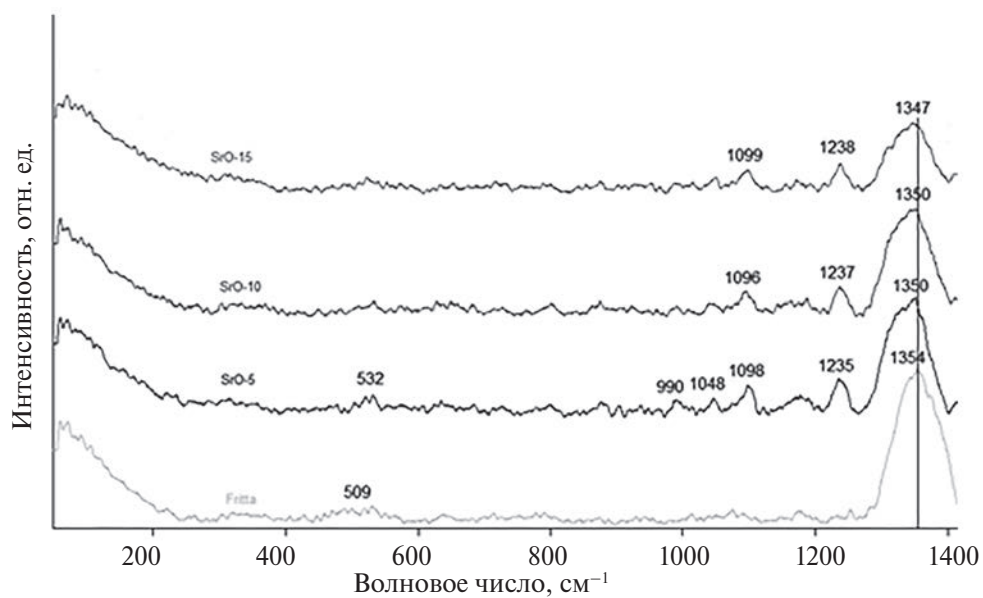
Таблица 2. Микротвердость по Виккерсу ($\pm$ величина стандартного отклонения)

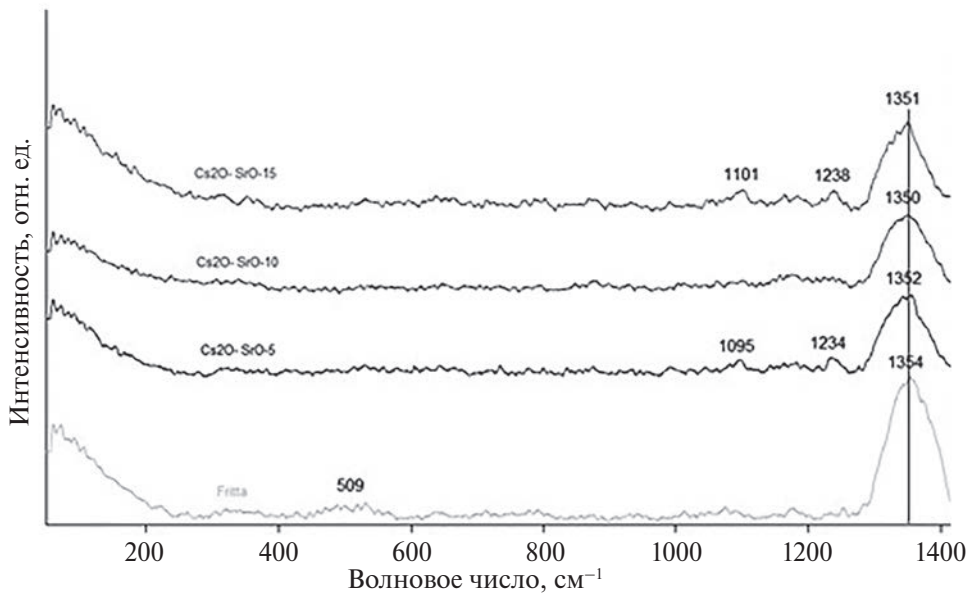
Содержание Cs ₂ O и/или SrO	мас., %	Микротвердость по Виккерсу, ГПа
Фритта	—	Не определяли
SrO	5	7.68 $\pm$ 0.26
	10	7.66 $\pm$ 0.35
	15	7.65 $\pm$ 0.41
Cs ₂ O	5	8.00 $\pm$ 0.18
	10	7.88 $\pm$ 0.23
	15	7.65 $\pm$ 0.40
Cs ₂ O + SrO	5	7.37 $\pm$ 0.29
	10	7.96 $\pm$ 0.42
	15	7.63 $\pm$ 0.31

низких частот с появлением новой полосы 1327 при концентрациях 5 и 10 мас. % и 1324 см⁻¹ при концентрации 15 мас. % оксида Cs. КР-спектры стронциевых и стекол с суммой Cs и Sr имеют примерно одинаковый вид. Высокочастотные области для цезиевых стекол и образцов, содержащих стронций, различаются. В случае стекол со стронцием высокочастотная полоса носит ассиметричный характер, при этом она не разрешается, доминирует более высокочастотная область. Согласно работе [11], полоса 1340–1360 см⁻¹ относится к колебаниям дипентаборатной группировки, в которой возможны различные сочетания [BO₄] и [BO₃], а смещение полосы в низкочастотную область и появление линии 1324 см⁻¹ могут указывать на увеличение бора в тройной координации [BO₃] с уменьшением бора в четвертной координации [BO₄] [10].

На спектрах всех исследованных образцов проявляются хорошо выраженные полосы 1240 и 1098 см⁻¹, для цезиевых стекол также имеются полосы 1049, 990, 878, 802, 730, хорошо выражена полоса в диапазоне 520–535 см⁻¹ при всех концентрациях цезия. Максимумы в области 1200, 1035–1100 см⁻¹ относят к колебаниям тетраэдров [SiO₄] с одним (структурные единицы Q₃), двумя (Q₂) и тремя (Q₁) немостиковыми атомами кислорода [12]. Полоса около 990 см⁻¹ возникает вследствие валентных колебаний связи B–O–Si, полоса 877 см⁻¹ связана с колебаниями связи Si–O–Si и отождествляется с параметром Q₁ [13]. Полосы в области 500–600 см⁻¹ приписываются деформационным колебаниям связей двух типов Si–O–Si и Si–O–B [14], а полосы в диапазоне 450–570 см⁻¹ относят к валентным колебаниям B–O–B в тетраэдрах [BO₄] [15] или, в алюмоборосиликатных стеклах, к Al–O–Al в [AlO₄] (табл. 3) [16, 17].

В обзоре [10] показано, что структурная организация бора в щелочно-боросиликатных стеклах зависит от количества щелочных оксидов. При содержании SiO₂ $\approx$ 50 мас. % оптимальное соотношение количества щелочных оксидов и оксида бора (R₂O/B₂O₃, где R – ион щелочного металла) для образования группировок [BO₄] и Al^{IV}–O–B^{IV} – менее 1, но более 0.5 (в мол. %); увеличение содержания щелочи способствует образованию бора в тройной координации и появлению немостиковых атомов кислорода, связанных с тетраэдрами SiO₄ [10].

Рис. 1. КР-спектры стекол с Cs_2O .Рис. 2. КР-спектры стекол с SrO .

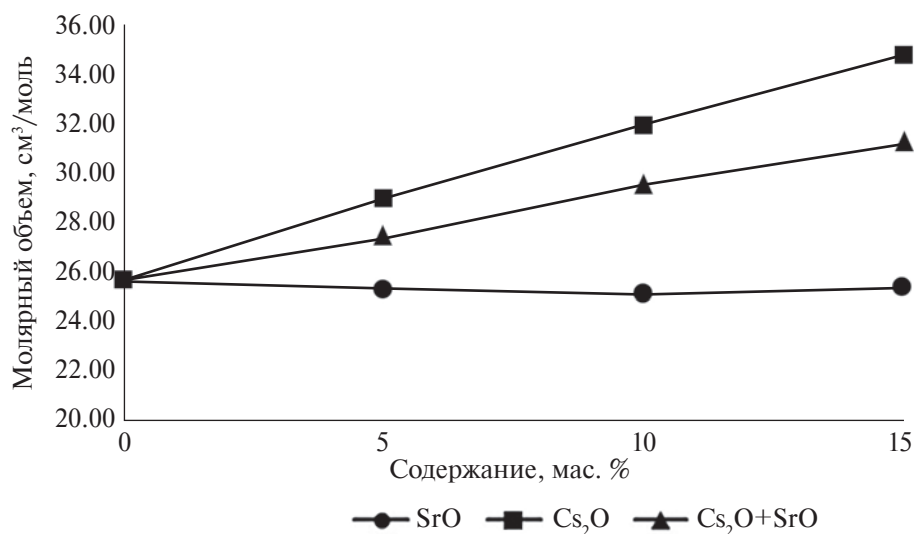
Рис. 3. КР-спектры стекол с $\text{Cs}_2\text{O}+\text{SrO}$.Таблица 3. Характеристические полосы на КР-спектрах серий стекол с включением Cs_2O и/или SrO

Стекло с содержанием			Структурная единица
Cs_2O	SrO	$\text{Cs}_2\text{O}+\text{SrO}$	
509–530	530	530	B–O–B в тетраэдрах BO_4 [14]
530	532	532	$[\text{AlO}_4]$ Al–O–B [16, 17]
730	–	–	$[\text{AlO}_4]$ [17]
802	802	–	$[\text{SiO}_4]$ [12]
876	–	–	$[\text{SiO}_4]$ [13]
990	–	–	SiO_2 (Q_2) [12]
1050	1050	–	SiO_2 (Q_3) [14]
1097	1098	1095	мостики в единицах BO_4 , дибораты [10]
1216–1240	1237	1238	Пиро-бораты [11]
1327–1324	–	–	$[\text{BO}_3]$ [13, 14]
1350–1400	1350	1350	BO_2O^- связанным со звеньями $[\text{BO}_4]$ [10]

В образцах с содержанием Sr соотношение $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \approx 0.8$, с суммой Cs и Sr это соотношение составило от 1 до 1.5, в образцах цезиевых стекол $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ – от 1.2 (5 мас. % Cs) до 1.9 (15 мас. % Cs). По-видимому, избыток щелочных оксидов в образцах цезиевых стекол вызывает изменения структуры – увеличение бора в тройной координации, присутствие немостиковых атомов кислорода, что подтверждается на КР-спектрах при смещении линии 1350 см^{-1} в область низких частот и наличии линий 1050, 990, 876, 802 см^{-1} , что может свидетельствовать о частичной деполимеризации сетки стекла.

Таблица 4. Плотность образцов стекол (г/см³)

Содержание Cs ₂ O и/или SrO	мас. %	Плотность ± 0.01 , г/см ³
Фритта	—	2.46
SrO	5	2.59
	10	2.66
	15	2.70
Cs ₂ O	5	2.57
	10	2.68
	15	2.72
Cs ₂ O + SrO	5	2.60
	10	2.66
	15	2.72

Рис. 4. Изменение молярного объема при увеличении содержания SrO и/или Cs₂O.

Плотность и молярный объем

Значения плотности исследуемых стекол с увеличением концентрации оксидов Sr и/или Cs линейно возрастают (табл. 4).

Изменение величины молярного объема стекол, характеризующего плотность упаковки боросиликатной сетки, варьировалось от 26.5 (фритта) до 35 см³/моль (см. рис. 4).

При включении SrO молярный объем не изменялся, тогда как при включении суммы Cs₂O и SrO (особенно Cs₂O) происходило его значительное увеличение.

По-видимому, ионы цезия, радиус которых на 30 % больше, чем радиус ионов стронция [18], встраиваясь в стеклообразующую сетку, разрыхляют ее более

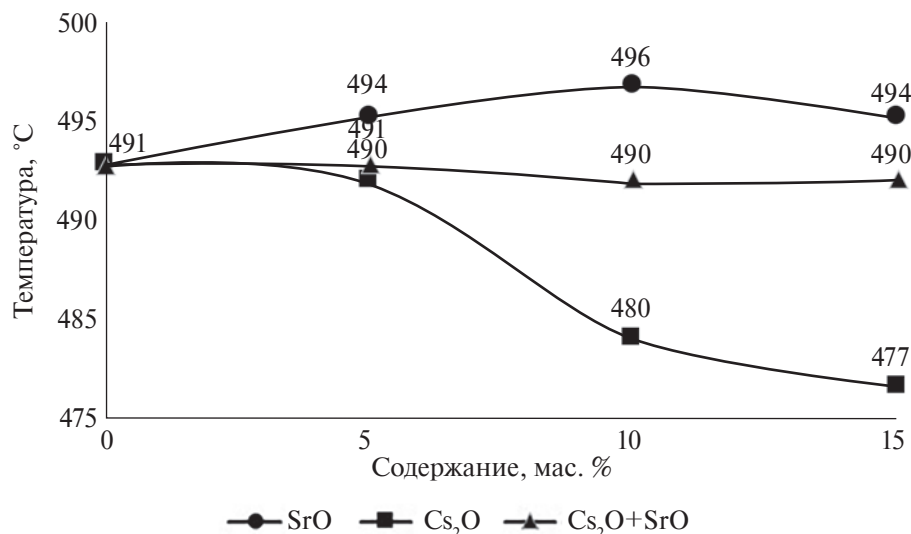


Рис. 5. Температура стеклования образцов стеклофритты и стекол с содержанием SrO и/или Cs₂O.

значительно, чем ионы стронция. Происходящее при этом изменение структуры цезийсодержащих стекол подтверждается наличием на КР-спектрах полос, относящихся к колебаниям тетраэдров [SiO₄] с немостиковыми кислородами, а также сдвигом высокочастотной полосы [BO₄] в низкочастотную область.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Температура стеклования (T_g)

На рис. 5 приведены данные T_g исходной фритты и стекол, содержащих Cs₂O и/или SrO. Анализ полученных данных показал, что добавка Sr и суммы оксидов Cs и Sr практически не изменяет температуру стеклования. Добавление оксида Cs до 15 мас. % уменьшает T_g до 477 °C.

Согласно литературным данным, в силикатных системах увеличение содержания цезия может приводить к снижению температуры стеклования вследствие деполимеризации кремний-кислородной сетки стекла. Стронций, подобно кальцию, может увеличивать степень полимеризации за счет перевода бора в четвертную координацию [19].

Кристаллизационная устойчивость

Одной из важных характеристик стекол, перспективных для захоронения РАО, является их изотермическая устойчивость. После длительной выдержки в течение 600 ч при температуре 450 °C образцы стекол сохранили форму и стеклянный блеск, не оплавившись (рис. 6). Результаты РФА показали, что стекла остались аморфными, кристаллические включения в них отсутствовали.

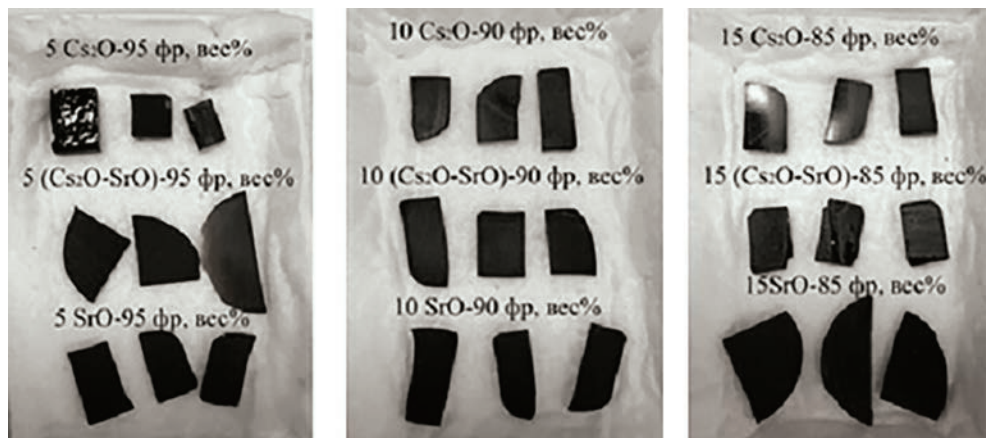


Рис. 6. Образцы стекол после 600 ч изотермической выдержки при температуре 450 °С.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прочность на сжатие и на изгиб

Анализ величин прочности показал, что увеличение содержания оксидов Cs и Sr практически не оказывает влияния на прочность на изгиб и находится в пределах 95–116 МПа. По требованиям безопасности НП-019-15, нормирующих показатели качества стеклоподобного компаунда с РАО, эта величина должна быть не менее 9 МПа [20].

Увеличение содержания цезия понижает прочность на сжатие от 441 (5 мас. % Cs_2O) до 297 МПа (15 мас. % Cs_2O), стронция — от 435 (5 мас. % SrO) до 385 МПа (15 мас. % SrO), суммы оксидов — от 494 до 307 МПа.

Несмотря на то, что при увеличении содержания цезия до 15 мас. % прочность на сжатие значительно уменьшается, ее значение остается в пределах нормируемого — не менее 41 МПа [20].

Модуль Юнга

Значения модуля Юнга для всех исследованных стекол находятся в интервале $(6.5\text{--}7.5) \cdot 10^{10}$ Па, по нормам НП-019-15 это значение не должно быть менее $5.4 \cdot 10^{10}$ Па [20].

Модуль Юнга образцов стекол при увеличении содержания Sr практически не изменяется (см. рис. 7). Модуль Юнга стекол с Cs имеет наименьшие значения и при увеличении его содержания уменьшается. Модуль Юнга образцов, содержащих сумму стронция и цезия, изменяется подобно значениям образцов, содержащих цезий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы боросиликатные стекла с высоким содержанием цезия и стронция (5, 10, 15 мас. % оксидов).

Изучение структуры цезиевых стекол методом комбинационного рассеяния выявило частичную деполимеризацию сетки стекла. На КР-спектрах при

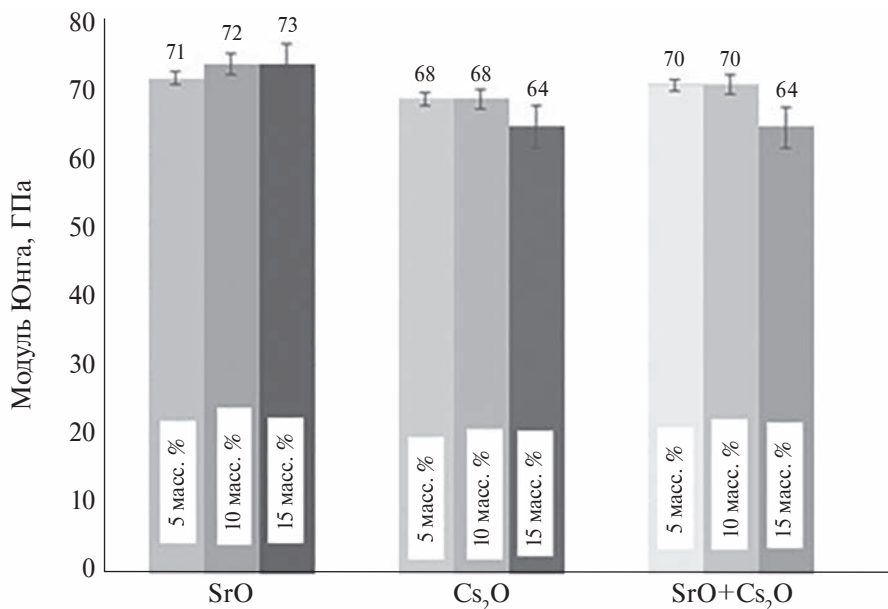


Рис. 7. Модуль Юнга образцов стекол.

увеличении содержания Cs_2O до 15 мас. % появляются полосы, подтверждающие переход бора в тройную координацию, с уменьшением бора в четвертной координации, количество немостиковых кислородов, связанных с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ в сетке, возросло.

В образцах стекла со стронцием полос, отвечающих таким эффектам, на КР-спектрах не наблюдалось, что может указывать на положительную роль иона Sr^{2+} на стабильность стекла, который, подобно иону Ca^{2+} [19], одновременно повышает его химическую стойкость.

Результаты исследований характеристик стекол показали, что образцы стекол со стронцием сохраняли свои свойства — температуру стеклования, механические свойства. При увеличении содержания цезия величина температуры стеклования понижалась, также уменьшались величины прочности на сжатие и модуль Юнга.

Проведенный комплекс исследований показал, что теплофизические и механические свойства стекол в исследованном интервале концентраций оксидов цезия и стронция удовлетворяют действующим требованиям к качеству стеклоподобного компаунда с ^{137}Cs и ^{90}Sr [20].

Для окончательного подтверждения данного вывода проведены исследования водоустойчивости и радиационной стойкости этих стекол, результаты которых будут приведены в следующей публикации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность д.т.н. С.Н. Перевислову за помощь в измерении механической прочности стекол.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Алой А.С., Пузиков Е.А., Шадрин А.Ю., Аляпышев М.Ю. Проблемы модернизации экстракционной переработки отработавшего топлива // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Современные проблемы ядерного топливного цикла. 2010. Т. LIX. № 3. С. 12–23.
2. Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985. (Technical Reports Series, № 257).
3. Feasibility of Separation and Utilization of Cesium and Strontium from High Level Liquid Waste. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1993. (Technical Report Series, № 356).
4. Aloy A.S., Koltsova T.I., Trofimemko A.V. Glass Waste Form Performance for Disposal of the Cesium and Strontium Concentrate Resulting from the Partitioning of HLW // MRS Proceedings. 1997. V. 506. P. 901–906.
5. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67–75.
6. ГОСТ 9553-2017. Стекло и изделия из него. Метод определения плотности. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.
7. Голуе В.И., Шульга Т.Ф. Расчет молярного объема оксидных стекол в зависимости от их состава // Вопросы химии и химической технологии. 2010. № 4. С. 149–153.
8. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1993. 35 с.
9. ГОСТ 32281.1-2013. Стекло и изделия из него. Определение прочности на изгиб. Основные принципы проведения испытаний. М.: Стандартинформ, 2014. 19 с.
10. Hubert M., Faber A.J. On the structural role of boron in borosilicate glasses // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B. 2014. V. 55 (3). P. 136–158.
11. Yadav A.K., Singha P. A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 67583–67609.
12. El Felss N., Gharzouni A., Colas M., Cornette J., Sobrados I., Rossignol S. Structural study of the effect of mineral additives on the transparency, stability and ageing of silicate gels // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 96. № 1. P. 265–275.
13. Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. Raman study of lead borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. V. 126. № 3. P. 224–230.
14. McMillan P.F. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy // American Mineralogist. 1984. V. 69. № 6. P. 622–644.
15. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 321. P. 157–168.
16. Kidari A., Dussossoy J.-L., Brackx E., Caurant D., Magnin M., Bardez-Giboire I. Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified SiO₂–B₂O₃–Na₂O–Al₂O₃–CaO High Level Waste Glass // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. Is. 8. P. 2537–2544.

17. Wang S., Rani E., Gyakwaa F., Singh H., King G., Shu Q., Cao W., Huttula M., Fabritius T. Unveiling Non-isothermal Crystallization of CaO–Al₂O₃–B₂O₃–Na₂O–Li₂O–SiO₂ Glass via *In Situ* X-ray Scattering and Raman Spectroscopy // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 18. P. 7017–7025.
18. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб.: Отдел оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ, 1998. 188 с.
19. Stoch P. Cs containing borosilicate waste glasses // *Optica Applicata*. 2008. V. XXXVIII. № 1. С. 237–243.
20. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) (В редакции приказа Ростехнадзора от 13.09.2021 № 299) : Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242.

УДК 548

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСОБОРОГЕРМАНАТА
 $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ © 2024 г. Сукачев Н. В.¹, Шаблинский А. П.², Кржижановская М. Г.^{1,2},
Бубнова Р. С.^{1,*}¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2²Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. Кристаллографии,
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*e-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Исследовано термическое расширение оксоборогерманата самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ методом терморентгенографии в интервале температур 30–1200 °С. Рассчитаны коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 9.59(12)$, $\alpha_c = 7.56(13)$, $\alpha_V = 26.74(30) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 30 °С; $\alpha_a = 14.44(12)$, $\alpha_c = 10.74(13)$, $\alpha_V = 39.61(28) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 1200 °С. Проведена структурная трактовка анизотропии термического расширения. С увеличением температуры степень анизотропии практически не меняется, минимально структура расширяется вдоль оси *c*, а максимально в плоскости *ab*, перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников BO_3 в кристаллической структуре. Уточнена температура плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

Ключевые слова: борогерманат самария, флюоритовые модули, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665124060054, **EDN:** DWGPAY

ВВЕДЕНИЕ

Борогерманаты проявляют большое кристаллохимическое разнообразие благодаря тому, что полиэдры В–О и Ge–О могут иметь каждый по три различные координации: “гантельную” BO_2 , треугольную BO_3 , тетраэдрическую BO_4 и тетраэдрическую GeO_4 , тригонально-дипирамидальную GeO_5 и октаэдрическую GeO_6 соответственно. Также данные соединения обладают богатыми магнитными, люминесцентными, нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1–4]. Кроме того, борогерманаты обладают такими превосходными свойствами, как широкие области прозрачности, высокие пороги оптической устойчивости к повреждениям, а также высокая термическая стабильность. Германаты также являются важным классом цеолитов или пористых материалов, обладающими такими свойствами, как селективный по форме катализ и ионообменные свойства [5–7].

За счет большой встречаемости среди боратов и борогерманатов нецентросимметричных (NCS) кристаллических структур данные соединения привлекают большое внимание ученых благодаря возможному применению некоторых из них в лазерных технологиях [8]. Нецентросимметричные соединения имеют большое

значение в материаловедении и технике благодаря своим полезным физическим свойствам (нелинейно-оптическим, термоэлектрическим и др.). Оксоборогерманат самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ относится к подобного рода структурам.

С этой целью стало необходимым изучить термическое расширение оксоборогерманата самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$, поскольку лазерные материалы часто применяются не при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ осуществлялся методом твердофазных реакций. В качестве исходных реактивов использовали Sm_2O_3 марки «хч», H_3BO_3 марки «о.с.ч.» и GeO_2 марки «о.с.ч.», которые были смешаны в стехиометрическом соотношении.

После предварительного обжига шихты при 200 °С в течение 72 ч она была растерта в агатовой ступке и были спрессованы таблетки, которые подвергались обжигу в Pt-тиглях в течение 30 ч при температурах 500, 700, 1000 и 1200 °С с промежуточным перетиранием.

Фазовый состав образца на каждой стадии синтеза определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Rigaku MiniFlex II, излучение CuK_α). Первичную обработку данных и расчет параметров элементарной ячейки в исследуемых образцах проводили в программном комплексе ThetaToTensor [14].

Фазовый анализ показал, что при 700 °С началось протекание реакции, а после финального обжига при 1200 °С образец оказался гомогенным.

Термическое расширение исследовали методом порошковой терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение CoK_α , геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra) с высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500. Интервал углов дифракции $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, интервал температур – 30–1200 °С, шаг по температуре – 30 °С.

Коэффициенты термического расширения рассчитывали с применением программного комплекса RietveldToTensor [15]. При каждой температуре уточняли параметры элементарной ячейки, нулевое положение счетчика, сдвиг плоскости образца от аксиальной оси гониометра, полуширину пиков. Факторы схожести: $R_{wp} = 0.044$, $R_p = 0.026$, $R_{exp} = 0.017$ при 30 °С и $R_{wp} = 0.049$, $R_p = 0.0298$, $R_{exp} = 0.0174$ при 1200 °С.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 449C в платиново-родиевом тигле, на воздухе, в температурном интервале 20–1500 °С. Масса навески – 20 мг, скорость нагревания – 20 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные термического анализа

На кривой ДСК начало эндотермического эффекта, соответствующего температуре плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$, было определено при температуре при 1305 °С по изменению первой производной кривой ДСК (рис. 1). Никаких других эффектов на кривой ДСК не

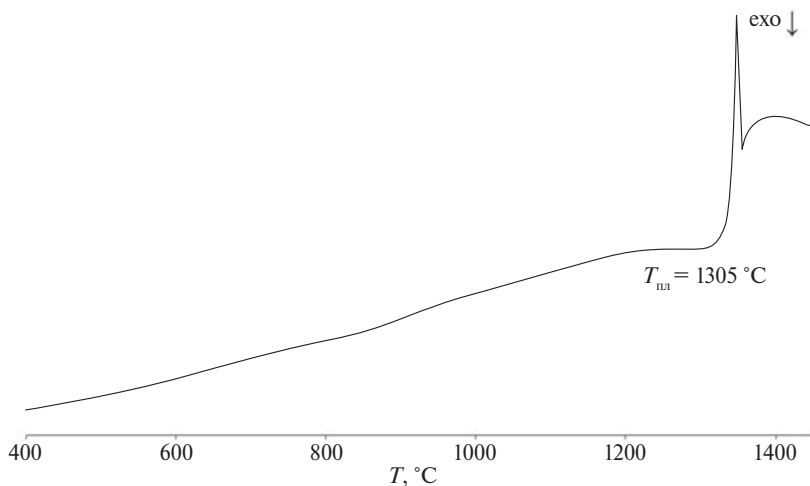


Рис. 1. Кривая ДСК $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

наблюдалось. Согласно данным термогравиметрии (ТГ), потеря массы практически не наблюдалась.

Описание кристаллической структуры

Кристаллическая структура $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ представляет собой каркас, состоящий из изолированных треугольных групп BO_3 и изолированных тетраэдров GeO_4 , соединенных через вершины и грани полиэдрами $\text{Sm}-\text{O}$, пространственная группа P3_1 .

В соответствии с описанием кристаллической структуры, приведенным в [9], атомы Sm и O образуют псевдоплотнейшую шаровую упаковку, в которой можно выделить шесть неэквивалентных слоев.

Атомы бора (шесть независимых позиций) координированы тремя атомами кислорода, формируя треугольные радикалы BO_3 со средними длинами связей: $\text{B}(1) - 1.36-1.41$, $\text{B}(2) - 1.31-1.42$, $\text{B}(3) - 1.34-1.44$, $\text{B}(4) - 1.36-1.40$, $\text{B}(5) - 1.31-1.38$ Å. Треугольный радикал $\text{B}(6)\text{O}_3$ статистически разупорядочен, для него локализовано 5 атомов кислорода с длинами связей $1.16-1.54$ Å. Позиции $\text{O}(25)-\text{O}(28)$ частично заселены на 50%. Атомы Ge имеют две независимые позиции, они координированы четырьмя атомами кислорода, образуя практически правильные тетраэдры, с длинами связей $\text{Ge}(1) 1.70-1.74$ и $\text{Ge}(2) 1.74-1.76$ Å.

Атомы Sm в структуре образуют полиэдры $\text{Sm}-\text{O}$ с координационными числами от 6 до 10, все полиэдры искажены.

Поскольку в кристаллической структуре есть атомы кислорода $\text{O}(29)-\text{O}(36)$, не связанные с бором и германием, то кристаллическую структуру соединения можно описать в терминах оксоцентрированных полиэдров. Оксоцентрированные тетраэдры OSm_4 соединены между собой через общие ребра. Можно выделить слой, состоящий из восьмиценных групп тетраэдров OSm_4 . Данные слои соединяются через общие вершины [10].

Для описания слоев (двумерных каркасов) из оксоцентрированных полиэдров в кристаллической структуре $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ можно использовать

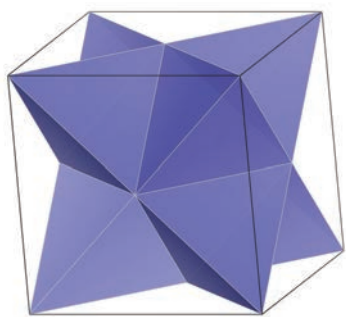


Рис. 2. Флюоритовый модуль из анионоцентрированных тетраэдров, не содержащий вакансий.

расширенную и модифицированную систематику Канга–Эйринга [11–13]. В этой систематике описание каркасных структур из анионоцентрированных тетраэдров производится через флюоритовые модули, представляющие собой флюоритовую ячейку анионоцентрированных тетраэдров с определенным набором вакансий (рис. 2) [11].

В флюоритовом модуле из анионоцентрированных тетраэдров, не содержащем вакансий, каждая вершина является общей для восьми тетраэдров (FCa₄), и каждый из них соединен ребрами с шестью соседними тетраэдрами. Предложенный Кангом и Эйрингом

способ представления [11] был развит С.В. Кривовичевым, в результате чего было выведено 22 различных типа флюоритовых модулей [12, 13]. В слоях (двумерных каркасах), состоящих из оксоцентрированных тетраэдров OSm₄ кристаллической структуры Sm₁₄(GeO₄)₂(BO₃)₆O₈, можно выделить три типа: модуль *b*, модуль *f* и модуль *i* (рис. 3).

Таким образом, слои структуры Sm₁₄(GeO₄)₂(BO₃)₆O₈ состоят из флюоритоподобных модулей, а в пустотах такого двумерного каркаса располагаются треугольники BO₃ и тетраэдры GeO₄ (рис. 4).

Данные порошковой терморентгенографии

С повышением температуры дифракционная картина соединения не претерпевала изменений. Пики закономерно смещались в область малых углов, фазовый состав образца не менялся. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки аппроксимировали полиномами второй степени в интервале температур 30–1200 °С (рис. 5, табл. 1).

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки

Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$ в интервале 25–1200 °С		
$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å ³
$9.82030(32) + 0.0000942(12)t + 0.00000002070(97)t^2$	$25.81339(90) + 0.0001952(34)t + 0.0000000355(27)t^2$	$2155.91(17) + 0.05740(64)t + 0.00001303(51)t^2$

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения α (* 10⁶ °С^{–1})

t , °С	α_a , 10 ⁶ °С ^{–1}	α_c , 10 ⁶ °С ^{–1}	$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	α_V , 10 ⁶ °С ^{–1}
30	9.59(12)	7.63(13)	1.26	26.74(30)
600	12.039(30)	9.163(32)	1.31	33.241(74)
1200	14.44(12)	10.74(13)	1.35	39.61(28)

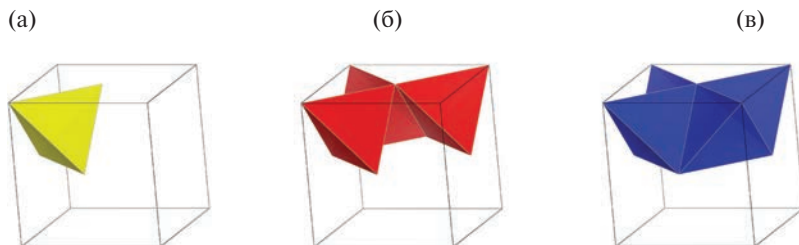


Рис. 3. Флюоритовые модули Карла–Эйринга: a – модуль b , δ – модуль f , ν – модуль i .

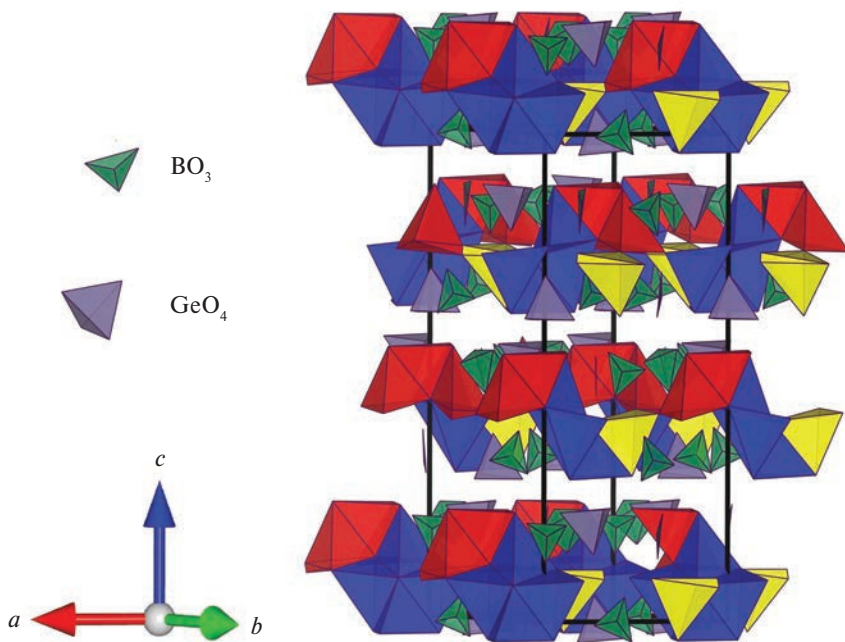


Рис. 4. Флюоритовые модули Карла–Эйринга.

Борогерманат $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ расширяется слабо анизотропно: $\alpha_a = \alpha_b = 9.59(12)$, $\alpha_c = 7.56(13)$, $\alpha_v = 26.74(30) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при $30 \text{ } ^\circ\text{C}$, и $\alpha_a = 14.44(12)$, $\alpha_c = 10.74(13)$, $\alpha_v = 39.61(28) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$. Степень анизотропии расширения ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$) практически не изменяется с температурой, но неизменно растет (табл. 2).

Максимальное термическое расширение происходит в плоскости ab , минимальное — вдоль оси c , поскольку в этом направлении расположены плоскости изолированных треугольных радикалов BO_3 (рис. 6). Такой характер термического расширения хорошо согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что термическое расширение $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ слабо анизотропно. С увеличением температуры степень анизотропии практически не

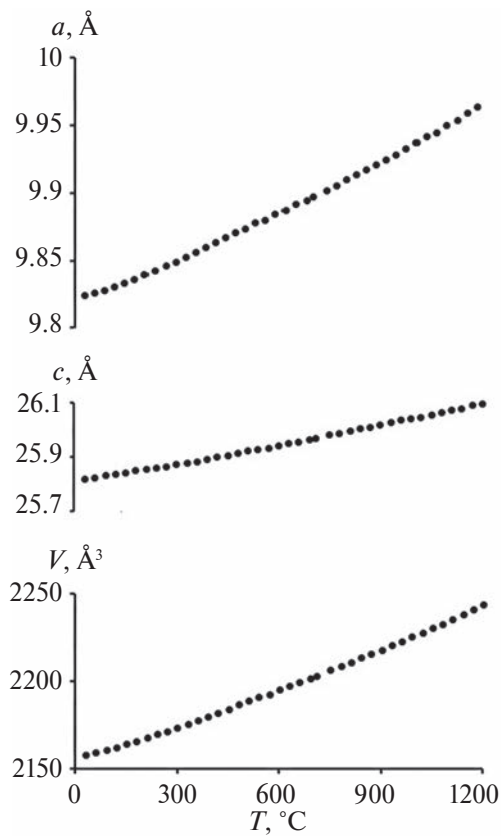


Рис. 5. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки борогерманата $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

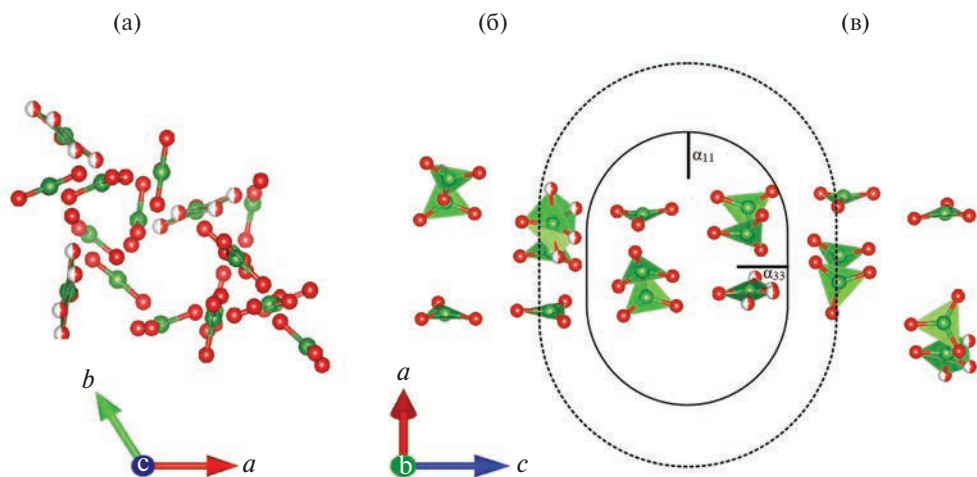


Рис. 6. Ориентация треугольных радикалов BO_3 (а) и представление термического расширение в плоскости ac (б). Сплошная линия — фигура тензора при 25 °С, штриховая — при 1200 °С.

меняется, коэффициенты термического расширения возрастают вследствие возрастания теплового движения атомов. Установлено, что минимально структура расширяется вдоль оси c , максимально – в плоскости ab , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников VO_3 в кристаллической структуре. Уточнена температура плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00317 (Рентген-дифракционные исследования) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 1023033000085-7-1.4.3, ИХС РАН) (синтез образцов). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.т.н. В.Л. Уголкуву за выполнение эксперимента ДСК и ТГ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Truong L.N., Dussauze M., Fargin E., Santos L., Vigouroux H., Fargues A., Adamietz F., Rodriguez V.* Isotropic octupolar second harmonic generation response in LaBGeO_5 glass-ceramic with spherulitic precipitation // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V 106. № 161901.
2. *Sun X.Y., Wang W.F., Yu X.G., Li Y.N., Yang X.X., Chen H.H., Zhang Z.J., Zhao J.T.* Luminescent Properties of Eu^{3+} -activated $(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ - $x\text{GeO}_2$ - Gd_2O_3 Scintillating Glasses // *IEEE T. Nucl. Sci.* 2014. V. 61. P. 380–384.
3. *Takahashi Y., Iwasaki A., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T.* Ferroelectric Properties and Second Harmonic Intensities of Stillwellite-Type $(\text{La}, \text{Ln})\text{BGeO}_5$ Crystallized Glasses // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. 3771–3777.
4. *Zhang J.H., Kong F., Xu X., Mao J.G.* Crystal structures and second-order NLO properties of borogermanates // *Journal of Solid State Chemistry.* 2012. V. 195. P. 63–72.
5. *Bu X.H., Feng P.Y., Stucky G.D.* Isolation of germanate sheets with three-membered rings a possible precursor to three-dimensional zeolite-type germinates // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3423–3424.
6. *Keeffe M.O., Yaghi O.M.* Germanate Zeolites Contrasting the Behavior of Germanate and Silicate Structures Built from Cubic T_8O_{20} Units ($\text{T} = \text{Ge}$ or Si) // *Chem. Eur. J.* 1999. V. 5. P. 2796–2801.
7. *Zhou Y., Zhu H., Chen Z., Chen M., Xu Y., Zhang H., Zhao D.* A Large 24-Membered-ring Germanate Zeolite-type Open-framework Structure with Three-dimensional Intersecting Channels // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2166–2168.
8. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates A Rich Source for Optical Materials // *Chemical Reviews.* 2020. V. 121(3). P. 1130–1202.
9. *Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф.* Кристаллические структуры $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) и $\text{Tb}_{34}^{3+}\text{Tb}_{54}^{4+}(\text{GeO}_4)_{12}\text{O}_{59}$ // *Журнал неорганической химии.* 1994. Т. 39. № 9. С. 556–563.

10. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимии минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров // СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
11. *Kang Z.C., Eyring L.* A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr and Tb // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 249. P. 206–212.
12. *Krivovichev S.V.* Systematic of fluorite-related structures. I. General principles // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. P. 211–219.
13. *Krivovichev S.V.* Systematic of fluorite-related structures. II. Structural diversity // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. P. 221–231.
14. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности - ThetaToTensor (ТТТ) // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
15. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. № 1. С. 48–60.
16. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
17. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr.* 2013. V. 228. P. 395–428.

УДК 544.653.22: 544.015.4: 544.778.4

**ПРЕКУРСОРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Ln}_x\text{O}_y$,
ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ**

© 2024 г. Петрова Е. В.*, Дресвянников А. Ф., Кашфразьева Л. И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68*

*e-mail: *katrin-vv@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.05.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Ln}_x\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Nd}$). Изучены особенности их формирования в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемого в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. Методами потенциодинамических поляризационных кривых, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, синхронного термического анализов и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, протекающие в электролизере, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами оксидные системы на основе бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, характеризующиеся наличием в них стабилизированной фазы тетрагонального диоксида циркония. Присутствующие в исследуемых системах атомы РЗЭ – Nd и Dy – стабилизируют $t\text{-ZrO}_2$ и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая Zr^{4+} . На последнее указывает уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм. Оно косвенно указывает и на наличие микронапряжений в микрокристаллах фаз. Последние могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами РЗЭ.

Ключевые слова: высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, прекурсоры оксидных систем, оксид алюминия, диоксид циркония, оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ)

DOI: 10.31857/S0132665124060065, **EDN:** DVULDK

ВВЕДЕНИЕ

Получение оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Ln}_x\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ и Nd) является актуальной задачей, поскольку такие системы применяются в качестве основы керамики специального назначения, твердых электролитов, люминесцентных материалов [1–4]. Для их получения используют соляно- или гидротермальный синтез, золь-гель технологии, химическое осаждение [5–8]. Порошки оксидных систем зачастую получают либо высокотемпературным гидролизом различных

соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальной обработкой продуктов реакции при комнатной температуре [5, 6]. В исследованиях [9, 10] показано, что модифицирование ионами иттрия и других элементов алюмоциркониевых оксидных систем оказывает влияние на их фазовые превращения и механические свойства.

Однако существенным недостатком химических способов получения [5–8] подобных оксидных систем является неравномерное распределение атомов элементов в объеме формирующегося материала. Для решения этой проблемы при получении прекурсоров оксидных систем на основе алюминия и циркония предлагается использовать электрохимический метод, позволяющий за счет газлифта осуществлять интенсивное перемешивание реакционной смеси и формирующейся суспензии из первичных частиц твердой фазы и, в конечном итоге, получать дисперсные прекурсоры целевой оксидной системы. Большое значение в данном случае приобретает электрогенерирование реагентов, которые фактически заменяют необходимые для осуществления процесса и привносимые извне вещества [11]. Для этой цели применяли коаксиальный электрохимический реактор с растворимым алюминиевым анодом и узкоцилиндрическим катодом, позволяющий благодаря интенсивному газовыделению на центральном электроде осуществлять турбулентное движение жидкости в направлениях: от центра к периферии и снизу-вверх [12]. Такое движение электролита способствует возникновению локальных вихрей, способствующих хорошему смешению реагентов—ионов Al^{3+} , OH^- , компонентов раствора [13]. Однако изучение формирования электрохимическим способом прекурсоров алюмоциркониевых систем, допированных ионами неодима и диспрозия, ранее не проводилось. В этой связи цель работы заключается в изучении влияния условий электролиза с растворимым алюминиевым анодом водных растворов хлорида натрия с добавками нитратов циркония, РЗЭ (неодима и диспрозия) на состав, морфологию и фазовые превращения продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое соосаждение прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, обеспечивающем интенсивное смешение компонентов электролита и продуктов электродных реакций за счет конвективного массопереноса [14]. В качестве катода использовали стержень толщиной 1 мм из стали X18H10T, а растворимым анодом служил цилиндр из алюминия марки А7 ($S_{\text{катода}} < S_{\text{анода}}$). Плотность анодного тока во время процесса электролиза составляла $\sim 70\text{--}75 \text{ А/м}^2$, что позволило обеспечить достаточно равномерное растворение анода. Хлорид натрия выбран в качестве основного компонента электролита, так как хлорид-ионы являются сильнейшими активаторами процесса анодного растворения пассивирующихся металлов, способствуют трансформации поверхностного оксидного слоя и растворению алюминия [15]. В качестве модифицирующих добавок в состав электролита добавляли нитраты циркония и соответствующего лантаноида (Dy или Nd) (табл. 1). Содержание модифицирующих добавок варьировали за счет изменения концентрации соответствующих ионов в электролите.

Образующийся в процессе электролиза осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации, затем отфильтровывали и высушивали при температуре 80°C . Для получения устойчивых форм оксидов образцы прокаливали при 1100°C в течение 2 ч.

Таблица 1. Условия электролиза с алюминиевым анодом водного раствора хлорида натрия, содержащего нитраты циркония и РЗЭ

№	$I, \text{А/м}^2$	Состав электролита, моль/л			
		NaCl	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$
1	73.0	0.5	0.0300	0.0050	—
2	74.0			0.0101	—
3	71.4			—	0.0056
4	71.4			—	0.0112

Для оценки электрохимического поведения алюминиевого анода в исследуемых растворах использовали метод поляризационных кривых, который осуществляли в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами при температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$ в условиях естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1 ($E = 0.222 \text{ В}$). Поляризацию рабочего электрода и соответствующие измерения проводили с помощью потенциостата Р-301М (Ellins).

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker). Измерение ξ -потенциала проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern) с использованием U-образной капиллярной кюветы. Термические исследования проводили с помощью синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) на термоанализаторе STA 6000 (Perkin Elmer) в интервале $30\text{--}1000^\circ \text{C}$ со скоростью 10°C/мин в воздушной среде. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в геометрии Брегга—Брентано с использованием излучения CuK_α с бета-фильтром, режим работы рентгеновской трубки — $40 \text{ кВ}/20 \text{ мА}$. Дифрактограмма сканировалась в диапазоне углов 2θ от 5 до 130° с шагом 0.05° и экспозицией в точке 5 с . Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, введенными в международную картотеку базы PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности электрогенерирования ионов алюминия(III) оценивали кинетику растворения алюминиевого анода методами поляризационных кривых и хронопотенциограмм в исследуемых растворах 5 и $10 \text{ мас. \%}$ с содержанием РЗЭ. Следует заметить, что характер кривых (рис. 1) практически идентичен, все они демонстрируют достаточно активное растворение анода. Отличие заключается в электрохимическом поведении алюминиевого электрода в зависимости от содержания ионов РЗЭ в растворах эквивалентного состава с одинаковым соотношением базовых компонентов. Они демонстрируют разный характер, что косвенно указывает, в том числе, на влияние природы катионов. Для сравнения в качестве реперного использован раствор, содержащий 5 и $10 \text{ мас. \%}$ Al(III) , при этом наблюдается отличие в наклоне и стационарном потенциале поляризационных кривых.

Алюминиевый анод в исследуемых условиях подвергается интенсивному растворению в гальваностатическом режиме в пределах заданных плотностей тока.

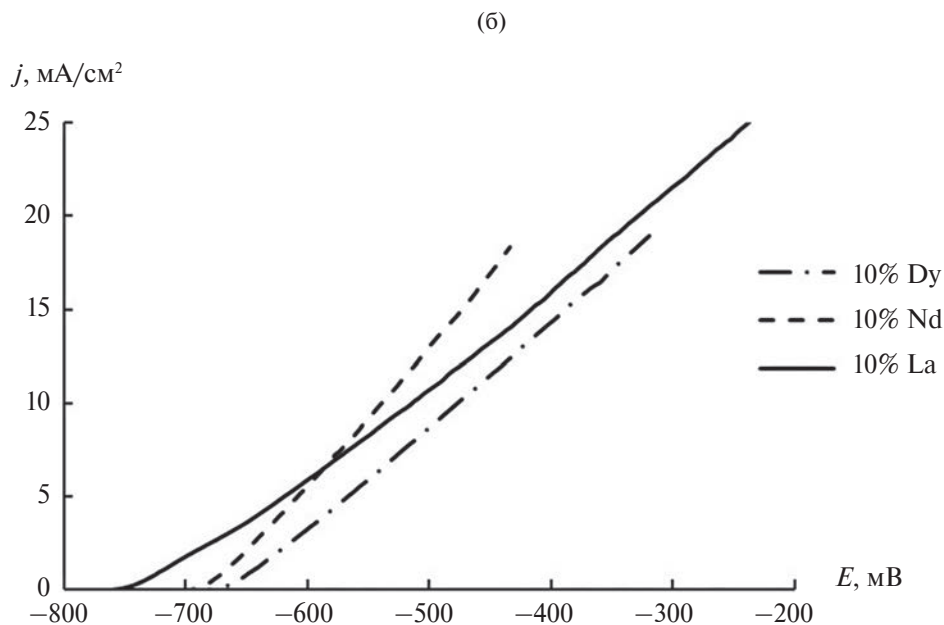
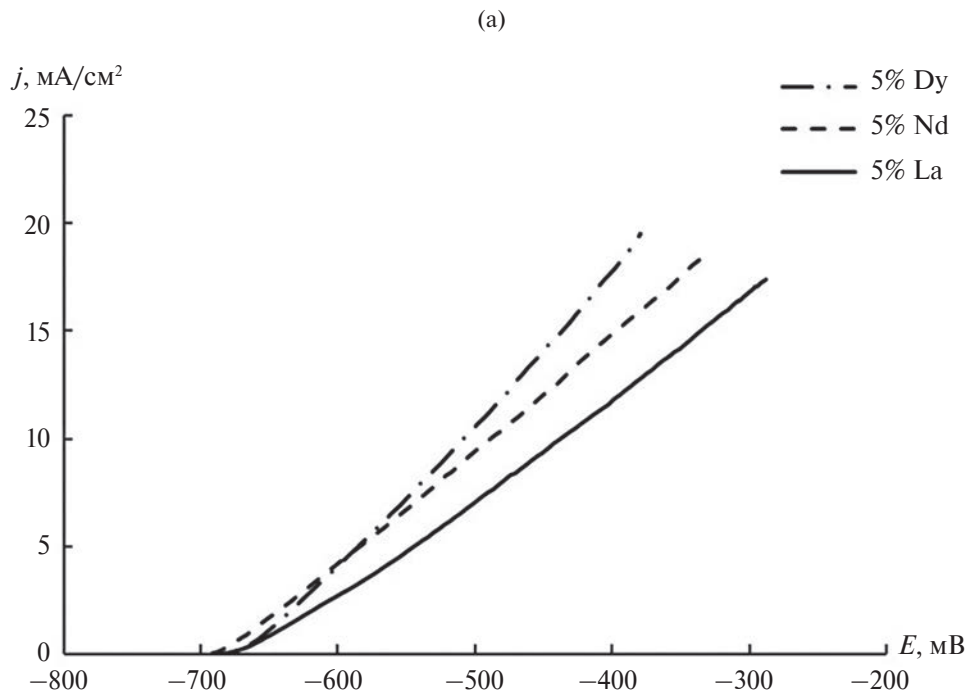


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые алюминия А5 в растворах с содержанием РЗЭ5 (а) и 10 мас. % (б) для получения прекурсоров оксидных систем (скорость развертки потенциала 1 мВ/с).

Таблица 2. Выход по току (ВТ) и характеристики прекурсоров оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Ln}_x\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Nd}$)

№	ξ , мВ	ВТ, %	Состав образцов в пересчете на оксиды, ω , мас. %			
			Al_2O_3	ZrO_2	Dy_2O_3	Nd_2O_3
1	5.23	122	75.29	23.76	0.95	—
2	5.55	121	71.01	27.97	1.02	—
3	9.03	121	70.25	28.78	—	0.97
4	23.00	121	61.13	37.75	—	1.12

В силу различных ионных составов электролитов (табл. 1) значения стационарного потенциала алюминиевого электрода существенно отличаются. Это обусловлено, по-видимому, разными адсорбционными способностями ионов РЗЭ, а также особенностями их взаимодействия с двойным электрическим слоем анода. Согласно классическим представлениям на аноде образуются поверхностные комплексы металлов [15], которые являются растворимыми и с течением времени переходят в электролит.

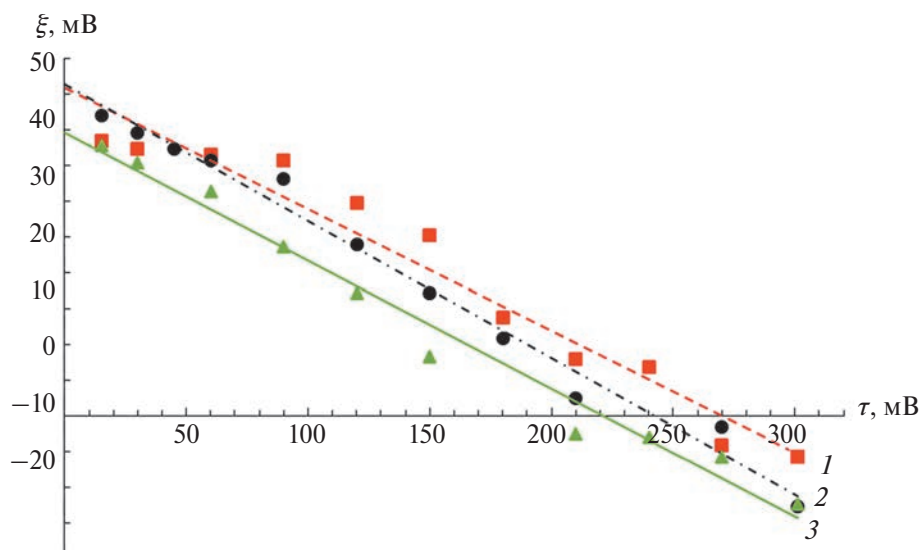
Результаты электролиза, включающие химический состав осадка в пересчете на оксиды, а также конечные значения ξ — потенциала дисперсных систем и величины выхода по току анода при их синтезе, приведены в табл. 2.

Выход по току процесса анодного растворения алюминия превышает 120% (табл. 2). Это можно объяснить влиянием отрицательного дифференц-эффекта [16], при этом существенный вклад вносят химические процессы, наиболее ярко выраженным из которых является выделение водорода за счет химического взаимодействия активированного алюминия с молекулами воды.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что повышение концентрации ионов РЗЭ (табл. 1) в растворе в исследуемых пределах не приводит к увеличению содержания индивидуальных кристаллических оксидных фаз этих элементов в исследуемых образцах (табл. 2). Однако общее содержание РЗЭ в осадках различается: оно достигает нескольких процентов, как в случае присутствия в образце неодима, так и в случае присутствия диспрозия. По-видимому, это связано с замещением части атомов алюминия и циркония в решетках их оксидов атомами РЗЭ, что можно объяснить близостью размеров [17] ионов Nd^{3+} (100 ± 5 пм) и Dy^{3+} (92 ± 6 пм) к размеру иона Zr^{4+} (92 ± 7 пм) в кристаллической структуре. Это обуславливает возможность изоморфного замещения Zr^{4+} в решетке диоксида циркония.

Поскольку алюминий покрыт пассивной пленкой, ее трансформация в растворе с учетом образования растворимых комплексов обуславливает локальное растворение электрода [18, 19]. Далее, согласно результатам многих исследований [20–22], протекает гидролиз продуктов растворения анода с образованием ряда гидроксоаквакомплексов алюминия, претерпевающих реакцию поликонденсации с образованием полимерных цепей и, в конечном итоге, первичных частиц твердой фазы, которые, взаимодействуя друг с другом, формируют более крупные частицы осадка. Некоторые авторы [23, 24] считают, что образование нанокристаллов прекурсоров твердой фазы в растворе происходит вследствие агрегирования малых или первичных частиц (кластеров). Дальнейший рост может происходить за счет агрегации и ориентированного срастания нанокристаллов. В ряде работ

(а)



(б)

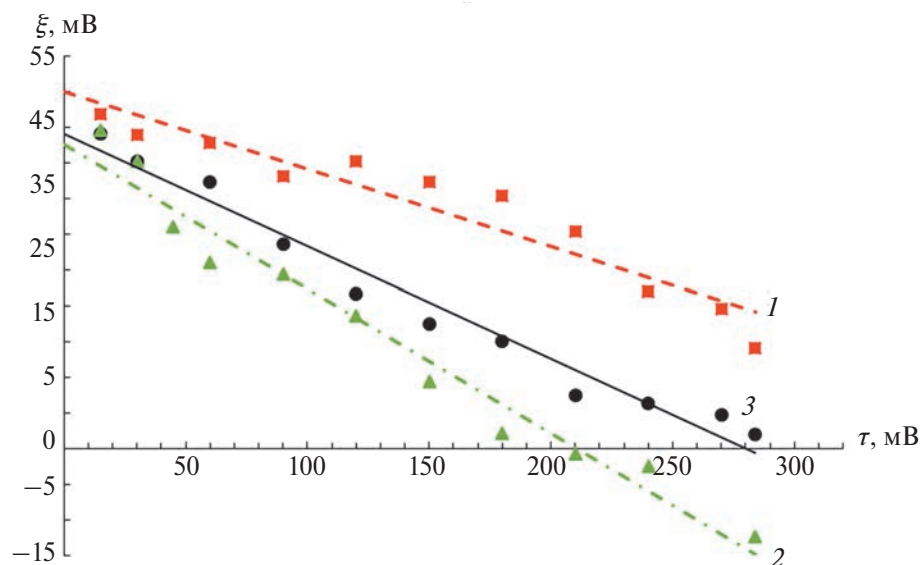


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала раствора с частицами прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем с РЗЭ от времени: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, при содержании РЗЭ в растворе, 5 (а) и 10 мас. % (б).

[25, 26] показано, что наряду с условиями синтеза прекурсора оксидной системы, состоянием реагентов и среды, значительное влияние на скорость формирования, структуру, морфологию и дисперсный состав образующихся частиц оказывает характер внешнего воздействия. Известно, что агрегационный механизм зародышеобразования предполагает использование кластеров в качестве основных строительных блоков [20]. Такой механизм приводит к потенциально высокой скорости зародышеобразования за счет переноса ионов к центру нуклеации. Известно также, что ионы РЗЭ в структуре ZrO_2 стабилизируют *t*-кристаллическую модификацию диоксида циркония аналогично молекулам воды [27–29].

Для оценки устойчивости сформированных частиц и агрегатов в электролите измеряли изменение ζ -потенциала и размеров частиц во времени. Зависимости средних значений ζ -потенциала исследуемых образцов оксидных систем от времени представлены на рис. 2. Для сравнения дополнительно представлены данные о системе $Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$, полученной описанным выше способом из электролита состава $NaCl$ 0. моль/л, $Zr(NO_3)_4$ (0.0300 моль/л) и $La(NO_3)_3$ (0.0058 моль/л) (рис. 2а, кривая 2) и аналогичного состава, отличающаяся содержанием $La(NO_3)_3$ (0.0115 моль/л) (рис. 2б, кривая 2). Очевидно, что поведение прекурсоров оксидной системы, содержащей неодим, отличается большей агрегативной устойчивостью.

Размеры частиц прекурсоров оксидных систем с неодимом, полученных из растворов с 10%-ной массовой концентрацией ионов этого элемента в электролите, крупнее по сравнению с таковыми, полученными из растворов с 5%-ной массовой концентрацией. Такого различия не наблюдается в случае прекурсоров оксидных систем с диспрозием, полученных из электролитов с аналогичной концентрацией. Результаты измерений размеров частиц, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального элементного анализа поверхности образцов, приведены на рис. 3. Локальная концентрация редкоземельных элементов на поверхности частиц может варьироваться в достаточно широких пределах. Наибольшее содержание РЗЭ на отдельных участках поверхности частиц зафиксировано у оксидных систем, содержащих неодим. Кроме того, можно отметить несколько меньший размер агрегатов у образцов, содержащих диспрозий (25–55 нм), по сравнению с таковым у частиц образцов, содержащих неодим (40–60 нм и более), и достаточно сильно различающиеся формы частиц: имеющая более четко выраженные грани у частиц алюмоциркониевооксидных систем с диспрозием (рис. 3а, б) и более сглаженная у частиц оксидных систем с неодимом (рис. 3в, г).

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что исходные прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем, высушенные при 80 °С, представлены в основном фазами байерита, со следовыми количествами (<3 мас. %) норд-страндита в случае оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Dy_2O_3$ и бемита в случае систем $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$.

Обнаружено, что рентгеновские дифрактограммы образцов, прокаленных при 1100 °С, характеризуются уширенными пиками, описывающими оксиды разных кристаллических структур алюминия ($\theta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$) и циркония (*t*- ZrO_2) (рис. 4).

Сопоставление этих данных с результатами локального микроанализа позволяет заключить, что в исследуемых образцах диспрозий и неодим содержатся в достаточном значимых количествах (до 3 ат. % Dy и 8 ат. % Nd). По всей видимости, атомы этих элементов включены большей частью в решетку оксидов циркония, на что, как и упоминалось выше, указывает уширение рефлексов на рентгенограммах (рис. 4).

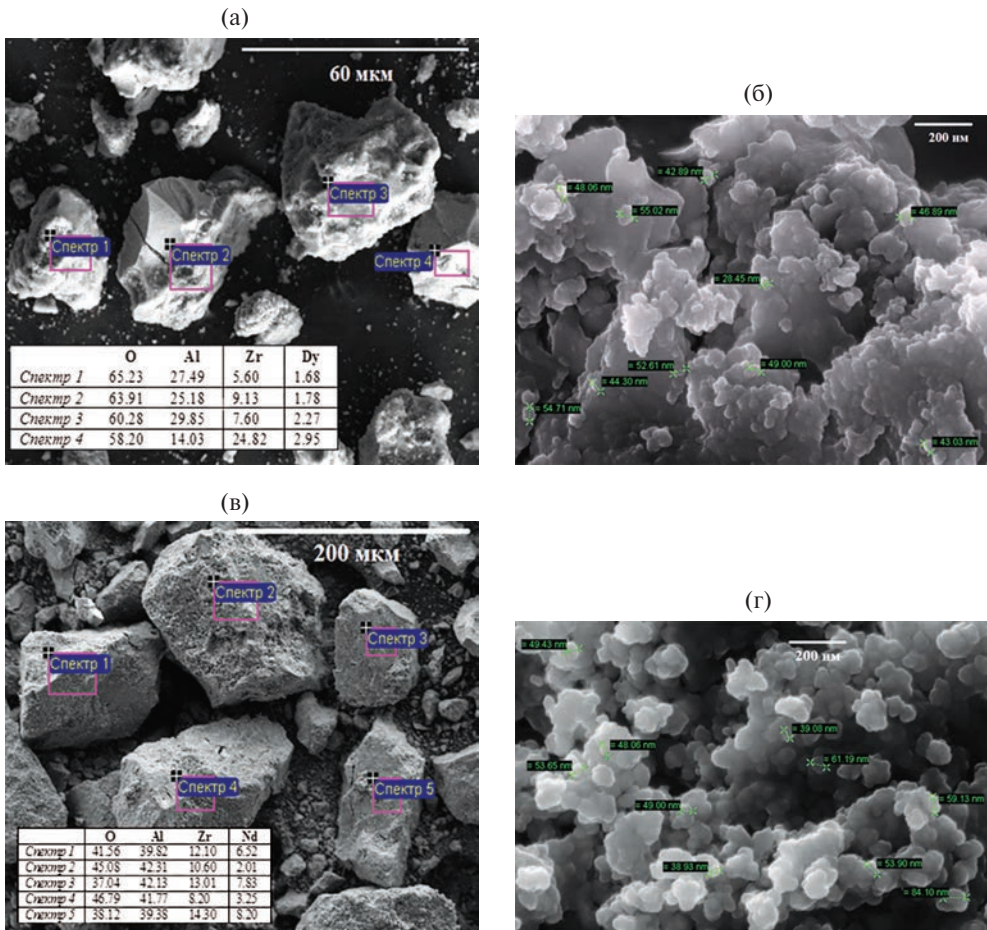


Рис. 3. Микрофотографии и результаты локального микроанализа дисперсных алюмоциркониевооксидных систем с РЗЭ: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ (а, б); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$, 150 000 $\times$ (в, г).

Уширение пиков дифрактограмм косвенно связано и с наличием микронапряжений в микрокристаллах фаз. Они могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами РЗЭ. Так, в случае оксидной системы с Nd микронапряжения распределяются следующим образом: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00822 \pm 0.00030$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00256 \pm 0.00015$, $t\text{-ZrO}_2 - 0.00766 \pm 0.00025$; в случае оксидной системы с Dy так: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00667 \pm 0.00022$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00168 \pm 0.00010$, $t\text{-ZrO}_2 - 0.00326 \pm 0.00012$. Очевидно, что атомы Nd входят в состав фаз дисперсных алюмоциркониевооксидных систем в большем количестве, чем атомы Dy.

Данные фазовых превращений подтверждаются и данными термического анализа (табл. 3). При этом потеря массы исследуемых образцов обусловлена удалением при нагревании преимущественно конституционной и конденсационной воды.

Структурные превращения $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в области 270–850 °С можно рассматривать как химические реакции дегидратации. Это подтверждает роль воды

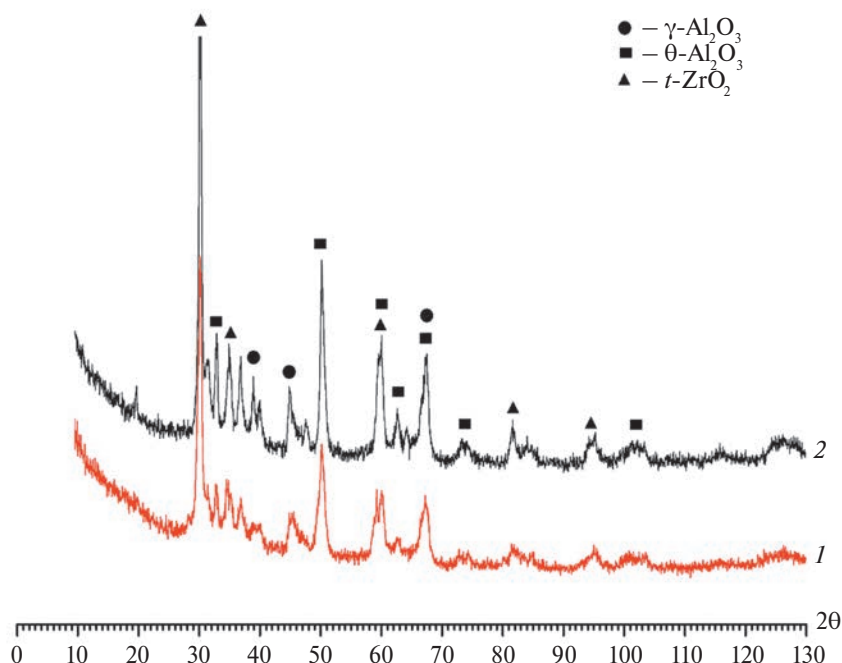


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов прекурсоров оксидных систем после термической обработки при 1100 °C: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$.

Таблица 3. Результаты исследования образцов прекурсоров оксидных систем ТГ-ДТГ методом

№ обр.	Интервалы температур (максимум эффекта, °C), потеря массы Δm^* , мас. %				$\Sigma \Delta m^{**}$, мас. %	$n(\text{H}_2\text{O})^{***}$ моль/г
1	<u>30-210 (93)</u> 10	<u>210-330 (271)</u> 14	<u>330-480 (-)</u> 2	<u>480-850 (-)</u> 2	31	0.029
2	<u>30-210 (92)</u> 10	<u>210-330 (271)</u> 14	<u>330-480 (-)</u> 5	<u>480-850 (-)</u> 2	32	0.021
3	<u>30-210 (91)</u> 12	<u>210-330 (270)</u> 12	<u>330-480 (-)</u> 2	<u>480-850 (-)</u> 3	32	0.024
4	<u>30-210 (88)</u> 22	<u>210-330 (270)</u> 8	<u>330-480 (-)</u> 5	<u>480-850 (-)</u> 3	38	0.044

* Δm – потеря массы в интервале температур;

** $\Sigma \Delta m$ – общая потеря массы после нагревания до температуры 1000 °C;

*** $n(\text{H}_2\text{O})$ – количество воды в образце.

при стабилизации неравновесной фазы $t\text{-ZrO}_2$ [29]. Изменение координационного окружения атомов алюминия, связанное со структурными превращениями полиморфных модификаций оксида алюминия, происходит одновременно с изменением их состава [30]. Их в какой-то степени можно рассматривать как реакции дегидроксиглирования, при которых меняется состав и происходит перераспределение между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями координационного окружения Al^{3+} .

Компенсация заряда в катионной подрешетке при замещении ионов Zr на ионы РЗЭ может быть осуществлена замещением ионов кислорода на ионы OH^- . В этом случае может иметь место увеличение значений параметров элементарной ячейки, что также сопровождается ростом числа кислородных вакансий. Известно также, что изоморфное замещение Zr^{4+} на Ln^{3+} приводит к генерации дефектов в анионной подрешетке, стабилизирующей диоксид циркония флюоритоподобной модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование электрохимического синтеза в коаксиальном бездиафрагменном электролизере-реакторе с растворимым алюминиевым анодом, реализующем быстрое смешение реагентов за счет турбулентного вихревого режима в результате интенсивного газовыделения на центральном узкоцилиндрическом электроде, позволяет получать прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем с РЗЭ. Данные прекурсоры состоят, в случае системы с диспрозием, преимущественно из байерита с примесью нордстрандита и с примесью бемирита в случае системы с неодимом. При нагревании до 1100°C они превращаются в оксидные системы алюминия и циркония (в основном состоящие из фаз: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $t\text{-ZrO}_2$). Присутствующие в исследуемых системах атомы РЗЭ – Nd и Dy – стабилизируют $t\text{-ZrO}_2$ и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая Zr^{4+} . На последнее указывает уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм. Уширение пиков дифрактограмм косвенно связано и с наличием микронапряжений в микрорешетках фаз. Они могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами РЗЭ. Из экспериментальных данных следует, что атомы Nd в большей степени включены в состав фаз синтезированных с использованием электрогенерированных реагентов дисперсных алюмоциркониевооксидных систем, чем атомы Dy, что и отражается в значениях микронапряжений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. (№ 075-01508-23-00.) Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bálsamo N., Mendieta S., Heredia A., Crivello M.* Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 481. № 110290.
2. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chemical Science*. 2013. V. 4. № 5. P. 1939–1949.

3. *Seliverstov E.S., Golovin S.N., Lebedeva O.E.* Layered double hydroxides containing rare earth cations: Synthesis and applications // *Frontiers in Chemical Engineering*. 2022. V. 4. № 867615.
4. *Япрынецев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 6. С. 629–666.
5. *Patil A.S., Patil A.V., Dighavkar Ch.G., Adole V.A., Tupe U.J.* Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review // *Chemical Physics Letters*. 2022. V. 796. № 139555.
6. *Шуклина А.И., Альмяшева О.В.* Формирование в гидротермальных условиях и строение нанокомпозитов в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 843–851.
7. *Malka I.E., Danelska A., Kimmel G.* The Influence of Al_2O_3 Content on ZrO_2 – Al_2O_3 Nanocomposite Formation – The Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods // *Mater. Today: Proc.* 2016. V. 3. № 8. P. 2713–2724.
8. *Федоренко Н.Ю., Кудряшова Ю.С., Мякин С.В., Шилова О.А., Калинина М.В., Здравков А.В., Абиев Р.Ш.* Сравнительные характеристики ксерогелей на основе диоксида циркония, полученных методом совместного осаждения гидроксидов в объеме и микрореакторе со встречными закрученными потоками // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 2. С. 189–194.
9. *Zhang Y., Chen J., Hu L., Liu W.* Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 system // *Materials Letters*. 2006. V. 60. № 17–18. P. 2302–2305.
10. *Yildiz B.K., Yilmaz H., Tür Y.K.* Influence of nickel addition on the microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 –5vol% ZrO_2 ceramic composites prepared via precipitation method // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2019. V. 26. P. 908–914.
11. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И.* Синтез сложных оксидных систем Al_2O_3 – ZrO_2 – M_xO_y ($M = Mg, La$) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 5. С. 926–933.
12. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В.* Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110.
13. *Dresvyannikov A.F., Petrova E.V., Kashfrazzeva L.I.* Electrochemical synthesis of precursors of Al_2O_3 – ZrO_2 ceramic stabilized with cerium oxide and magnesium aluminate // *Inorganics*. 2022. V. 10(5). № 57.
14. *Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю., Дресвянников А.Ф.* Моделирование процесса конвективного массопереноса в коаксиальном электролизере // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2003. № 11–12. С. 54–63.
15. *Попов Ю.А.* Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 5. С. 435–451.
16. *Самарцев В.М., Караваева А.П., Зарцын И.Д., Маршаков И.К.* Отрицательный дифференциальный эффект на алюминии в галидсодержащих средах // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 5. С. 774–779.
17. *Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.* Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49. № 6. С. 363–384.
18. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* О механизме влияния анионов раствора на кинетику растворения металлов // *Электрохимия*. 1973. Т. 20. № 9. С. 624–629.
19. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 199 с.
20. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.

21. *Xu Y., Wang D., Lui H. et al.* Optimization of the separation and purification of Al_{13} // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. V. 231. № 1. P. 1–9.
22. *Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al.* Formation of nanocrystalline structures in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ systems ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) // *Russ. J. Inorg.Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1538–1544.
23. *Пожидаетова О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В.* Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *Журн. общей химии*. 2002. Т. 72. № 6. С. 910–914.
24. *Almjasheva O.V.* Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2015. V. 6. № 5. P. 697–703.
25. *Malka I.E., Danelska A., Kimmel G.* The Influence of Al_2O_3 content on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite formation the comparison between sol-gel and microwave hydrothermal Methods // *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3. P. 2713–2724.
26. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 899–916.
27. *Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецо В.А.* Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // *Журнал неорганической химии*. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413–1420.
28. *Калинина М.В., Федоренко Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Шилова О.А.* Получение керамики $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$ с различной степенью тетрагональности и исследование низкотемпературной деградации // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 4. С. 456–467.
29. *Xie Sh., Iglesia E., Bell A.T.* Water-Assisted Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of ZrO_2 at Low Temperatures // *Chemistry of Materials*. 2000. V. 12. № 8. P. 2442–2447.
30. *Sen S., Youngman R.E.* High-Resolution Multinuclear NMR Structural Study of Binary Aluminosilicate and Other Related Glasses // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 23. P. 7557–7564.

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, РАЗРАБОТАННЫХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

© 2024 г. Тимошенко М. В.^{1,*}, Лисянская М. В.², Сычев М. М.¹, Бритов В. П.³

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

²Воронежский государственный институт,
394018, Россия, Воронеж, Университетская п., 1

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

*e-mail: timoshe-miknail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Исследовано влияние армирующих наполнителей различной структуры на физико-механические характеристики термоэластопласта на основе бутадиен-стирольного эластомера с целью дальнейшего применения в аддитивных технологиях при изготовлении эластичных материалов сложной геометрии. Подобраны оптимальные концентрации для графена и углеродных нанотрубок, позволяющие достичь максимального эффекта армирования. Отмечено, что при введении комбинированного наполнителя в полимерную матрицу можно получить синергетический эффект и достичь более высоких физико-механических характеристик за счет различной структуры наполнителя. Показано, что применение 3D-печати наноармированным материалом позволяет достичь более высоких физико-механических характеристик по сравнению со стандартными методами формования.

Ключевые слова: армированный, комбинированный нанонаполнитель, наноккомпозиты, термоэластопласт, 3D-печать

DOI: 10.31857/S0132665124060074, **EDN:** DVTWPZ

ВВЕДЕНИЕ

Термоэластопласты являются современным и активно развивающимся сегментом рынка эластомерных материалов, поскольку они обладают рядом преимуществ перед резинами. Во-первых, термоэластопласты значительно проще перерабатывать, поскольку в технологическом процессе отсутствует стадия вулканизации — неотъемлемая стадия производства резиновых изделий, отличающаяся применением специфических дорогостоящих химикатов и высокой энергоемкостью процесса. Кроме того, вторичную переработку термоэластопластов производить значительно проще по сравнению с резинами [1, 2].

По способу получения все термоэластопласты можно разделить на две группы: блок-сополимерные термоэластопласты, получаемые синтезом, и различные

смесевые термоэластопласты, получаемые смешиванием термопластов с каучуками, каучукоподобными полимерами, резиновой крошкой [3].

Эластомеры находят широкое применение в авиастроении, железнодорожном транспорте, медицине, конструкционных материалах и антеннах. Особенностью данных материалов является способность выдерживать высокие деформации без разрушения, а также способность восстанавливаться до исходного состояния после снятия напряжения без существенной остаточной деформации. Наиболее важными показателями для такого материала являются высокая механическая прочность, износостойкость, низкая остаточная деформация, эластичность, высокая ударная вязкость и перерабатываемость.

Термопластичный полиуретан — один из наиболее популярных материалов, применяемых в резинотехнических изделиях, способный перерабатываться через расплав. Однако такой материал имеет ряд недостатков, таких как высокая жесткость, потеря эластичности при отрицательной температуре и высокая плотность.

Для преодоления указанных недостатков актуальной задачей является разработка термоэластопластов (ТЭП), т.е. материалов, сочетающих свойства резин и термопластов, что позволяет применять их при создании сложных геометрических структур с помощью 3D-печати.

При изготовлении конструкционных изделий большое распространение получили сотовые структуры, представляющие собой естественные или искусственные структуры, которые позволяют минимизировать количество используемого материала для достижения минимального веса и высокой удельной прочности изделий. Искусственные сотовые конструкционные материалы обычно изготавливаются с помощью аддитивных технологий, такие материалы широко применяются в аэрокосмической промышленности.

Блок-сополимеры, обладающие свойствами термоэластопластов, в большинстве случаев имеют структуру макромолекул АВА, где А — это твердая составляющая, а В — эластомерная составляющая. Твердая часть представляет собой кристаллизующийся или стеклующийся термопласт — полистирол, полипропилен, полиамиды, сложные полиэфиры, полиакрилаты. Эластомерной составляющей являются полибутадиен, полиизопрен и др. Данные блоки термодинамически не совместимы, но химически связаны между собой. Для формирования характерных свойств термоэластопласта дисперсионной средой должен выступать эластомер, а термопласт должен быть распределен по этой среде. Изделия из бутадиен-стирольных ТЭП получают экструзией и литьем под давлением [4, 5].

Для переработки ТЭП применяются специальные экструдеры повышенной мощности, как правило, с двумя шнеками, поскольку показатель текучести расплава (ПТР) ТЭП при температуре переработки существенно ниже, чем у большинства серийных термопластов. В качестве наполнителей используют мел, тальк, каолин, неактивный технический углерод и другие мелкодисперсные неактивные наполнители. В качестве пластификаторов используются алифатические нефтяные масла (индустриальные масла, вазелиновое масло), распределяющиеся в полибутадиеновой составляющей ТЭП.

С развитием рынка требуются ТЭП с более высокими физико-механическими характеристиками, которые можно получить за счет введения армирующих наполнителей. Углеродные и графитовые волокна не только исследуются, но и применяются как армирующие наполнители в полимерных матрицах для увеличения прочности характеристик, а также повышения твердости и жесткости композитов.

Графен — двумерная модификация углерода, образованная слоями атомов углерода толщиной в один атом. По результатам экспериментов, проведенных в работе [6] на бутадиен-нитрильном каучуке, была установлена зависимость прочностных характеристик от степени наполнения его графеном: значения предела прочности композиционного материала увеличиваются почти в два раза с увеличением содержания графена, а также прочности на разрыв в полтора раза. В работах [7–16] доказывается эффективность влияния графеновых пластин на физикомеханические характеристики термоэластопластов и других полимеров.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекли большой научный интерес из-за своих уникальных механических и электрических свойств с тех пор, как они были открыты [17, 18]. В частности, ожидалось, что УНТ позволят производить материалы с улучшенными механическими, термическими и электрическими свойствами. В работе [19] предприняты значительные усилия для изготовления композитов из УНТ/полимера.

Пластики, наполненные углеродными нанотрубками (УНТ), в настоящее время интенсивно исследуются с целью улучшения физико-механических [20–22], электрических [23, 24] и тепловых характеристик материалов [25, 26] с сохранением присущей им технологичности и деформируемости.

Широкое распространение находят наполнители, состоящие из комбинации нанотрубок и оксида графена. Исследование влияния комбинированного наполнителя из многослойных углеродных нанотрубок и химически восстановленного графена в качестве армирующего наполнителя соотношении 1 : 1 [27, 28] показало, что прочность нанокомпозитов в два раза превышает первоначальную.

Исследование комбинированного наполнителя для армирования термоэластопластов является очень перспективной областью развития применения термоэластопластов, открывающей возможность применения ТЭП в конструкционных материалах, авиастроении, железнодорожном строительстве и прочих областях применения ТЭП.

В технологии послойного наплавления (fused deposition modeling, FDM) термопластичная нить нагревается до температуры плавления внутри сопла и наносится послойно в заранее определенных положениях на сборную платформу. Гибкость FDM делает ее привлекательной технологией производства. Однако основным ограничением FDM является зависимость от аморфных полимерных материалов в качестве исходного сырья и, соответственно, она страдает от ограниченного числа вариантов термопластов. Хотя процесс FDM для нескольких термопластичных материалов был хорошо продемонстрирован, все еще существует значительная проблема разработки совместимых и новых полимерных материалов для 3D-печати. На сегодняшний день существует ограниченное количество исследований на эту тему. Данное ограничение связано с реологическими характеристиками полимеров, оказывающими влияние на производительность и качества печати. Смешивание двух полимеров — это простой подход к увеличению количества совместимых с печатью полимерных материалов и получению более разнообразных свойств напечатанных изделий.

Цель данной работы — разработка наноармированного термоэластопласта с высокими физико-механическими характеристиками, совместимого с 3D-печатью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предметом исследования являются следующие наполнители.

SBS L 7420 — бутадиен-стирольный термоэластопласт, производимый АО «Воронежсинтезкаучук», представляет собой линейный трехблочный сополимер бутадиена и стирола типа СБС со средним содержанием связанного стирола 40 мас. %, синтезируемый в растворе с применением литийорганических инициаторов полимеризации. Молекулярная масса полимера находится в диапазоне 50 ± 5 тыс. а.е.м. Выпускная форма — гранулы.

Полистирол общего назначения марки 525 производства «Нижекамскнефтехим» с молекулярной массой порядка 200 тыс. а.е.м., перерабатываемый методами экструзии, литья под давлением и прочими.

Базовое масло VHV-4 — масло базовое изопарафиновое VHV-4 производства ПАО «Татнефть», представляет собой продукт переработки остатка гидрокрекинга нафтенного сырья. Кинематическая вязкость при 40 °C — 22–26 мм²/с обладает низкой испаряемостью и сверхнизким содержанием серы, не превосходящим 10⁻⁵ %.

В качестве наполнителя были подобраны различные модификации углерода: технический углерод марки N220 с размером частиц 20–30 нм, удельной поверхностью 80 м²/г; графен марки ГПС поставщика «ПКФ Альянс» с толщиной слоя 2–5 нм и диаметром пластины 10–30 мкм, с площадью поверхности 230–280 м²/г; многослойные углеродные нанотрубки с удельной поверхностью 210–280 м²/г, диаметром 10–20 нм и длиной 2–8 мкм, марки TS822, страна производитель Китай; детонационные наноалмазы марки N39-T, изготовленные подрывом тротил/гексагеновой смеси [29], дисперсностью порядка 5–6 нм с удельной поверхностью 170–220 м²/г, представляющие собой агломераты (сростки) наночастиц; достигающие размерности 100 нм, производства ФГУП СКТБ «Технолог» (данный вид наполнителя обладает поверхностными кислотно-основными центрами адсорбции, которые образуют дополнительные связи с ТЭП, увеличивая прочностные характеристики композиции). Актуальной задачей является исследование комбинированных углеродных наполнителей, которые за счет различий в геометрии способны образовывать упрочняющие каркасы за счет действия ориентационных сил при продольной вытяжке материала в момент его получения.

Подбор рецептуры компаунда проводили путем использования различных массовых соотношений компонентов с целью достижения наивысших физико-механических характеристик с сохранением эластичности, низкой остаточной деформации, хорошей технологичности при 3D-печати [30–32]. Оптимальный состав компаунда, выбранного для армирования и последующей 3D-печати: SBS — 70 мас. %, полистирол — 20 мас. %, масло — 10 мас. %. Характеристики данного состава приведены в табл. 1.

За основу взята промышленная технология изготовления компаундов, заключающаяся в расплавлении всех полимерных компонентов и гомогенном перемешивании расплава. Однако такая технология требует доработки для корректного распределения нанонаполнителя в объеме полимера.

Введение нанонаполнителя осуществляли так же, как и всех остальных компонентов, однако армирование в расплаве является очень сложной задачей, поскольку наполнителя в составе менее 1 мас. %, что требует более тщательного

Таблица 1. Характеристики компаунда ТЭП

Наименование характеристики	Методика испытания	Фактическое значение
Твердость Шор А, усл. ед.	ISO 868 : 2003	87
Плотность, г/см ³	ISO 2781 : 2008	0.97
Показатель текучести расплава 190 °С 5кг, г/10 мин	ISO 1133-1 : 2011	15
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	12.3
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	800

распределения. Второй особенностью является вязкость материала, которая очень высока, что требует большого усилия сдвига и время распределения.

Для напиптки СБС маслом использовали турбосмеситель Labtech LMX 5-VS, в который помещали термоэластопласт и нанонаполненное масло, смесь перемешивали при 1400 об/мин в течение 20 мин.

Для подготовки дисперсии нанонаполнителя было подготовлено масло в количестве, необходимом для испытания согласно рецептуре, в него добавляли соответствующий процент наполнителя от общей массы, после чего наполнитель размешивали в масле и помещали в ультразвуковую ванну мощностью 60 Вт и частотой 40 тыс. Гц на 2 ч при температуре 40 °С. Далее масло вводили в СБС и перемешивали в турбосмесителе мощностью 2 кВт, при температуре 40 °С.

Для изготовления композиции термоэластопласта использовали двухшнековый компаундер Coreion ZSK 18 со шнеками, вращающимися сонаправленно, фильерой диаметром 2 мм и тянущим элементом с резаком для измельчения экструдата. Рабочие температуры – от 160 до 180 °С, наполненный СБС маслом с нанонаполнителем перемешивался с полистиролом и подавался через дозатор, работающий по системе «loss in weight», которые затем расплавлялись и перемешивались в материальном цилиндре компаундера благодаря перемешивающим шнековым элементам; далее смесь продавливали через отверстие фильеры и она проходила через ванну с водой; остывший материал нарезали на гранулы.

Для изготовления композиций использовали термопресс Wickert WKP 3000S, с давлением прессования 200 бар и температурой 160 °С. Материал загружали в прессформу с необходимым образцом и выдерживали под давлением и температурой 5 мин.

Исследовали влияние ввода четырех различных углеродных наполнителей на свойства композиции ТЭП.

При введении технического углерода марки N220 наблюдали снижение прочностных характеристик (табл. 2), что связано с большим размером частиц и присутствием агломератов, достигающих размеров 0.3 мкм. При этом теряется равномерное распределение наночастиц в объеме полимера, уменьшается поверхность взаимодействия полимер–наполнитель, что приводит к поведению наполнителя как посторонних включений, уменьшающих прочностные характеристики композиции.

Следующей армирующей добавкой протестированы детонационные наноалмазы (ДНА) марки N39-T от 0.1 до 1 мас. % (табл. 3).

Таблица 2. Физико-механические характеристики наполненного техническим углеродом ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % N220	0.25 мас. % N220	0.5 мас. % N220	1 мас. % N220
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.3	2.3	2.2	2.2
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.0	5.3	5.5	5.2
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	12.5	12.2	12.1	11.8
Относительное удлинение при разрыве, %	800	740	730	750	700
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	22	24	24
Сопротивление раздиру, кН	70	72	68	65	65
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	43	44	42	44
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	102	112	133	126
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	88	79	84	78
Напряжение при 20%-ном сжатии	2.27	2.25	2.36	2.12	2.38
Напряжение при 50%-ном сжатии	5.04	5.5	5.3	5.2	5.6
Напряжение при 80%-ном сжатии	23.8	25.3	25.9	25.1	26.7
ПТР, г/10 мин	15	14.7	14.6	14.8	15.2

Таблица 3. Физико-механические характеристики наполненного детонационными наноалмазами ТЭП

Наименование характеристики	ДНА 0%	ДНА 0.1%	ДНА 0.5%	ДНА 1%
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	3.0	2.1	3.2
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.8	4.8	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	13.3	11.2	11.3
Относительное удлинение при разрыве, %	800	710	760	760
Остаточная деформация после разрыва, %	20	29	29	30
Сопротивление раздиру, кН	70	71	69	70
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	47	45	42
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.3	3.0	2.4	1.9
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.1	7.4	4.7	4.1
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	30.9	26.2	25.5
Остаточная деформация при сжатии, %	18.1	17.0	18.6	17.9
ПТР, г/10 мин	15	13.9	14.2	14.1

При введении 0.1% наполнителя наблюдали рост физико-механических характеристик компаундов при сжатии на 30%. Текучесть композиции уменьшилась на 15% из-за образования дополнительных связей в ТЭП за счет адсорбционного взаимодействия, что косвенно свидетельствует о высокой поверхности контакта полимера и наполнителя. При увеличении количества ДНА в полимере

Таблица 4. Физико-механические характеристики, наполненного графеном, ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % ГПС	0.25 мас. % ГПС	0.5 мас. % ГПС	1 мас. % ГПС
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.4	2.4	2.6	2.4
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.5	5.6	6.0	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.5	14.1	12.6	12.1
Относительное удлинение при разрыве, %	800	740	760	670	710
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	21	20	19
Соппротивление раздиру, кН	70	78	72	72	74
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	49	47	46	47
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	97	112	140	117
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	65	69	84	78
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.27	2.22	2.66	2.18	1.62
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.04	5.88	6.27	5.61	4.36
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	34.4	35.2	33.1	28.7
ПТР, г/10 мин	15	13.5	13.2	13.8	14

сокращается расстояние между частицами наноалмазов, взаимодействие наполнитель–наполнитель на более коротком расстоянии приводит к дополнительному агломерированию, превышает порог оптимальной концентрации и все испытанные физико-механические характеристики снижаются [33, 34].

Таким образом, добавление в материал ДНА 0.1 мас. % повышает прочность по сравнению с термоэластопластом, наполненным техническим углеродом.

При исследовании введения графеновых пластин от 0.1 до 1 мас. % марки ГПС были получены физико-механические характеристики, представленные в табл. 4. Наноразмерность наполнителя подтверждена сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), представленной на рис. 1.

Напряжение при одинаковом удлинении у материала с содержанием 0.25 мас. % графена выше по всей длине деформационной кривой, напряжение при сжатии на 80% – выше, чем на 50%, что свидетельствует о большей прочности материала по сравнению с ненаполненным образцом (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость прочности при растяжении от концентрации наполнителя, лучший результат показывает образец с 0.1 мас. % графена, прочность выше на 20% в сравнении с ненаполненным образцом, при введении 0.25 мас. % наполнителя прочность на разрыв превосходит ненаполненный образец на 15%.

Следующим армирующим наполнителем выбраны многослойные углеродные нанотрубки от 0.1 до 0.5 мас. %. Сканирующая электронная микроскопия нанотрубок представлена на рис. 4.

Исследования ТЭП с углеродными нанотрубками показали прирост прочности при растяжении на 20%, а также напряжения при сжатии на 25% (табл. 5).

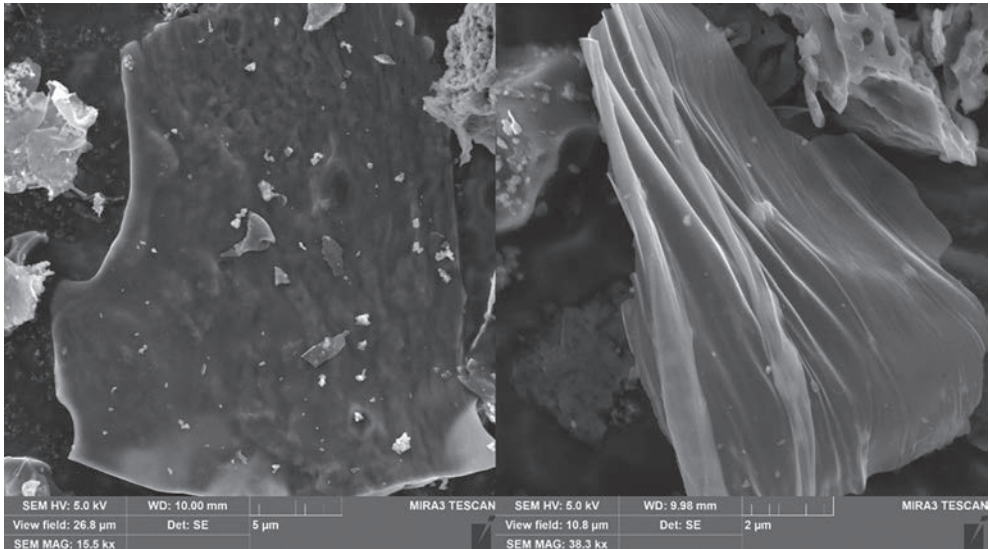


Рис. 1. Изображения графена марки ГПС, полученные с помощью СЭМ.

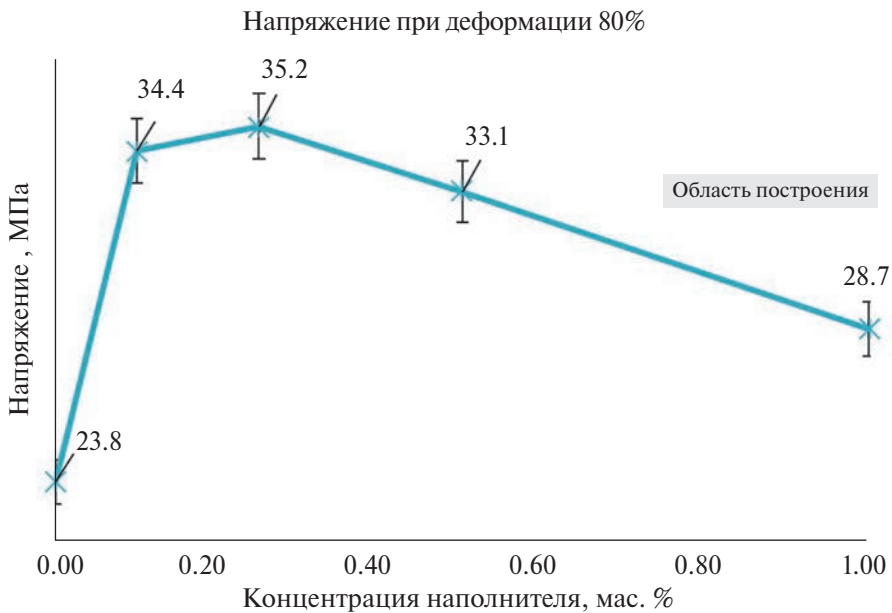


Рис. 2. Зависимость напряжения при 80%-ной деформации сжатия от концентрации графена.

Снижение ПТР свидетельствует о повышении вязкости в результате распределения нанонаполнителя в объеме полимера, что приводит к повышению физико-механических характеристик композита.

По результатам исследований отмечено, что образец, с введением наполнителя 0.25 мас. %, обладает прочностью на сжатие, превосходящей плотность

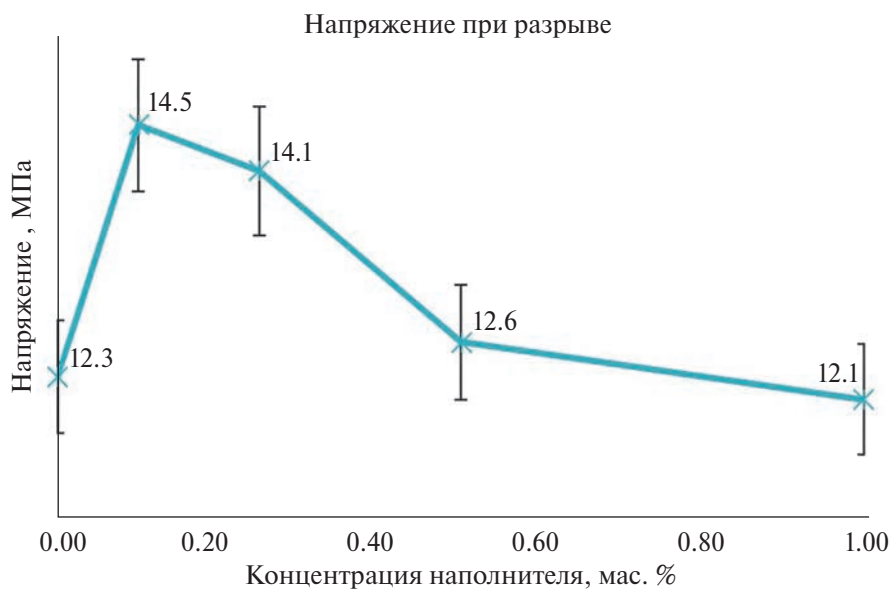


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении от концентрации графена.

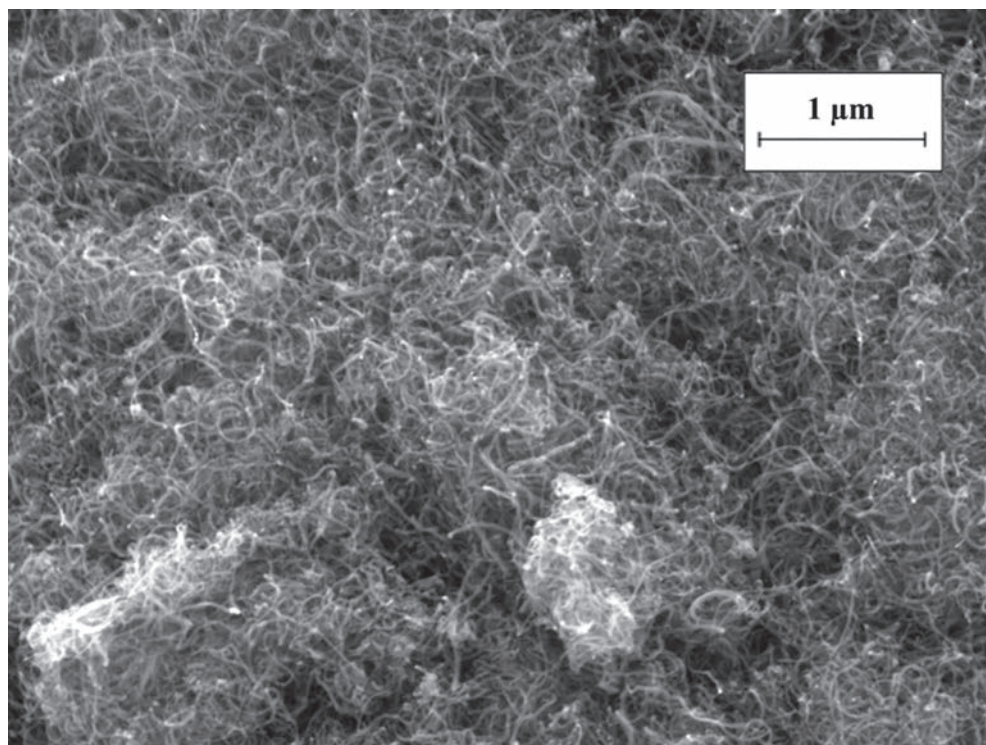
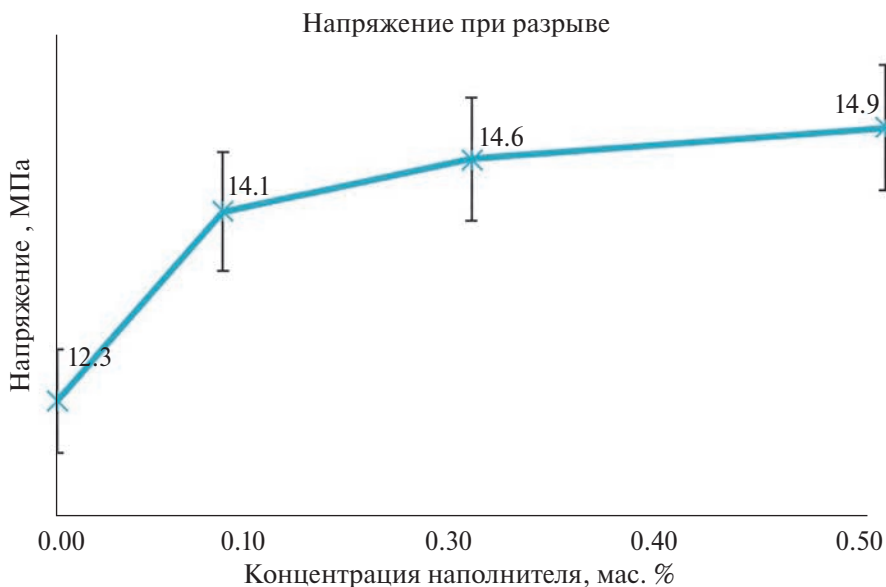


Рис. 4. Изображения УНТ, полученные с помощью СЭМ.

Таблица 5. Физико-механические характеристики наполненного нанотрубками ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1% УНТ	0.25% УНТ	0.5% УНТ
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.5	2.5	2.6
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.7	5.6	5.8
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.1	14.6	14.9
Относительное удлинение при разрыве, %	800	880	830	880
Остаточная деформация после разрыва, %	20	22	26	22
Сопротивление раздиру, кН	73	74	66	67
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	46	47	45
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	107	105	103
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	66	65	65
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.27	2.06	2.46	1.75
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.04	5.05	5.91	5.16
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	27.3	30.4	29.3
ПТР, г/10 мин	15	13.2	12.1	12.4

**Рис. 5.** Зависимость прочности при растяжении от концентрации УНТ.

ненаполненного материала. При введении 0.5 мас. % УНТ образец имеет прочность на сжатие меньше чем при 0.25%, однако прочность на растяжение при этом выше и имеет значение на 25% превосходящее ненаполненный материал (рис. 5 и 6). Это может свидетельствовать о том, что оптимальная концентрация данного наполнителя лежит между 0.25 и 0.5 мас. %.

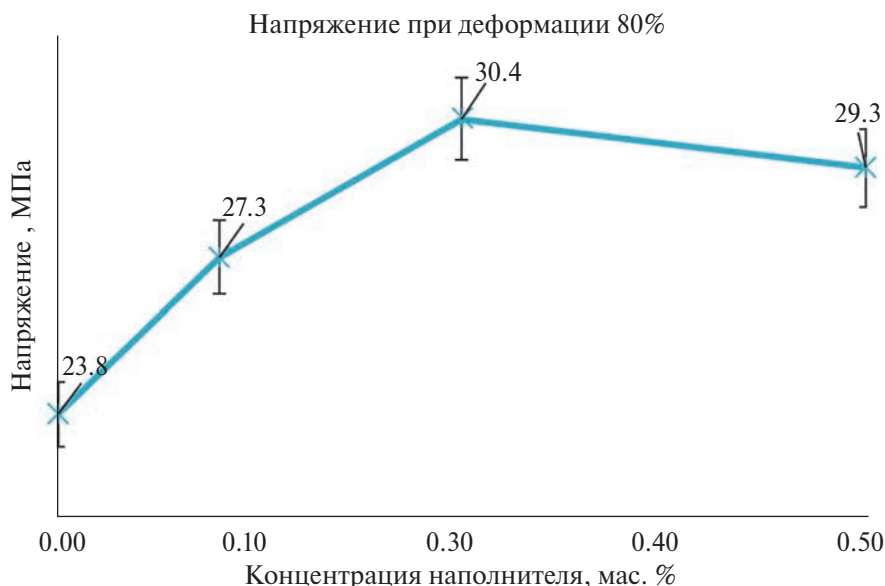


Рис. 6. Зависимость напряжения при 80%-ном сжатии от концентрации УНТ.

Исходя из полученных результатов решено провести испытание комбинированного наполнителя УНТ/графен. Предполагается изучение синергетического эффекта на показатели прочность при растяжении и сжатии для наноармированных ТЭП с помощью армирования комбинированными наполнителями.

Введение комбинированного нанонаполнителя осуществляли в соотношения графена и нанотрубок 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5 соответственно.

Для каждого соотношения взяты содержания добавок 0.2, 0.4 и 0.6 мас. % исходя из оптимальных концентраций по одиночным наполнителям ГПС и УНТ (рис. 7, 8). Отклонение показателей при параллельных испытаниях составило не более 5%.

На следующем этапе изготовлен филамент из наиболее перспективного материала с введением комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в соотношении 1 : 3 с общим содержанием наполнителя 0.4 мас. %.

При 3D-печати по технологии FDM используют пруток круглого сечения (филамент), самый распространенный диаметр филамента – 1.75 мм. Для изготовления филамента диаметром 1.75 мм использовали одношнековый экструдер ABB ACS510 производительностью 5 кг/ч с установленной фильерой диаметром 1.8 мм для получения прутка. Оптимальная температура экструдера – 190–210 °С.

Филамент был получен путем продавливания расплава термоэластопласта через отверстие фильеры. Материал, проходя через водяную баню, охлаждался и наматывался на катушку. Благодаря тянущему устройству филамент был доведен до диаметра 1.75 мм, с максимальным отклонением ± 0.03 мм.

Моделирование образцов лопаток и цилиндров было подготовлено в программе Tinkercad и выгружено в формате STL.

Управляющие программы для печати (g-code) лопаток были сгенерированы в программе «Cura». Помимо лопаток был сгенерирован g-code для печати цилиндров диаметром 29 мм и высотой 12.5 мм.

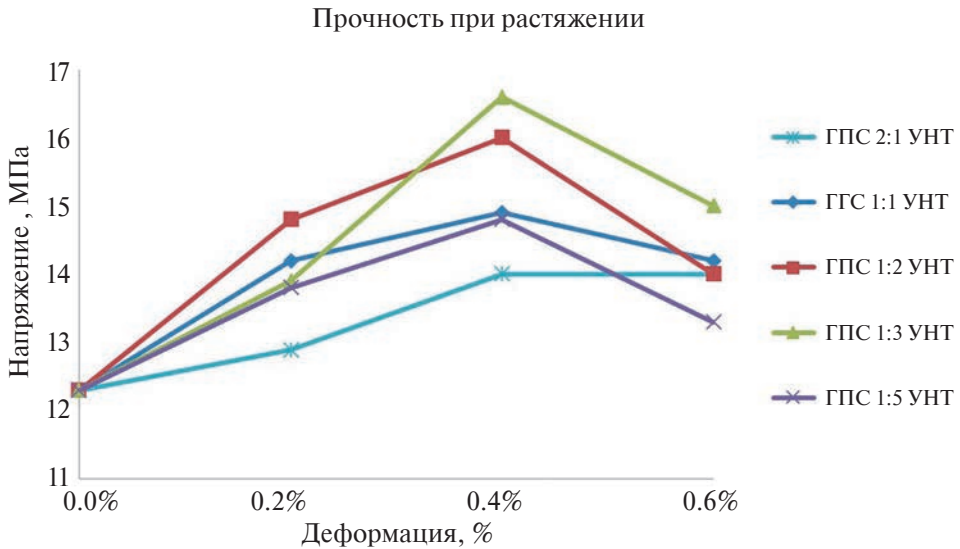


Рис. 7. Зависимость прочности при разрыве от содержания комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в ТЭП.

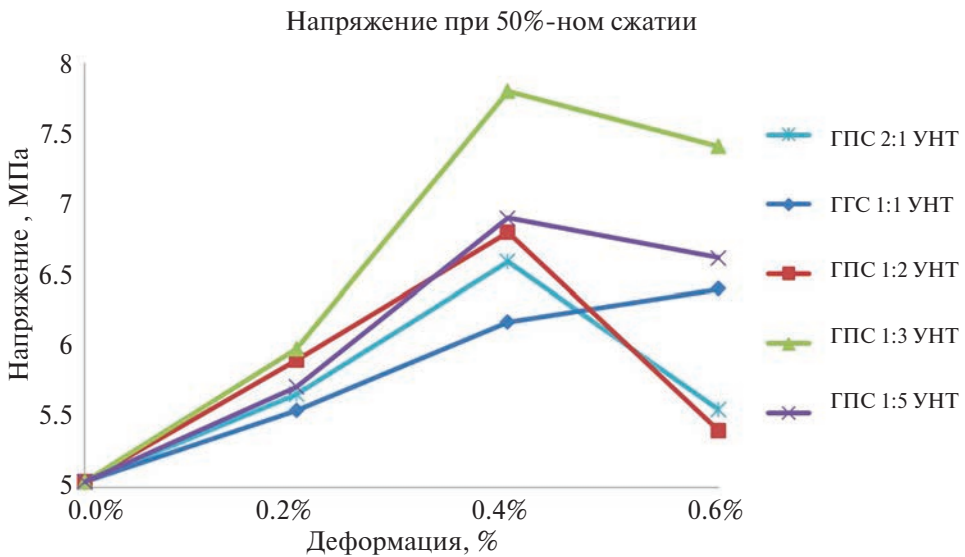


Рис. 8. Зависимость напряжения при 50%-ном сжатии от содержания комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в ТЭП.

Для 3D-печати изделий был использован принтер Flying bear ghost 5 с размерами рабочей области $255 \times 210 \times 210$ мм, работающий по FDM-технологии; используемый диаметр сопла — 0.4 мм. Затем были подобраны параметры печати 3D-принтера, при которых каждый слой печатается равномерно, имеет хорошую межслойную адгезию, а также адгезию к поверхности стола: температура

Таблица 6. Физико-механические характеристики образцов ТЭП, полученных с помощью 3D-печати

Наименование показателя	Термопрес- сование 0%	3D-печать 0%	3D-печать 0.4%
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.7	2.6
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.7	5.8
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	15.4	19.9
Относительное удлинение при разрыве, %	800	880	890
Напряжение при 20%-ном сжатии	2.27	2.43	2.99
Напряжение при 50%-ном сжатии	5.04	5.97	8.53

сопла — 220 °С, температура столика — 90 °С, скорость печати — 20 мм/мин, откат прутка в экструдере — 6 мм/с. Материал столика — полиэтилен. На 3D-принтере были изготовлены лопатки второго типоразмера, выполненные по ISO37-2013, и цилиндры для испытаний по ISO 815-1-2019 (метод D). Плотность изделия при 3D-печати составила 94% от плотности термопрессованного образца.

Результаты физико-механических испытаний 3D-печатных образцов представлены в табл. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на малое содержание добавок графена и нанотрубок, в материале наблюдается значительный рост прочности по сравнению с ненаполненным ТЭП и с полимером, наполненным ДНА и техническим углеродом. Структура частиц графена и нанотрубок способна обеспечить высокую площадь контакта полимер–наполнитель за счет развитой двумерной и одномерной поверхности, и ориентироваться в пространстве при вытяжке в процессе компаундирования.

Из рис. 7 и 8 видно, что наилучший результат достигается при соотношении графена и УНТ 1 : 3 соответственно и концентрации нанонаполнителя 0.4 мас. %, что обеспечивает существенное повышение прочностных характеристик: прочность при разрыве увеличилось на 35%, напряжение при 50% деформации сжатия увеличилось на 50%.

Наблюдается снижение ПТР композиции на 35% — это говорит о том, что при взаимодействии наполнителя с полимером образуются дополнительные поперечные связи за счет взаимодействия кислотно-основных центров адсорбции полимера и наполнителя, которые повышают вязкость расплава, что, в свою очередь, косвенно свидетельствует о более гомогенном распределении наночастиц и повышении площади взаимодействия полимер–наполнитель.

Результаты испытания физико-механических характеристик изделий из ТЭП, выполненных методом 3D-печати, в сравнении с термопрессованными образцами, показали прирост прочности при растяжении на 25%, напряжения при 50% сжатии — на 10%. Суммарный эффект от введения армирующего наполнителя и использования 3D-печати на прочность при растяжении составил 60%, напряжение при 50%-ном сжатии увеличилось на 70%.

При исследовании образцов, полученных методом 3D-печати, несмотря на меньшую плотность материала, показано, что упрочнение было получено благодаря ориентированию молекул полимера и наполнителя при продавливании через тонкое (1.8 мм) отверстие фильеры экструдера, вытяжке его при постоянной нагрузке в момент получения филамента и повторному продавливанию материала через более тонкое (0.4 мм) отверстие сопла 3D-принтера в момент печати изделий. Активные кислотнo-основные центры адсорбции на поверхности наполнителей различной геометрии способствуют созданию дополнительных связей полимер–наполнитель и наполнитель–наполнитель, которые оказывают влияние на свойства наполненных ТЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы с высокими эластичными и прочностными характеристиками все чаще используются в аддитивных технологиях. Это исследование показывает, что нанонаполненные термоэластопласты могут значительно расширить ассортимент продукции и свойств, используемых для аддитивных технологий.

При сравнении трех видов армирующих наполнителей (ДНА, графен, УНТ) отмечен различный прирост прочности: при использовании ДНА наблюдается прирост прочности при сжатии и растяжении материала, при этом поверхность раздела фаз полимера и наполнителя ниже, чем при использовании графена и УНТ, что оказывает влияние на прочность сцепления данного наполнителя с полимерной матрицей; при использовании одномерных частиц УНТ наблюдается больший прирост прочности при растяжении материала, ввиду геометрических характеристик наполнителя, который ведет себя подобно волокнам с высоким отношением длины частицы к ее диаметру (оптимальная концентрация УНТ в полимере лежит в диапазоне от 0.25 до 0.5 мас. %); при введении графена наблюдается большой прирост прочности на сжатие материала благодаря ориентации плоских частиц графена при двумерной вытяжке материала при его изготовлении (оптимальная концентрация графена в матрице ТЭП – от 0.1 до 0.25 мас. %).

Разработан наноармированный термоэластопласт с высокими физико-механическими характеристиками: прирост прочности при растяжении составил 35%, а напряжения при 50% сжатии – 50%. Оптимальная концентрация комбинированного наполнителя графен/УНТ в соотношении 3 : 1 – 0.4 мас. %.

В целом, для образцов, полученных с помощью 3D-печати из наполненного термоэластопласта, наблюдается прирост прочности при разрыве на 60% и напряжения при 50% сжатии на 70%. Данный материал позволяет изготавливать сложные сотовые структуры нового поколения, в том числе для облегчения веса изделий с сохранением высоких прочностных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ.; под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
2. Каучук и резина. Наука и технология: монография // Под. ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты / Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2011. 720 с.
4. Drobny J.G. Handbook of thermoplastic elastomers. New York: William Andrew Inc. 2007.
5. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. М.: НППА Истек, 2009. 504 с.
6. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. V. 9 (1). P. 125–128.
7. Liu M., Papageorgiou D.G., Li S., Lin K., Kinloch I.A., Young R.J. Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. V. 110. P. 84–92.
8. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. 2008. V. 321. Is. 5887. P. 385–388.
9. Gong L., Kinloch I.A., Young R.J., Riaz I., Jalil R., Novoselov K.S. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite // Adv. Mater. 2010. V. 22 (24). P. 2694–2697.
10. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Graphene/elastomer nanocomposites // Carbon. 2015. V. 95. P. 460–484.
11. Ahmad S.R., Xue C., Young R.J. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 216. P. 2–9.
12. Li S., Li Z., Burnett T.L., Slater T.J., Hashimoto T., Young R.J. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement // J. Mater. Sci., 2017. V. 52 (16). P. 9558–9572.
13. Li Z., Young R.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Vallés C., Li Z. Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 123. P. 125–133.
14. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75–127.
15. Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. The mechanics of graphene nanocomposites: a review // Compos. Sci. Technol. 2012. V. 72 (12). P. 1459–1476.
16. Young R.J., Liu M., Kinloch I.A., Li S., Zhao X., Vallés C. The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets // Compos. Sci. Technol. 2018. V. 154. P. 110–116.
17. Namilae S., Chandra N., Shet C. Mechanical behavior of functionalized nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 387. P. 247–252.
18. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
19. Zhen S., Kai K., Ica M.Z. Effect of carbon nanotube morphology on properties in thermoplastic elastomer composites for strain sensors // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. V. 121. P. 207–212.
20. Tarawneh M.A., Ahmad S., Chen R.S. Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene oxide–multiwalled carbon nanotubes–filled thermoplastic elastomer nanocomposite // Journal of Elastomers & Plastics. 2017. V. 49 (4). P. 345–355.
21. Nithin C., Sarathchandran C., Anjaly S., Allison S.F., Sabu T. Quantifying morphological and mechanical properties of thermoplastics elastomers by selective localization of nanofillers with different geometries // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 629. № 127365.

22. *Singh P., Singari R.M., Mishra R.* Improved mechanical properties of multiwalled carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene nanocomposites prepared by twin screw extruder // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*. 2024. V. 238 (2). P. 954–964.
23. *Sahu S.K., Rama Sreekanth P.S.* Mechanical, thermal and rheological properties of thermoplastic polymer nanocomposite reinforced with nanodiamond, carbon nanotube and graphite nanoplatelets // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2022. V. 8. № 4. P. 2086–2096.
24. *Hota N.K., Sahoo B.P.* Single-walled carbon nanotube filled thermoplastic polyurethane nanocomposites: Influence of ionic liquid on dielectric properties // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 41. P. 216–222.
25. *Stanciu N.V.* Thermal, rheological, mechanical, and electrical properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites // *Polymers*. 2021. V. 13(2). № 187.
26. *Datta S.* Carbon nanotube enhanced shape memory epoxy for improved mechanical properties and electroactive shape recovery // *Polymer*. 2021. V. 212. № 123158.
27. *Roy S., Srivastava S.K., Pionteck J., Mittal V.* Mechanically and Thermally Enhanced Multi-walled Carbon Nanotube-Graphene Hybrid filled Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014. V. 300 (3). P. 346–357.
28. *Chen T., Pan L., Lin M., Wang B., Liu L., Li Y., Zhu K.* Dielectric, mechanical and electro-stimulus response properties studies of polyurethane dielectric elastomer modified by carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid fillers // *Polymer Testing*. 2015. V. 47. P. 4–11.
29. *Dolmatov V.Yu.* Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. V. 14. P. 556–575.
30. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M., Nikiforov D.I.* Development of Material for 3d Printing Based on Thermoplastic Elastomer // *Research and Education: Traditions and Innovations* / Eds. Khakhomov S., Semchenko I., Demidenko O., Kovalenko D. Singapore: Springer, 2022. P. 285–289.
31. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* Application of Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling (FDM) // *Glass. Phys. Chem.* 2021. V. 47. P. 502–504.
32. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling // *Polym. Sci. Ser. A*. 2021. V. 63. P. 652–656.
33. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* The Effect of the Introduction of Detonation Nanodiamonds on the Physical and Mechanical Characteristics of Thermoplastic Elastomers // *Glass. Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 314–318.
34. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* Influence of nanofiller distribution on the physical and mechanical characteristics of thermoplastic elastomers // *Glass. Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 546–553.

УДК 678.8;615.28

**БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

© 2024 г. Капустин С. Н.^{1,*}, Цыкарева Ю. В.¹, Вошиков В. И.^{2,**},
Власов Д. Ю.³, Зеленская М. С.³

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17

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

³Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

*e-mail: hare22@yandex.ru

**e-mail: voshikoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

В настоящее время перспективным направлением считается создание многофункционального покрытия на основе углеродных наноматериалов, в частности обладающего защитными биоцидными свойствами. Особый интерес представляет защита поверхностей материалов от разрушения микромицетами-деструкторами. В исследовании приведены данные о взаимодействии наноматериалов марки «Таунит-М» (многостенные углеродные нанотрубки), луковичных углеродных наноструктур и «Tuball» (одностенные углеродные нанотрубки) с микромицетами-деструкторами. Изучено влияние данных материалов, использованных в составе покрытия, на процессы обрастания поверхности микромицетами-деструкторами. Исследован рост штамма *Penicillium chrysogenum* (Cs/21) и штамма *Aspergillus niger* (Ch4/07) на чистых углеродных нанотрубках, нанотрубках функционализированных -ОН, -СООН и -CONH₂ группами, а также углеродных нанотрубках, декорированных луковичными углеродными наноструктурами, детонационными наноалмазами, нанокристаллами диоксида титана. Образцы были выполнены в виде сверхгидрофобного покрытия из ксерогеля на основе наночастиц. Наибольшую стойкость проявили покрытия из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» с -ОН, -СООН и -CONH₂ группами, а также декорированных диоксидом титана и детонационными наноалмазами. Развитие микромицетов на их поверхности отсутствовало во всех вариантах испытаний. В этих покрытиях отсутствуют источники питания для микромицетов, а присутствуют компоненты, обладающие биоцидными свойствами. Таким образом, они могут считаться биостойкими. Исследованные углеродные наноматериалы предлагаются использовать для организации защитных сверхгидрофобных покрытий, так как они выпускаются в промышленных объемах, и легко доступны для проведения сравнительных исследований.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, супергидрофобность, покрытие, функционализация, микромицеты, биостойкость, биоцид

DOI: 10.31857/S0132665124060089, **EDN:** DVRGAB

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] нами была сформулирована концепция трехслойного защитного покрытия на базе ксерогеля из углеродных наночастиц, обладающего сверхгидрофобными и антиобледенительными свойствами. Детально были изучены механические, гидрофобные и антиобледенительные свойства предлагаемого покрытия. Однако любое защитное покрытие должно обладать еще и свойствами, определяющими его взаимодействие с живыми объектами, которые также могут определять условия и цели его применения.

Биоповреждение материалов представляет собой эколого-технологическую проблему, имеющую важнейшее значение для народного хозяйства РФ. В числе наиболее важных характеристик защитных составов и покрытий, перспективных для использования в различных экологических условиях, выделяются следующие: подавление микромицетов-деструкторов, продолжительность биоцидного действия, а также слабая токсичность в отношении человека и объектов природной среды. Микроскопические грибы (микромицеты) используют различные органические вещества в качестве источников энергии для роста и развития, что позволяет им поселяться на широком спектре материалов в условиях поступления источников питания из внешней среды или из самого материала. Деструктивная активность микромицетов обусловлена химическим и механическим (физическим) воздействием на различные материалы. Считается, что основным повреждающим фактором в случае роста микромицетов на поверхности конструкционных материалов является выделение в процессе жизнедеятельности агрессивных метаболитов (прежде всего, органических кислот).

Ранее уже были осуществлены попытки исследовать биоцидные свойства углеродных наноматериалов. Наиболее близкой является работа [3], где было проведено сравнительное исследование антимикробных свойств набора углеродных наноматериалов в отношении распространенных условно-патогенных микроорганизмов. Наибольшую антимикробную активность проявили детонационные наноалмазы (ДНА) и карбоксилированные гидрофильные углеродные нанотрубки (УНТ). Несмотря на огромный интерес к различным формам углеродных наноструктур, УЛС до сих пор уделялось меньше всего внимания. Токсикологические данные по ним очень скудны [4]. В работе [3] углеродным луковичным структурам (УЛС) не продемонстрировали антимикробных свойств в отношении ни одного из микроорганизмов. Такое поведение УЛС авторы объяснили отсутствием дефектов и функциональных групп на их поверхности из-за высокотемпературной обработки, используемой при их получении, которая приводит к образованию замкнутых фуллереноподобных оболочек. Также УЛС не дают достаточно стабильных суспензий, что значительно снижает возможность контакта с поверхностью бактериальных клеток. Из многостенных нанотрубок карбоксилированные УНТ оказались наиболее эффективными, практически полностью подавляя жизнеспособность *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

В работе [5] исследовали развитие *Acinetobacter baumannii* на углеродных нанотрубках. Эта бактерия признана важным патогеном, ответственным за серьезные госпитальные инфекции. Было исследовано влияние углеродных нанотрубок, покрытых антибактериальным соединением, на штаммы *A. baumannii* с широкой лекарственной устойчивостью (ШЛУ), множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ) и пан-лекарственной устойчивостью (ПДР). Результаты показали, что углеродные нанотрубки обладают антибактериальным действием против различных штаммов *A. baumannii*, а также способны повышать уровни экспрессии

эпидермального фактора роста, тромбоцитарного фактора роста и сосудистого эндотелиального фактора роста А, которые участвуют в заживлении ран. Разработанное соединение из углеродных нанотрубок потенциально может быть использовано для лечения инфекций, связанных с ожогами.

В работе [6] также исследовалось влияние УНТ, декорированных наночастицами оксида цинка, серебра и наночастицами гидроксиапатита, на микроорганизмы. Полученные наноматериалы показали хорошую антимикробную активность; декорирование УНТ улучшало активность нанокомпозитов. Присутствие наночастиц ZnO и Ag усиливало антимикробные свойства материала в отношении клинически значимых штаммов микроорганизмов. Авторы считают, что такие композитные наноматериалы являются эффективными антимикробными средствами, подходящими для терапии тяжелых инфекций и создания биопленок. Диспергирование в воде полученных наноматериалов улучшило эффективность всех декорированных УНТ, о чем свидетельствует изменение относительной абсорбционной способности диспергированных в воде наноматериалов во времени.

В работе [7] изучалась противогрибковая активность УНТ, модифицированных функциональными группами, в отношении фитопатогенного гриба *Fusarium graminearum*. Все OH-, COOH- и NH₂-модифицированные УНТ показали повышенное ингибирование прорастания спор, чем исходные УНТ. Кроме того, прорастание спор было значительно подавлено поверхностно-модифицированными УНТ и скорость прорастания составила всего около 18.2%, что в три раза ниже, чем у чистых УНТ. Также обсуждается возможный противогрибковый механизм действия УНТ. Авторы считают, что этот углеродный наноматериал может найти важное применение в защите растений. Этому способствуют хорошая противогрибковая активность УНТ и тот факт, что УНТ доступны для массового производства с возможностью легкой модификации поверхности при низких затратах.

Видно, что ранних работах, посвященных изучению биоцидных свойств углеродных наноматериалов, в основном объектом исследования были выбраны УНТ, а также не было проведено цельного сравнительного исследования взаимодействия углеродных наноматериалов с конкретными штаммами.

Целью данной работы является изучение влияния различных углеродных наноматериалов, задействованных при создании трехслойного защитного покрытия на базе ксерогеля, на процессы обрастания поверхности микромицетами-деструкторами штаммов *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для проверки биоцидных свойств были использованы следующие материалы: углеродные луковичные структуры [8], многостенные нанотрубки марки «Таунит-М» [9] и одностенные нанотрубки марки «Tuball» [10]. Данные представлены в табл. 1.

Углеродные нанотрубки подвергались функционализации. В ходе окисления на поверхности УНТ образовывались группы -OH, -COOH. Для функционализации применялись хорошо известные в литературе реакции: присоединение -COOH групп [11] (нагрев УНТ в растворе KMnO₄ при $T = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень функционализации определялась соотношением масс УНТ/KMnO₄ = 4), -OH групп [12] (нагрев в 30% перекиси водорода при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень функционализации

Таблица 1. Характеристики углеродных нанотрубок разных марок

Характеристика	«Таунит-М»	«Tuball»	УЛС
Внешний диаметр, нм	10–30	1.5	20–30
Внутренний диаметр, нм	5–15	1	–
Длина, мкм	≥2	≥5	–
Примеси, %	≤5	~20	≤10
Удельная поверхность, м ² /г	≥270	≥360	≥40
Насыпная плотность, г/см ³	0.025–0.06	0.025–0.06	0.3–0.6

определялась временем реакции – 180 мин), нагрев УНТ–СООН в парах аммиака при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч для получения групп УНТ–CONH₂ [13].

Также использовался прием декорирования углеродных нанотрубок. УНТ можно представить как многослойный цилиндр, каждый слой которого фактически представляет собой лист графена. Декорирование заключается в покрытии их боковой поверхности меньшими по размеру наночастицами. В качестве таких наночастиц выступали УЛС, детонационные наноалмазы (ДНА) и кластеры диоксида титана размером 50–60 нм. Теоретически при облучении солнечным светом (с УФ-излучением в спектре) они должны генерировать кислородные радикалы, окисляющие органику. ДНА были подробно описаны в работе [14]. Углеродные луковичные структуры применялись производства ФГБНУ «ТИСНУМ» (г. Троицк).

При выборе тест-культур для проведения испытаний учитывались рекомендации РВСН 20-01-2006 и ГОСТ 9.048-89 [15]. При этом предпочтение отдавалось тем микроорганизмам, которые регулярно отмечаются на типовых материалах в различных экологических условиях (в особенности, встречаются в арктической зоне), а также представляют собой наиболее агрессивные (оказывают биохимическое и биофизическое воздействие на материал) и устойчивые формы. Отметим, что ранее нами была изучена кислотопродукция широкого круга грибов-биодеструкторов [16], что также было учтено при выборе тест-объектов для проведения испытаний. Оба штамма характеризовались высокой кислотопродукцией.

На основании проанализированных данных в испытание были включены два вида микромицетов: *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

Перед проведением испытаний было проведено молекулярно-генетическое исследование использованных штаммов, которое подтвердило их идентификацию. Так, штамм *Penicillium chrysogenum* (Cs/21) был зарегистрирован в Генбанке под номером OP758843, а штамм *Aspergillus niger* (Ch4/07) – под номером KF768341.

МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесение покрытия осуществлялось при помощи собранного нами автоматизированного станка с программным управлением. Это значительно снизило роль человеческого фактора и повысило статистическую достоверность получаемых данных, уменьшило долю дефектов покрытия. Напылительное устройство состояло из колбы, где происходила деагломерация наночастиц посредством кавитационного эффекта, вызываемого ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 0.5 кВт. Диспергирование длилось около 10 мин, после чего полученный золь подавался в аэрограф, закрепленный на программируемом координатном

устройстве, назначением которого служит перемещение распылительного узла над поверхностью образца по заданному алгоритму для получения однотипных образцов. Плавным перемещением аэрографа над образцом достигались равномерность и однородность нанесения золя с наночастицами на образец.

В качестве подложки использовалась нержавеющая сталь. Перед напылением поверхность образца обрабатывали шлифовальной машинкой для получения шероховатости рельефа, в противном случае струя воздуха из аэрографа сдувала нанесенные наночастицы. Семь или восемь слоев наносились один за другим по мере высыхания предыдущего. Параметры нанесения гидрофобного слоя: шероховатость поверхности – 28 мкм, концентрация наночастиц в суспензии для диспергирования – 0.05 г УНТ на 60 мл гексана. Образцы перед измерением выдерживались при комнатной температуре неделю для окончательной просушки.

Образцы с декорированными УНТ были получены по той же технологии, с тем отличием, что перед диспергированием в гексан вводилась декорирующая добавка – около 10% от массы УНТ.

Исключением было изготовление образцов из одностенных УНТ «Tuball». Они сильно агломерировали и не могли быть напылены стандартным методом. Образцы из них были получены втиранием УНТ в двухсторонний углеродный скотч, наклеенный на образец.

Получение инокулюма для проведения испытаний. Для искусственного заражения (испытания на биостойкость) экспериментальных покрытий использовали свежеприготовленную суспензию в жидкой (органоминеральной) среде Чапека–Докса следующего состава (г/1000 мл воды): NaNO_3 – 3.0; KH_2PO_4 – 1.0; MgSO_4 – 0.5; KCl – 0.5; FeSO_4 – 0.015; глюкоза – 30.0 [16]. Концентрация определялась непосредственно перед проведением испытаний с использованием камеры Горяева. Концентрация спор составила 10^5 на 1 мл суспензии.

Инокуляция образцов. При инокуляции покрытий суспензией спор грибов на поверхность покрытия наносили не менее 5 капель (повторность 5-кратная) суспензии спор грибов.

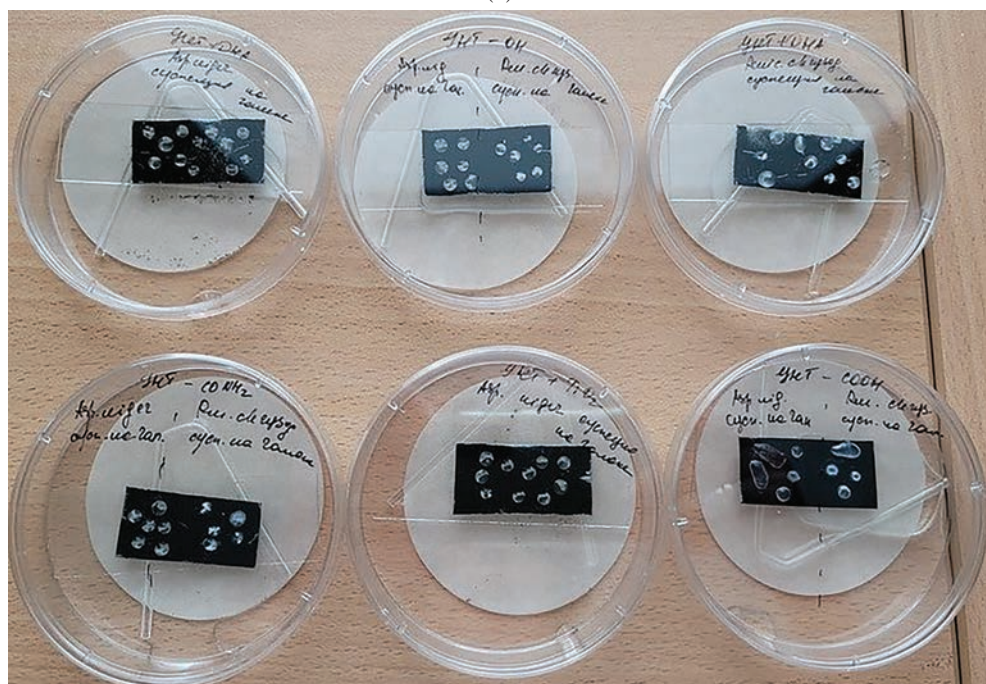
Условия проведения испытаний. При подборе условий испытаний мы исходили из того, что тестируемые материалы будут эксплуатироваться в условиях высокой влажности (водная среда, зоны переменного увлажнения) с различным содержанием органического и минерального веществ. В связи с этим для размещения тестируемых образцов покрытий была использована влажная камера (стерильная чашка Петри, на дно которой помещена стерильная фильтровальная бумага, смоченная стерильной водой), а в качестве источника питания для микромицетов была использована жидкая среда Чапека–Докса.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент поставлен 14.07.2023 г. (рис. 1) и завершен 14.09.2023 г. Наблюдения проводили в первые 4 сут, а затем каждые 10 сут. Фиксировали признаки роста колоний, проявление гидрофобности материала, видоизменения покрытий, проводили макро- и микросъемку происходящих изменений.

Интенсивность развития микроорганизмов на тестируемых покрытиях оценивалась по рекомендованной бальной шкале (табл. 2), представленной в ГОСТ 9.048-89 [15].

(a)



(б)

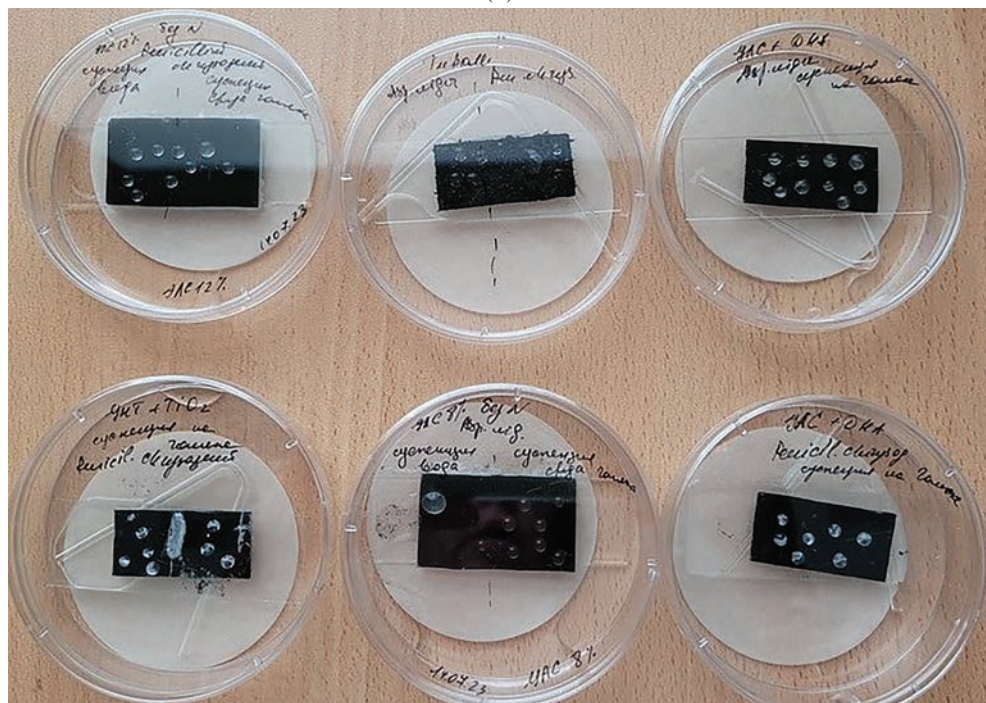


Рис. 1. а – Начало испытаний 14.07.23; б – покрытия в влажных камерах после инокуляции спустя 60 мин.

Таблица 2. Балльная оценка развития грибов на тестируемых материалах (по ГОСТ 9.048-89)

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

В данном разделе приведены результаты испытаний биостойкости защитных покрытий при внесении на их поверхность микромицетов-деструкторов в виде суспензии спор в жидкой среде Чапека–Докса.

Проведенные испытания показали, что покрытия в разной степени проявляют свойство биостойкости в отношении плесневых грибов (микромицетов) из родов *Aspergillus* и *Penicillium*. Динамика наблюдений показывает, что картина стойкости материалов формируется в течение первой недели эксперимента, а в дальнейшем меняется незначительно. Результаты представлены на рис. 2–6.

Наилучший результат по подавлению роста микромицетов получен на образцах: УНТ–ОН, УНТ–СООН, УНТ–CONH₂, УНТ–TiO₂, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Эти покрытия проявляют биостойкость, а развитие микромицетов на их поверхности к концу эксперимента практически не происходит (балл 0). Однако в условиях влажной камеры при нанесении суспензии спор покрытия заметно менялись. Они белели, приподнимались над поверхностью, «вспучивались». Причем эти процессы начинались примерно через 30 мин после инокуляции, спустя 4 дня усиливались, но в дальнейшем менялись мало. Ситуация оставалась стабильной.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что 6 из 9 испытанных покрытий проявили биоцидные свойства. Это варианты УНТ–ОН, УНТ–СООН, УНТ–CONH₂, УНТ+TiO₂, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Отсутствие роста плесневых грибов указывает на проявление биоцидных свойств изученных покрытий. В то же время 3 из 9 испытанных покрытий не проявили биоцидных свойств. Это варианты УНТ марки «Tuball» и УЛС. На поверхности этих покрытий наблюдался активный рост и формирование спороношения микромицетов (балл развития грибов – 5).

Важное отличие от работы [3] заключается в том, что здесь исследуемое вещество имеет определенную геометрию поверхности, воссоздающую эффект Лотоса. Принято считать, что в некоторых случаях наноразмерная шероховатость ландшафта может повреждать внешние оболочки бактерий. Возможно, именно это и стало причиной отсутствия биоцидного действия образца из одностенных УНТ «Tuball». Будучи наклеенными на образец, а не напыленными,

(a)



(б)

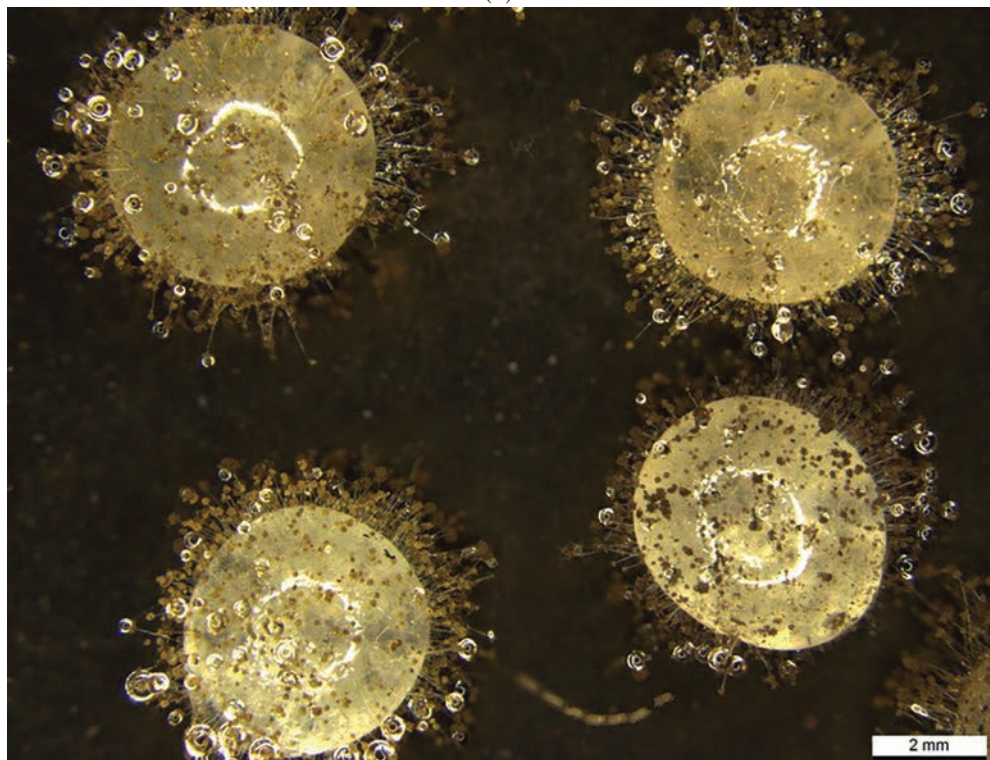


Рис. 2. Фотофиксация испытаний покрытия на основе углеродных нанолуковиц (УЛС) на биостойкость с штаммом биодеструктора *Aspergillus niger* в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* – панорамные фото, *б* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития гриба – 5.

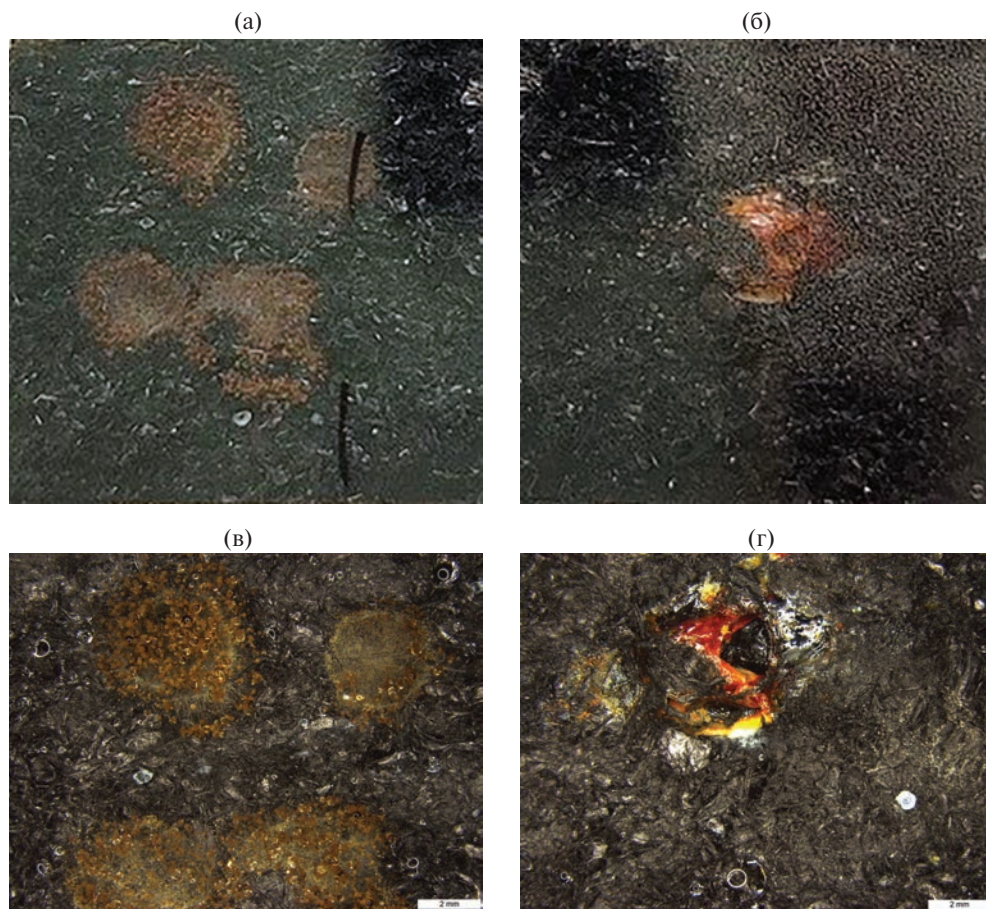


Рис. 3. Фотофиксация испытаний покрытия на основе УНТ марки «Tuball» на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* и *б* — панорамные фото, *в* и *г* — с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* — 5, для *Penicillium chrysogenum* — 0.

они не воспроизводили эффект Лотоса. В остальном данные работы схожи между собой — при использовании стандартизированного метода оценки УЛС не проявили себя как биоцидный материал, а УНТ с полярными функциональными группами и детонационные наноалмазы показали хорошее антимикробное действие. Полученные данные в целом не противоречат и дополняют работы [3–6].

Покрытие на базе УЛС не проявило биоцидных свойств. Мы объясняем это формой самих УЛС, близкой к сферической, и непрочными связями между ними. В результате не образуется рельеф, способный повредить клеточную оболочку.

Эффективность УНТ обычно объясняется способностью лучше обволакивать и повреждать стенки клетки. Функционализация, позволяющая повысить устойчивость дисперсии УНТ к агломерации и уменьшающая размер агломератов, уменьшающая размер частиц, повышающая сродство УНТ к полярным веществам, должна усиливать этот эффект.

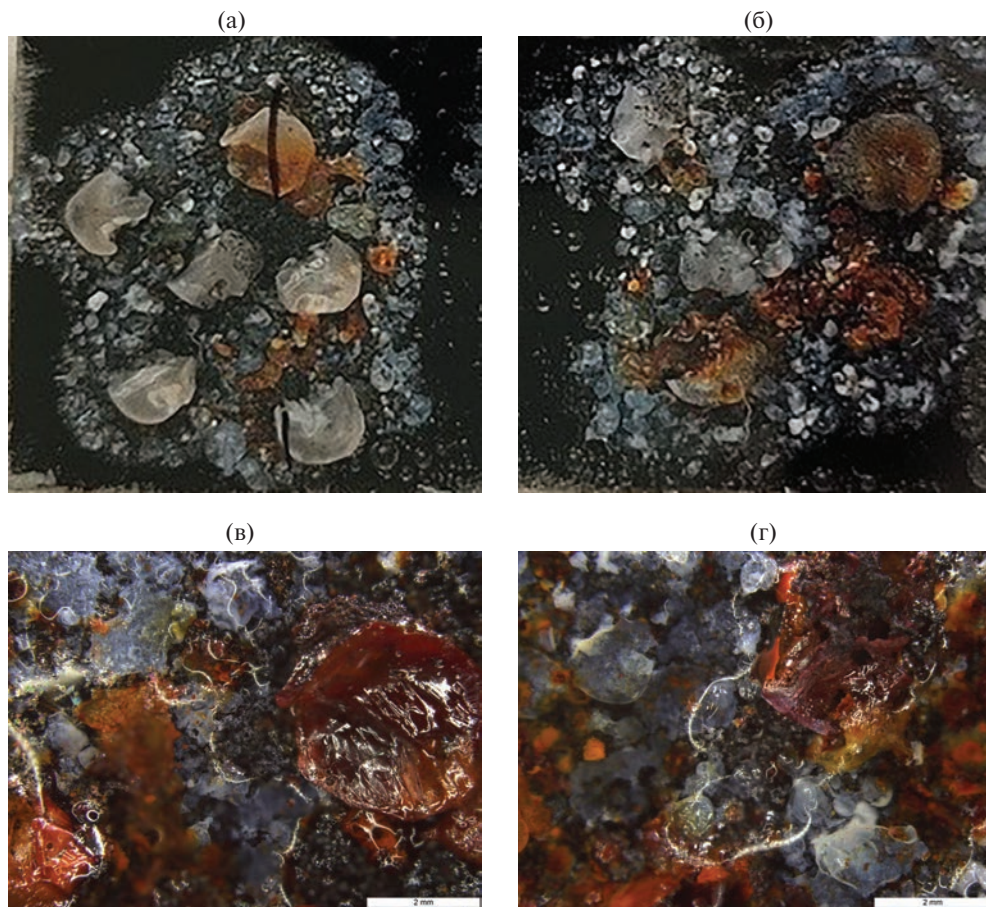


Рис. 4. Фотофиксация испытаний покрытия на основе УНТ–CONH₂ на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а и б* – панорамные фото, *в и г* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* – 0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты испытаний углеродных наноматериалов, напыленных в виде защитного супергидрофобного покрытия, показали, что они в большинстве случаев (6 из 9) являются биостойкими в отношении микроскопических грибов. При этом сами покрытия подвергаются существенным изменениям при контакте с водной средой.

Наибольшую стойкость проявили покрытия из функционализированных УНТ–ОН, УНТ–COOH, УНТ–CONH₂, а также декорированных УНТ+TiO₂, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Развитие микромицетов на их поверхности отсутствовало во всех вариантах испытаний. В этих покрытиях присутствуют компоненты, обладающие биоцидными свойствами. Таким образом, они могут считаться биостойкими по ГОСТ 9.048-89. По своему составу эти покрытия можно считать перспективными для защиты от биоповреждений.

Покрытия из УНТ марки «Tuball» и УЛС не проявили биоцидных свойств. В зонах инокуляции наблюдалось интенсивное развитие спороношения микромицетов.

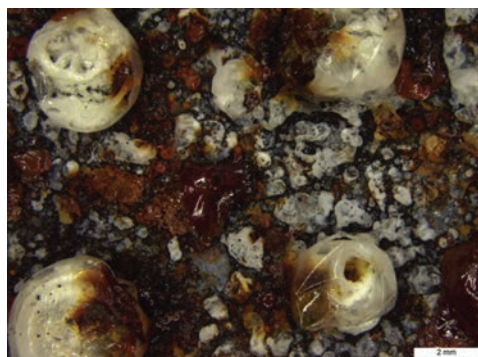
(a)



(б)



(в)



(г)

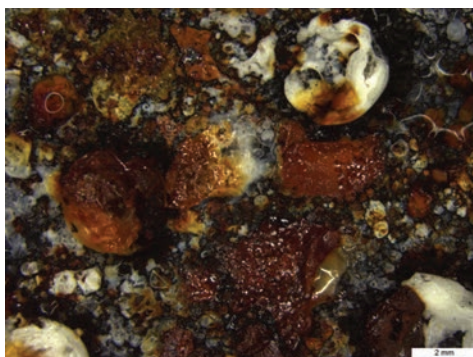


Рис. 5. Фотофиксация испытаний покрытия на основе углеродных нанолуковиц, декорированных детонационными наноалмазами, на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: а и б — панорамные фото, в и г — с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* — 0.

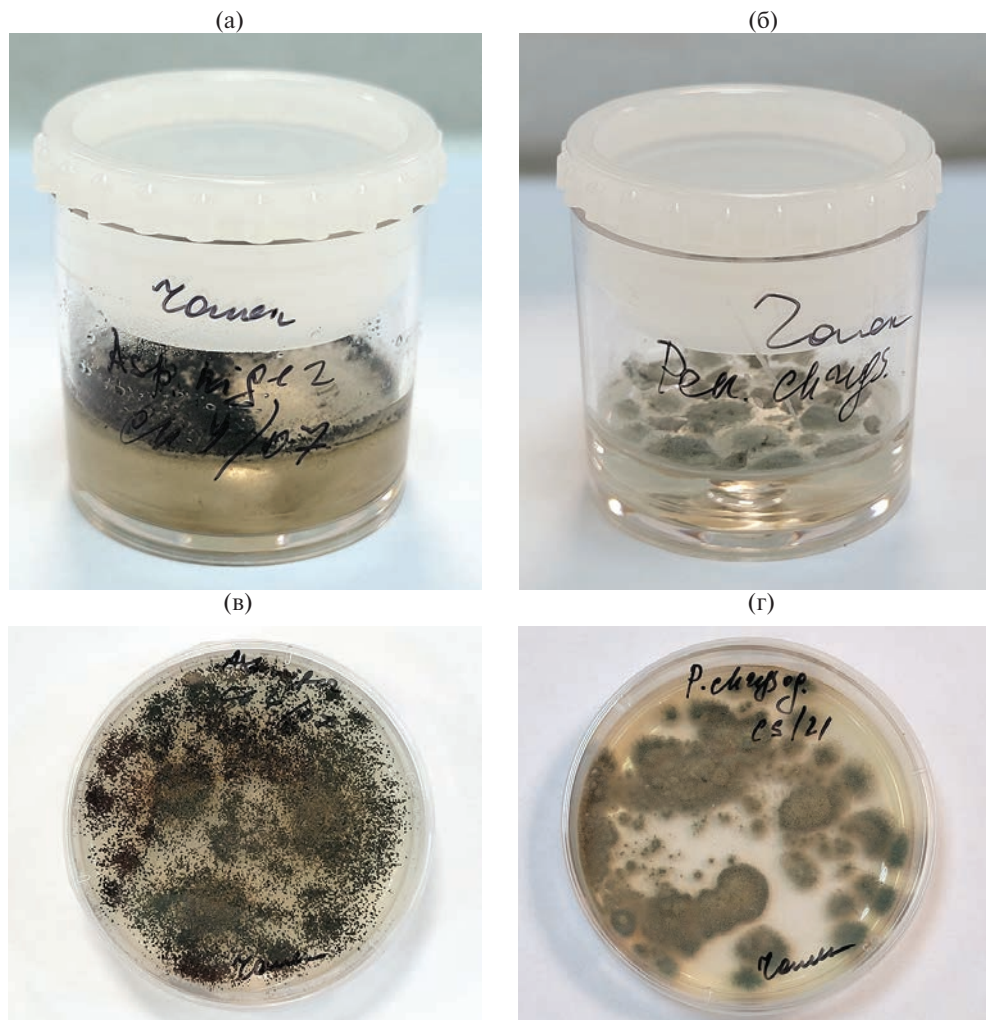


Рис. 6. Фотофиксация роста тест-культур микромицетов на жидкой и агаризованной питательной среде Чапека–Докса (без углеродсодержащего материала): *а* и *б* – рост на жидкой питательной среде, *в* и *г* – рост на плотной (агаризованной) питательной среде.

Использованные в экспериментах виды микромицетов проявили сходные реакции на тестируемые покрытия. Биоцидный эффект, проявившейся в полном подавлении развития микромицетов, был отмечен как для *Aspergillus niger*, так и для *Penicillium chrysogenum*.

Данные статьи могут быть использованы как результаты испытаний конкретных марок УНТ, широко доступных в продаже, как для реального применения, так и для сравнительных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V.* Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials*/ 2019. V. 9. № 1584.
2. *Kapustin S.N., Eseev M.K., Tsykareva Y.V., Voshchikov V.I., Lugvishchuk D.S.* Superhydrophobic Coating Based on Decorated Carbon Nanoparticles // *Glass Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 526–534.
3. *Moskvitina E., Kuznetsov V., Moseenkov S.I., Serkova A., Zavorin A.* Antibacterial Effect of Carbon Nanomaterials: Nanotubes, Carbon Nanofibers, Nanodiamonds, and Onion-like Carbon // *Materials*. 2023. V. 16. № 957.
4. *Marchesano V., Ambrosone A., Bartelmess J., Strisciante F., Tino A., Echegoyen L., Tortiglione C., Giordani S.* Impact of Carbon Nano-Onions on *Hydra vulgaris* as a Model Organism for Nanocotoxicology // *Nanomaterials*. 2015. V. 5. P. 1331–1350.
5. *Banihashemi K., Amirmozafari N., Mehregan I., Bakhtiari R., Sobouti B.* Antibacterial effect of carbon nanotube containing chemical compounds on drug-resistant isolates of *Acinetobacter baumannii* // *Iran. J. Microbiol.* 2021. V. 13. Iss. 1. P. 112–120.
6. *David M.E., Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Holban A.M., Nicoara A.I., Alexandrescu E., Somoghi R., Ganciarov M., Vasilievici G. et al.* Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanoparticles with Antimicrobial Properties // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 1415.
7. *Wang X., Zhou Z., Chen F.* Surface Modification of Carbon Nanotubes with an Enhanced Antifungal Activity for the Control of Plant Fungal Pathogen // *Materials*. 2017. V. 10. № 1375.
8. *Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N.* Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
9. УНТ серии «Таунит» / ООО «НаноТехЦентр»; режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnmm-taunit>, свободный; дата обращения 2023-11-19.
10. TUBALL / OCSiAl; режим доступа: <https://tuball.com/additives/tuball>, свободный; дата обращения 2023-11-19.
11. *Chen J., Chen Q., Ma Q., Li Y., Zhu Zh.* Chemical treatment of CNTs in acidic KMnO₄ solution and promoting effects on the corresponding Pd–Pt/CNTs catalyst // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2012. V. 356. P. 114–120.
12. *Weydemeyer E.J., Sawdon A.J., Peng Ch.-A.* Controlled cutting and hydroxyl functionalization of carbon nanotubes through autoclaving and sonication in hydrogen peroxide <https://doi.org/10.1039/C5CC01115A> // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. Iss. 27. P. 5939–5942.
13. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.
14. *Shilova O.A., Glebova I.B., Voshchikov V.I., Ugolkov V.L., Dolmatov V.Yu., Komarova K.A., Ivanova A.G.* Environmentally friendly antifouling transparent coatings based on sol-gel ‘epoxy/titanium tetrabutoxide’ composition modified with detonation nanodiamond // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022. V. 7. Iss. 3. P. 201–218.
15. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов, 1989. 22 с.
16. *Барина К.В., Власов Д.Ю., Шипарев С.М.* Органические кислоты микромицетов-биодеструкторов. Экологическое значение, метаболизм, зависимость от факторов среды. Lambert Academic Publishing, 2010. 80 с.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 621.315.617.5, 623.168.2

ИННОВАЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ© 2024 г. Красильникова Л. Н.¹, Смешко А. В.^{1,*}, Кочина Т. А.¹,
Епимахов В. Н.², Шилова О. А.¹¹НИИ «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2²ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»,
Россия, 188540, Ленинградская область, Сосновый Бор, Копорское шоссе, 72

*e-mail: alya.smeshko87@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны составы теплостойких органосиликатных композиций холодного отверждения для АЭС на основе ОС 51-03. Определены коэффициенты дезактивируемости.

Ключевые слова: Органосиликатные покрытия, дезактивируемость, атомная энергетика

DOI: 10.31857/S0132665124060094, **EDN:** DVNALV

ВВЕДЕНИЕ

Органосиликатные покрытия (ОСП) были впервые разработаны в середине XX века. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова АН СССР получил правительственное задание на разработку теплостойких и атмосферостойких (в условиях влажного тропического климата) электроизоляционных покрытий для герметизации проволочных резисторов. В термин «органосиликатные» вкладывался особый смысл. Отличительное качество органосиликатных материалов в ряду полимерных, керамических, стеклокерамических, стеклокристаллических композитов — их способность сочетать ценные функции составляющих компонентов (кремнийорганических полимеров, гидросиликатов и оксидов тугоплавких металлов) [1]. В научной литературе термин «органосиликатные» взаимозаменяем термином «гибридные» [2]. Термин «гибридный» (hybrid materials) означает, что материалы получены «за счет взаимодействия химически различных составляющих (компонентов), чаще всего органических и неорганических, формирующих определенную (кристаллическую, пространственную) структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные свойства и функции исходных структур» [3].

Благодаря кремнийорганической основе, адсорбционно-химическому взаимодействию компонентов (полиорганосилоксанов и гидросиликатов), происходящему в процессе синтеза органосиликатной композиции за счет механоактивации, а также наличию в составе оксидов тугоплавких металлов, ОСП обладают атмосферостойкостью, термо- и радиационной стойкостью. Поэтому они нашли

применение в различных областях техники. В 1978 г. Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова были разработаны Технические условия: ТУ84-725-78 «Композиции органосиликатные». Это окончательно утвердило органосиликатные композиции и ОСП на их основе как новый класс материалов.

Одним из важных направлений использования ОСП является атомная промышленность. Для окраски оборудования АЭС успешно используется органосиликатная композиция ОС 51-03, обладающая термостойкостью до 300 °С. В последние годы, в связи с тем, что Россия строит атомные станции по всему миру, возрос интерес к ОСП, появились требования, связанные с совершенствованием свойств ОСП на основе ОС 51-03, прежде всего с улучшением их дезактивируемости и с необходимостью отказа от покрывного слоя лака КО-921, который используется для повышения гладкости поверхности ОСП, но усложняет и удлинняет технологический процесс нанесения защитного покрытия. Первые шаги по оптимизации состава органосиликатной композиции ОС 51-03 были сделаны в отношении увеличения связующего (кремнийорганического лака) за счет уменьшения пигментов (тугоплавких оксидов). С опорой на богатый опыт и экспериментальные данные было выбрано единственное правильное массовое соотношение компонентов, когда полимерное связующее полидиметилфенилсилоксан по отношению к гидросиликату не превышает 2,24 к 1. Это техническое решение было запатентовано [4]. Однако проведенные исследования дезактивируемости этого покрытия показали, что этот показатель необходимо улучшать. Поэтому целью данного исследования было улучшение дезактивируемости ОСП, полученного в соответствии с рекомендациями патента № 2748705, без ухудшения его физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: кремнийорганический лак КО-921 (ООО «Дельтапласт»), хризотилковый асбест (ООО «Асбестпромснаб»), слюда-мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив»), слюда-флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}] \cdot (F,OH)_2$ СМФ 160 (АО «Слюдавая фабрика»), тальк М-15 (ООО «Эпсилон»), оксид хрома (III) Cr_2O_3 квалификации «ч.д.а.» (АО «ЛенРеактив»), толуол квалификации «х.ч.», 99.94% (АО «Вектон»), отвердитель продукт АГМ-9 (ООО «Тантал-ЛК»).

Композиции изготавливали в лабораторных условиях следующим образом. В шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, сухие компоненты, лак (раствор немодифицированного полидиметилфенилсилоксана в толуоле), органический растворитель в количестве, достаточном для нанесения полученной суспензии предполагаемым методом. После 48 ч вращения шаровой мельницы материал выгружали. Полученные композиции можно наносить на подложку различными методами: окунанием, наливом, пульверизацией, кистью, валиком. Холодное отверждение покрытия достигалось путем введения в композицию перед нанесением отвердителя продукта АГМ-9 в количестве 2% на суспензию.

Исследование дезактивируемости покрытий

Испытанию подвергались ОСП, нанесенные на стальные диски диаметром 29 мм и толщиной 3 мм. Испытаний проводились в организации ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». Испытания образцов проводили в соответствии

с требованиями, изложенными в ГОСТ Р 53371-2009 («Материалы и покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Методы определения коэффициента дезактивации»).

Проведение измерений и обработку результатов выполняли в соответствии с требованиями, изложенными в ГОСТ 25146-82 («Материалы радиохимических производств и атомных энергетических установок. Метод определения коэффициента дезактивации»).

Порядок проведения испытаний на дезактивируемость

В качестве исходного радиоактивного раствора ^{137}Cs использовали солянокислый раствор хлорида цезия (паспорт №71-097-20(1)), а в качестве радиоактивного раствора ^{152}Eu (14.8% ^{154}Eu) – солянокислый раствор хлорида европия (паспорт-сертификат № 5626). Объемная активность раствора ^{137}Cs составляла $(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^7$ Бк/дм³, рН = 5.8. Объемная активность раствора ^{152}Eu составила $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{+7}$ Бк/дм³, рН = 5.3.

В центр каждого образца наносили микропипеткой 0.15 мл загрязняющего радиоактивного раствора в виде одной капли. Затем образцы сушили при температуре 23 °С в течение 18–20 ч с последующим измерением уровня начального радиоактивного загрязнения. Далее образцы вставляли в держатель из фторопласта-4, который помещали в стеклянный стакан, заполненный 240 мл дезактивирующей водной рецептуры. В качестве дезактивирующей рецептуры использовали препарат дезактивирующий СФ-3К, содержащий 0.5% (по массе) препарата СФ-3 (0.15% сульфанола, 0.35% полифосфата натрия) и 0.5% (по массе) щавелевой кислоты. Дезактивацию образцов проводили путем перемешивания раствора с помощью магнитной мешалки в следующем порядке: обработка дезактивирующей водной рецептурой – 10 мин, обработка дистиллированной водой – 5 мин. Образцы после дезактивации просушивали фильтровальной бумагой и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч. Измерение уровня остаточного радиоактивного загрязнения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 25146-82, одновременно фиксируя фоновый уровень загрязнения, регистрируемый радиометрической установкой. Цикл загрязнения–дезактивации повторяли три раза в соответствии с п.6.9 ГОСТ Р 53371-2009. Коэффициенты дезактивации $K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$ рассчитывали по отношению к изотопам ^{137}Cs и ^{152}Eu по 3 образцам на радионуклид.

Теплостойкость

Для определения теплостойкости отвержденных покрытий, образцы помещали в холодную муфельную печь. Далее нагревали до температуры 350 °С. Выдержка образцов при данной температуре составляла 5 ч. После охлаждения до комнатной температуры поверхность образцов рассматривалась на наличие дефектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исследованных органосиликатных композиций приведен в таблице 1.

Результаты испытаний ОСП на дезактивируемость

Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) радионуклидов ^{137}Cs и ^{152}Eu образцов лакокрасочного покрытия, которые являются альтернативой ОС-51-03, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 1. Состав исследованных композиций

Наименование компонента	Соотношение компонентов, мас. %			
	51-03М	51-03М 1	51-03М 2	51-03М 3
Немодифицированный полидиметилфенилсилоксан (в расчете на сухое вещество)	67	67	67	67
Хризотилковый асбест	16	—	—	—
Слюда-мусковит	14	30	-	14
Слюда-флогопит	—	—	30	—
Тальк	—	—	—	16
Cr ₂ O ₃	3	3	3	3

Таблица 2. Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ^{137}Cs с образцов лакокрасочного покрытия, которое является альтернативой ОС-51-03

Наименование ОСП	Коэффициенты дезактивации ^{137}Cs		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС-51-03М	39 ± 4	18 ± 1	13 ± 3
ОС-51-03М 1	55 ± 2	38 ± 1	28 ± 2
ОС-51-03М 2	287 ± 42	104 ± 2	60 ± 2
ОС-51-03М 3	1282 ± 107	121 ± 26	73 ± 5

Таблица 3. Результаты определения коэффициентов дезактивируемости ($K_{д1}$, $K_{д2}$, $K_{д3}$) ^{152}Eu с образцов лакокрасочного покрытия, которое является альтернативой ОС-51-03

Наименование ОСП	Коэффициенты дезактивации ^{152}Eu		
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$
ОС-51-03М	94 ± 22	42 ± 4	27 ± 3
ОС-51-03М 1	222 ± 31	135 ± 8	100 ± 10
ОС-51-03М 2	798 ± 116	303 ± 44	173 ± 33
ОС-51-03М 3	1700 ± 906	389 ± 85	243 ± 22

Как видно из табл. 2 и 3, для ОС-51-03М 1 удалось превысить требуемое значение 60 для коэффициента дезактивации на заключительном третьем этапе только по европию ($K^{152}\text{Eu} = 100 \pm 10$), чтобы дезактивация считалась успешной. Для ОСП ОС-51-03М 2 коэффициент дезактивации по ^{137}Cs соответствовал $K^{137}\text{Cs} = 60 \pm 2$, а для ^{152}Eu оказался существенно выше требуемого номинала — $K^{152}\text{Eu} = 173 \pm 33$. Наиболее хорошие результаты показало ОСП ОС 51-03М 3: $K^{137}\text{Cs} = 73 \pm 5$ и $K^{152}\text{Eu} = 243 \pm 22$. Полученные успешные результаты можно связать прежде всего с удачным выбором наполнителя — гидросиликата. Наиболее хорошие результаты показала композиция на основе талька и слюды мусковит.

Все исследованные покрытия обладают теплостойкостью до 350 °С, после испытания на поверхности образцов отсутствуют дефекты (трещины, отслоения и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены оптимальное соотношение связующего, наполнителей и пигментов в органосиликатной композиции ОС 51-03, активно используемой для окраски оборудования АЭС, что позволило отказаться от покровного слоя органосиликатного лака КО-921, ухудшающего теплостойкость и другие защитные свойства покрытия. Оптимизирован состав наполнителей, что позволило добиться высокой дезактивируемости и теплостойкости до 350 °С покрытий без использования покровного слоя лака. Проводятся дальнейшие исследования по совершенствованию состава покрытий для улучшения физико-механических свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ КИ – ИХС: 1023032900385-8-1.4.3 и 1023033000122-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Барина Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник РАН. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.
2. Кудина Е.Ф. Органосиликатные материалы (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. 2013. Т. 18. № 4. С. 31–42.
3. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Электронный ресурс]. 2013. Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article723>. Дата обращения: 26.08.2013.
4. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Милютин П.А., Шилова О.А. Теплостойкое защитное органосиликатное покрытие для АЭС. Патент РФ № 2748705 // Б.И. 2021. № 16.