

**Функциональные
керамические и композитные материалы
практического назначения**

синтез, свойства, применение

издательство ВВГУ

Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ)
Владивостокский государственный университет (ВВГУ)

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПРАКТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

*Под научной редакцией В.И. Сергиенко,
академика РАН
Ответственные редакторы:
Е.К. Папынов, канд. хим. наук,
С.Б. Ярусова, канд. хим. наук, доцент*

*Рекомендовано к изданию Научным советом
РАН по керамическим материалам*

Владивосток
Издательство ВВГУ
2022

УДК 620.22.002
ББК 30.377+31.234.11
Ф94

Рецензенты: *Р.В. Ромашко*, д-р физ.-мат. наук, директор Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, член-корр. РАН;
Н.Б. Кондриков, д-р хим. наук, профессор Департамента химии и материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета

Функциональные керамические и композитные материалы
Ф94 **практического назначения: синтез, свойства, применение:**
монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.:
Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. –
246 с. Табл. Ил. Библ. назв.

ISBN 978-5-9736-0677-0; DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022-246>

Монография подготовлена коллективом авторов Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам совместно с коллегами из других регионов РФ, а также из Беларуси, Армении. Книга посвящена современным достижениям в области разработки физико-химических основ создания функциональных керамических и композиционных материалов. Представлены результаты исследований по актуальным научным направлениям в области создания и исследования керамических, полимерных, цементных, магнитных материалов и покрытий различного практического назначения.

УДК 620.22.002
ББК 30.377+31.234.11

Ключевые слова: керамика, композиты, покрытия, полимеры, цементы, магнитные материалы, люминофоры, биоматериалы, сорбенты, матрицы-носители радионуклидов, источники ионизирующего излучения, радиоизотопная продукция, постоянные магниты, биокерамика, экстракционно-пиролитический синтез, твердофазный синтез, искровое плазменное спекание.

Авторы глав несут ответственность за их содержание. Редакторы монографии не всегда разделяют мнения авторов и не несут ответственности за недостоверность публикуемых данных.

Редакторы монографии не несут никакой ответственности перед авторами и/или третьими лицами и организациями за возможный ущерб, вызванный публикацией глав.

ISBN 978-5-9736-00677-0

© Коллектив авторов, текст, 2022

© ФГБОУ ВО «Владивостокский
государственный университет»,
издание, оформление, 2022

Far Eastern Federal University (FEFU)

Vladivostok State University (VVSU)

**FUNCTIONAL CERAMIC AND COMPOSITE
MATERIALS OF PRACTICAL USE:
SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION**

*Under the scientific editorship of
V.I. Sergienko, Academician of the Russian
Academy of Sciences
Responsible editors: E.K. Papynov, Candidate of
Chemical Sciences, S.B. Yarusova, Candidate of
Chemical Sciences, Associate Professor*

*Recommended for publication by the Scientific Council
of the Russian Academy of Sciences on Ceramic
Materials*

Vladivostok
VVSU Publishing House
2022

UDK 620.22.002
BBK 30.377+31.234.11
F94

Reviewers: *R.V. Romashko*, dr. of Physical and Mathematical Sciences, Director, Institute of Automatics and Control Processes, FEB RAS, Corresponding Member of RAS; *N.B. Kondrikov*, dr. of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Materials of the Institute of High-Tech Technologies and Advanced Materials of the Far Eastern Federal University

Functional Ceramic and Composite Materials of Practical Use :
F94 **Synthesis, Properties, Applications:** monograph / under the scientific editorship of Acad. RAS V.I. Sergienko; ed. by E.K. Papynov, S.B. Yarusova. – Vladivostok: VVSU Publishing House, 2022. – 246 p. Table. Ill. Bibl. name.

ISBN 978-5-9736-0677-0; DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022-246>

The monograph was prepared by the team of authors of the Far Eastern section of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Ceramic Materials together with colleagues from other regions of the Russian Federation, as well as colleagues from Belarus, Armenia and is devoted to the current achievements in the field of physical and chemical bases of creation of functional ceramic and composite materials. The collective monograph presents the results of research on current scientific trends in the field of creation and study of ceramic, polymeric, cement, magnetic materials and coatings for various practical purposes.

UDK 620.22.002
BBK 30.377+31.234.11

Keywords: *ceramics, composites, coatings, polymers, cements, magnetic materials, lumino-phores, biomaterials, sorbents, matrices-carriers of radionuclides, sources of ionizing radiation, radioisotope products, permanent magnets, bioceramics, extraction-pyrolytic synthesis, solid phase synthesis, spark plasma sintering.*

The authors of the chapters are responsible for their content. The editors of the monograph do not always share the opinions of the authors and are not responsible for the unreliability of the published data.

The editors of the monograph do not bear any responsibility to the authors and/or third parties and organizations for possible damage caused by the publication of chapters.

ISBN 978-5-9736-00677-0

© Collective of authors, text, 2022

© Vladivostok State University, edition, design, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

CONTENTS

ПРЕДИСЛОВИЕ PREFACE.....	7
Глава 1. Керамические материалы медицинского назначения на основе ZrO ₂ . <i>М.А. Медков, Д.Н. Грищенко</i> Chapter 1. Ceramic materials for medical purposes based on ZrO ₂ . <i>М.А. Medkov, D.N. Grishchenko</i>	11
Глава 2. Силикаты кальция как пигмент для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. <i>И.Г. Жевтун, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, М.М. Михайлов, Ю.Н. Кульчин, А.И. Никитин</i> Chapter 2. Calcium silicates as a pigment for thermoregulating coatings of spacecraft. <i>I.G. Zhevtun, S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, Yu.N. Kulchin, A.I. Nikitin</i>	23
Глава 3. Синтез волластонита и функциональных материалов на его основе с использованием отходов: краткий обзор. <i>С.Б. Ярусова, И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, И.Ю. Буравлев, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.И. Иванец, К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян, А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова</i> Chapter 3. Synthesis of wollastonite and functional materials based on it using waste: a brief overview. <i>S.B. Yarusova, I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.I. Ivanets, K.G. Grigoryan, A.A. Khachatryan, A.A. Okhlopko, S.N. Danilova</i>	37
Глава 4. Минералоподобная керамика структуры перовскита для иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90 и прототип радиоизотопной продукции на его основе. <i>Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.А. Белов, И.Ю. Буравлев, А.Г. Козлов, Е.А. Гридасова, И.Г. Тананаев, А.П. Завьялов, С.Б. Ярусова, В.И. Сергиенко</i> Chapter 4. Mineral-like ceramics of perovskite structure for immobilization of high-energy strontium-90 radionuclide and prototype of radioisotope products based on it. <i>E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.A. Belov, I.Yu. Buravlev, A.G. Kozlov, E.A. Gridasova, I.G. Tananaev, A.P. Zavyalov, S.B. Yarusova, V.I. Sergienko</i>	70
Глава 5. Применение керамических материалов в процессах водоподготовки и водоочистки. <i>А.В. Перфильев, А.А. Юдаков</i> Chapter 5. Application of ceramic materials in water treatment and water purification processes. <i>A.V. Perfilev, A.A. Yudakov</i>	92
Глава 6. Магнитоактивные композиционные сорбенты из растительного и минерального сырья. <i>А.Е. Панасенко, И.А. Ткаченко</i> Chapter 6. Magnetically active composite sorbents from agricultural and mineral raw materials. <i>A.E. Panasenko, I.A. Tkachenko</i>	108

Глава 7. Высокоскоростная консолидация редкоземельных Nd ₂ Fe ₁₄ B магнито жестких порошков по технологии искрового плазменного спекания. <i>В.Ю. Самардак, А.Ю. Самардак, С.А. Борисов, В.А. Антонов, П.С. Муштук, Д.С. Штарев, О.О. Шичалин, А.А. Белов, Е.К. Папынов, А.С. Самардак, А.В. Огнев</i> Chapter 7. High-speed consolidation of rare-earth Nd ₂ Fe ₁₄ B magnetically rigid powders using spark plasma sintering technology. <i>V.Yu. Samardak, A.Yu. Samardak, S.A. Borisov, V.A. Antonov, P.S. Mushtuk, D.S. Shtarev, O.O. Shichalin, A.A. Belov, E.K. Papynov, A.S. Samardak, A.V. Ognev</i>	144
Глава 8. Люминофоры на основе оксидов редких и редкоземельных элементов: экстракционно-пиролитический синтез и свойства. <i>Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков</i> Chapter 8. Phosphors based on oxides of rare and rare earth elements: extraction-pyrolytic synthesis and properties. <i>N.I. Steblevskaya, M.V. Belobeletskaya, M.A. Medkov</i>	158
Глава 9. Цементные композиционные материалы для специальных сооружений. <i>Р.С. Федюк</i> Chapter 9. Cement composite materials for special structures. <i>R.S. Fediuk</i>	193
Глава 10. Низкотемпературный β-кристобалит для получения ювелирных формовочных смесей. <i>К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян, С.М. Айрапетян</i> Chapter 10. Low-temperature β-cristobalite for jewelry production molding mixtures. <i>K.G. Grigoryan, A.A. Khachatryan, S.M. Hayrapetyan</i>	215
Глава 11. Исследование полимер-силикатных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и органомодифицированного монтмориллонита. <i>А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова, А.В. Оконешникова, А.Н. Иванов</i> Chapter 11. Investigation of polymer-silicate composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and organomodified montmorillonite. <i>A.A. Okhlopkova, S.N. Danilova, A.V. Okoneshnikova, A.N. Ivanov</i>	229
Глава 12. Триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена со слоистыми силикатами и углеродными волокнами. <i>А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, Н.Н. Лазарева, А.А. Охлопкова</i> Chapter 12. Tribotechnical materials based on polytetrafluoroethylene with layered silicates and carbon fibers. <i>A.P. Vasiliev, T.S. Struchkova, N.N. Lazareva, A.A. Okhlopkova</i>	237
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	244

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сегодня невозможно представить ни одно изделие современного машиностроения, транспорта или энергетики без применения в них керамических или композиционных материалов. Несмотря на более чем 7000-летнюю историю, керамические материалы и сегодня относятся к основным материалам, оказывающим определяющее влияние на уровень и конкурентоспособность промышленной продукции. Войдя в современную технику и технологию в конце 1960-х годов, керамика произвела настоящую революцию в материаловедении, за короткое время став, по общему мнению, третьим типом промышленных конструкционных материалов. Сегодня во многих научно-технологических центрах мира ведутся интенсивные работы по исследованию свойств новых керамических материалов, технологии их производства и внедрению керамических и композиционных материалов в медицину, IT-сферу, в авиа- и судостроение, в конструкции поршневых и турбинных двигателей, в специальную технику и в устройства традиционной, нетрадиционной и ядерной энергетики.

В условиях мировой тенденции смены технологических укладов критически важными для развития человечества являются наукоемкие технологии и новые (передовые) материалы. Это связано с тем, что технологический прогресс (научно-техническая революция), который выступает драйвером для перехода в новый, шестой технологический уклад, формирует чрезвычайно высокие требования к качеству и свойствам изделий, продукции, товарам, а также различным технологическим процессам, в том числе тем, которые обладают критически важной значимостью для жизнедеятельности человека, экономики и государственной безопасности.

Ответственной областью научных знаний и технологических решений по стратегическим направлениям развития новых материалов и технологий их производства является современное материаловедение. Именно успехи материаловедения последних 30–40 лет привели к созданию интеллектуальных (смарт) материалов, метаматериалов, интерметаллидов, нанокристаллических и аморфных металлов, новых полимеров, жаропрочных материалов, сплавов с памятью формы, сверхпроводящей керамики, материалов с уникальными магнитными свойствами, а также различных композитов с принципиально новым или существенно улучшенным набором свойств. Все это, отчасти, стало возможным благодаря успехам в разработке природоподобных, энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий, не имеющих, в большинстве случаев, аналогов. Этому также в немалой степени способствовало создание уникальной научной инфраструктуры, формирование специализированных научных центров, национальных лабораторий, а также организация широкой междисциплинарной коллаборации ученых и инженеров исследовательских центров, университетов и промышленных предприятий. Известные технологические прорывы в ядерной энергетике, судостроении, авиационной, космической и автомобильной технике, IT-технологиях, приборостроении, медицине служат иллюстрацией сказанному.

В этой связи очевидно, что развитие современного материаловедения является критически важной и актуальной задачей, в первую очередь для создания высокотехнологичных решений, обеспечивающих возрастающую потребность экономики промышленности России в расширении линейки принципиально новых современных материалов, изделий и отечественных технологий их производства. При этом вклад дальневосточных ученых может стать эффективным драйвером наработки, верификации, апробации и внедрения уникальных научных и прикладных результатов, в том числе, в интересах развития уникального макрорегиона – Дальнего Востока России.

Академик РАН
В.И. Сергиенко

PREFACE

Nowadays it is impossible to imagine any product of modern machinery, transport or power engineering without the use of ceramic or composite materials for them. Despite a history of more than 7000 years, ceramic materials are still among the basic materials that have a significant influence on the level and competitiveness of industrial products. Since entering modern machinery and technology in the late 1960s, ceramics have revolutionized materials science, in a short time becoming, by all accounts, the third industrial construction material after metals and polymers. Today, many scientific and technological centers around the world are carrying out intensive research on the properties of new ceramic materials, their production technology and implementation of ceramic and composite materials in medicine, IT, aircraft and shipbuilding, in the construction of piston and turbine engines, in special equipment and in devices of traditional, nonconventional and nuclear power.

In the world trend of technological mode change, knowledge-intensive technologies and new (advanced) materials are critically important for the development of mankind. This is connected with the fact that technological progress (technological revolution), which acts as a driver for the transition to a new (sixth) technological mode, forms extremely high requirements for the quality and properties of products and various technological processes, including those that are critically important for humans' life, the economy, and national security.

A crucial area of scientific knowledge and technological applications for the strategic development of new materials and technologies for their production is modern materials science. Materials science's advances in the past 30–40 years have led to the creation of intelligent (smart) materials, metamaterials, intermetallic materials, nanocrystalline and amorphous metals, new polymers, heat resistant materials, shape memory alloys, superconducting ceramics, materials with unique magnetic properties, and various composites with a fundamentally new or significantly improved set of properties. All this, in particular, was made possible by successes in the development of nature-like, energy-efficient and resource-saving technologies that, in most cases, have no analogues. This has also been greatly facilitated by the creation of a unique scientific infrastructure, the formation of specialized research centers and national laboratories, as well as

the organization of a broad interdisciplinary collaboration of scientists and engineers from research centers, universities, and industrial plants. Known technological breakthroughs in nuclear power, shipbuilding, aviation, space and automobile technology, IT-engineering, instrumentation, and medicine illustrate this fact.

In this regard, it is obvious that the development of modern materials science is a critically important and topical issue, primarily for creating high-tech solutions to meet the growing demand of the Russian economy for expanding the range of fundamentally new modern materials, products and national technologies for their production. At the same time, the contribution of scientists from the Far East can become an effective driver of development, verification, approbation and implementation of unique scientific and applied results, including in the interests of development of the unique macroregion – the Russian Far East.

Academician of the Russian Academy of Sciences
V.I. Sergienko

Основу технологического прорыва составляют новые материалы с особыми характеристиками и свойствами. Отдельное место занимают конструкционные и функциональные керамические материалы, включая их композитные формы, без которых уже невозможно обеспечить здоровье людей, сохранить все компоненты окружающей природной среды, создать военную безопасность, освоить космос и мировой океан, сформировать энергетическую независимость, произвести продукты потребления и т.п. Согласно экспертным оценкам, в ближайшие 20 лет не менее 90 % используемых материалов будут заменены принципиально новыми. Это вызвано требованиями промышленного сектора, которые направлены на качество материалов и продукции. В этой связи возрастает роль и важность научных коллективов, которые способны обеспечить передовые разработки в области создания новых материалов и технологий их производства. Сегодня в направлении химического синтеза и материаловедения керамических и композиционных материалов успешно работают ведущие отечественные научные группы, включая дальневосточных ученых и их коллег. На настоящий момент уже достигнуты передовые научно-технические результаты по разработке хемоактивных, биомедицинских, ядерных и радиационных, оптических, магнитных, термоустойчивых, износостойких и других материалов, которые адаптивны для использования в нефтегазовой, авиа- и судостроительной, медицинской, атомной, энергетической отраслях Дальневосточного макрорегиона и страны в целом. О перспективности работ в этой сфере свидетельствует динамика роста количества научных трудов с результатами мирового уровня, зарегистрированных патентов, сформированных научных коллективов, включая «молодежные лаборатории», привлеченных федеральных проектов, в том числе, по созданию уникальной научно-исследовательской установки уровня «мегасайенс» (синхротрон УНУ «РИФ») для образовательного и научного лидерства, а также по формированию научно-технологической инфраструктуры (ИНТЦ «Русский» и ЦОД «Дальневосточный центр аддитивных технологий») для взаимодействия науки и промышленности в создании высокотехнологичных производств и услуг для

достижения отраслевого лидерства макрорегиона. Примеры лишь некоторых актуальных научно-технических результатов ученых Дальнего Востока и их коллег в указанной области представлены в настоящей монографии. Достижения имеют фундаментальную значимость и прикладную перспективу с целью обеспечения научно-технологического суверенитета государства.

Е.К. Папынов
Председатель Дальневосточной секции
Научного совета РАН по керамическим материалам

The basis of the technological breakthrough is made up of new materials with special characteristics and properties. A separate place is occupied by structural and functional ceramic materials, including their composite forms, without which it is no longer possible to ensure the health of people, to achieve the preservation of the environment, to create military security, to explore space and the world ocean, to photograph energy independence, to produce consumer products, etc. According to expert estimates, in the next 20 years, at least 90 % of the materials used will be replaced by fundamentally new ones. This is caused by the requirements of the industrial sector, which are aimed at the quality of materials and products. In this regard, the role and importance of research teams that are able to provide advanced developments in the field of creating new materials and technologies for their production is increasing. Today, leading domestic scientific groups, including Far Eastern scientists and their colleagues, are successfully working in the field of chemical synthesis and materials science of ceramic and composite materials. At the moment, advanced scientific and technical results have already been achieved in the development of chemoactive, biomedical, nuclear and radiation, optical, magnetic, heat-resistant, wear-resistant, etc. materials that are adaptive for use in the oil and gas, aviation and shipbuilding, medical, nuclear, and energy industries of the Long-distance macroregion and the country as a whole. The prospects of work in this area are evidenced by the dynamics of the growth in the number of scientific papers with world-class results, registered patents, formed research teams, including "youth laboratories", attracted federal projects, including the creation of a unique research facility of the "megascience" level (synchrotron UNU "RIF") for educational and scientific leadership, and also on the formation of scientific and technological infrastructure (INTC "Russian" and data center "Far Eastern Center of Additive Technologies") for the interaction of science and industry in the creation of high-tech productions and services to achieve industry leadership of the macroregion. Examples of only some actual scientific and technical results of scientists of the Far East and their colleagues in this field are presented in this monograph. Achievements have fundamental significance and applied perspective in order to ensure the scientific and technological sovereignty of the state.

Е.К. Папынов
Chairman of the Far Eastern Section
of the Scientific Council of the Russian Academy
of Sciences on Ceramic Materials

Глава 1. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2

М.А. Медков, Д.Н. Грищенко

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток, Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/011-022>

Аннотация. Представлены разработки новых биоактивных керамических материалов на основе диоксида циркония, которые имеют потенциальное применение в ортопедической хирургии в качестве имплантов. Материалы способны поддерживать регенерацию костных тканей и участвовать в процессе интеграции нативной ткани в имплант. Текстура и свойства поверхности созданной керамики может обеспечить ее длительную и стабильную фиксацию в тканях пациента.

Ключевые слова: биоактивные материалы, стеклокерамика, диоксид циркония.

Chapter 1. CERAMIC MATERIALS FOR MEDICAL PURPOSES BASED ON ZrO_2

M.A. Medkov, D.N. Grishchenko

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

Abstract. Presents the development of new bioactive ceramic materials based on zirconium dioxide, which have potential applications in orthopedic surgery as implants. The materials are able to support bone tissue regeneration and participate in the process of integrating native tissue into the implant. The texture and properties of the surface of the created ceramics can ensure its long-term and stable fixation in the patient's tissues.

Keywords: bioactive materials, glass ceramics, zirconium dioxide.

Исследования, направленные на разработку материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым к костным имплантам, считаются перспективным направлением в медицинском материаловедении. Вследствие растущих запросов ортопедической хирургии вызывают интерес керамические материалы для замещения утраченной костной ткани.

Керамика на основе диоксида циркония занимает приоритетное место в списке используемых материалов, благодаря своим характеристикам: биоинертность, химическая и коррозионная стойкость, механическая прочность [1, 2]. Для этих материалов доказано отсутствие токсического, мутагенного и канцерогенного влияния на организм [3, 4]. Это позволяет использовать их для изготовления прочных конструкций и успешно применять в ортопедии и стоматологии.

Для нагружаемых имплантов, применяемых в заместительной хирургии, целесообразно использовать плотно спеченную керамику, которая обладает большей прочностью в сравнении с пористой керамикой. Плотная керамика может быть получена прессованием, шликерным литьем, горячим одноосным или изостатическим прессованием [5, 6]. В процессе спекания могут быть использованы активирующие спекание добавки, например, формирующие жидкую фазу [7]. Материал способен заменить металлические конструкции: известно его применение для замещения коленных и бедренных суставов. Пористую керамику чаще используют в реконструктивно-восстановительной хирургии в качестве ненагружаемых или слабо нагружаемых имплантов.

В костной инженерии широко используют композиционную циркониевую керамику. Решить проблему биоактивности материала позволяет формирование на поверхности биоактивного слоя либо создание многофазной керамики, содержащей резорбируемую фазу. Роль такого слоя или фазы могут играть кальций-фосфатные соединения: ортофосфат и пирофосфат кальция, а также гидроксиапатит, который наиболее близок минеральной составляющей костной ткани [8–10]. Известно, что кальций-фосфатные соединения способны инициировать образование нативной костной ткани, тем самым способствуя остеоинтеграции собственной ткани и импланта [11].

Современные разработки направлены на расширение списка материалов, способных решать разные задачи современной медицины, а также удовлетворять требованиям конкретного клинического случая.

Нами разработан метод получения пористой керамики на основе диоксида циркония, биосовместимой с живыми тканями за счет образования фосфатов кальция в керамике. Отличительной чертой этих разработок является то, что биоактивный слой на поверхности образца формируется не за счет дополнительных стадий обработки материала, а непосредственно в процессе изготовления самой керамики [12].

Композиционная керамика из диоксида циркония и фосфатов кальция была получена методом холодного одноосного прессования шихты на универсальной испытательной машине SHIMADZU AUTOGRAP AG-X plus со скоростью 0,5 мм/сек и выдержкой 120 сек. Шихту готовили из диоксида циркония, лабораторного стекла марки ХС-2 №29, оксида магния и кальций-фосфатных соединений (КФС). MgO использован для частичной стабилизации ZrO_2 . Стекло позволяет формироваться материалу по типу жидкофазного спекания, преимущество которого – снижение температуры. Включенные в состав материала компоненты позволяют улучшить свойства циркониевой керамики: стекло и MgO – механические, КФС – биоактивные. Кальций-фосфатные соединения, используемые в керамике, готовили из смеси гидрофосфата аммония и карбоната кальция. Соотношение компонентов смеси выбрано таким образом, чтобы $Ca/P = 1,667$. КФС и смесь остальных компонентов истирали отдельно на вибрационной микромельнице FRITSCH PULVERISETTE-0 в течение 5 мин, смешивали и истирали еще раз в течение 3 мин. Ситовый анализ, проведенный ручным сухим способом, ситом № 005, показал, что 90% измельченных частиц имеют размер не более 50 мкм. Прессованием получены образцы диаметром 1 см и

толщиной 0,4 см. Формованный материал нагревали в муфельной печи до температуры 1100 °С или 1300 °С со скоростью нагрева 8 °/мин и выдерживали при этой температуре 30 мин.

Установлено, что смесь компонентов CaCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ формирует в процессе обжига биорезорбируемую фазу. В результате выгорания соединений могут образовываться фосфаты кальция различного состава в зависимости от соотношения Ca/P в смеси. По данным рентгенофазового анализа, при выгорании соединений с соотношением $\text{Ca/P} = 1,667$ образуются $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (рис. 1.1).

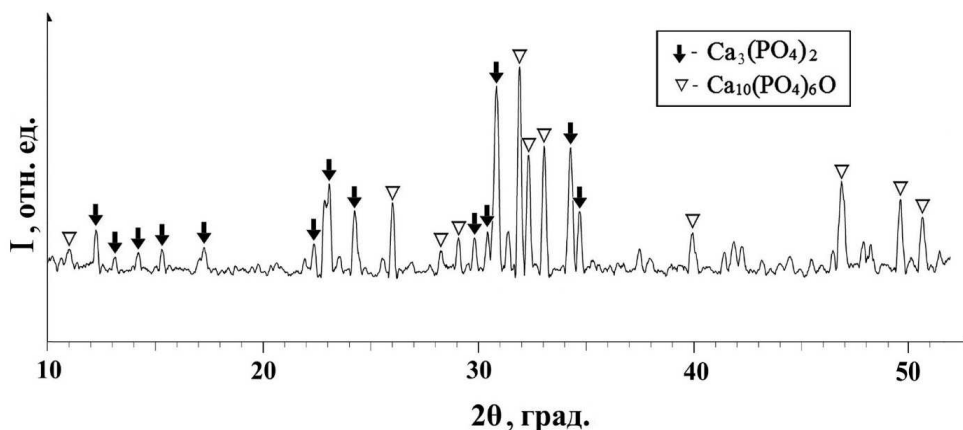


Рис. 1.1. Дифрактограмма смеси гидрофосфата аммония с карбонатом кальция после обжига при 1300 °С

Оксиапатит в среде организма образует гидроксиапатит и участвует в восстановлении костной ткани. Наличие в продуктах обжига одновременно нескольких комплексов КФС является преимуществом, поскольку различные фосфаты кальция различаются скоростью резорбции в организме. Это может обеспечить пролонгированную доставку ионов кальция и фосфора, а также исключить слишком быструю деградацию материала, способствующую образованию зазора между костью и имплантом. Смесь является порообразователем и в процессе получения керамики фосфаты кальция в основном формируются внутри пор.

Текстура и свойства поверхности импланта могут обеспечить его длительную и стабильную фиксацию в костной ткани пациента. Пористость материала – важный показатель для прогнозирования биохимических процессов, происходящих на границе «имплант–кость». Для успешной имплантации искусственного материала необходимой является развитая система макро- (100–300 мкм) и микропор (5–30 мкм). Макропоры отвечают за прорастание сосудов, микропоры – за фиксацию остеогенных клеток. Максимальное сцепление между нативной костной тканью и поверхностью импланта обеспечивают материалы с развитым микрорельефом и размером открытых пор 1–10 мкм [13].

Величину и количество пор в полученном материале можно регулировать, изменяя процентное отношение кальций-фосфатной смеси к общей массе образца и качество измельчения его компонентов. Микрогеометрия поверхности излома образцов, полученных вышеуказанным способом, показана на рис. 1.2. Поверхности характеризуются наличием как макро-, так и микропор. Объем микропор диаметром 0,17–0,3 мкм составляет около 0,0009 см³/г. Значения открытой пористости исследуемых образцов находятся в диапазоне 10–15%, средняя плотность 3,6–3,9 кг/м³. Следует отметить, что образцы у поверхности более плотные и менее пористые, чем внутри, что объясняется процессом их прессования. Толщина более плотного поверхностного слоя у созданных образцов около 1 мм. Средние размеры пор образцов 10–20 мкм для образца с 10 масс. % КФС и 20–50 для образца с 20 масс. % КФС.

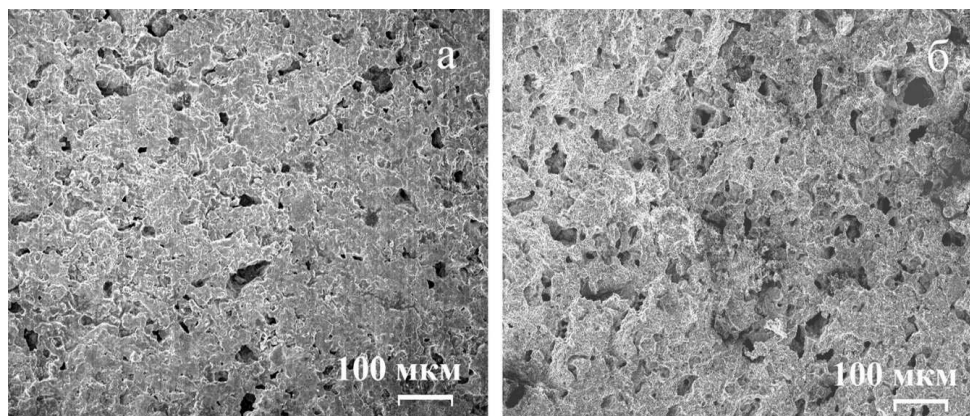


Рис. 1.2. Морфология поверхности излома образцов с содержанием кальций-фосфатной смеси: 10 масс. % (а), 20 масс. % (б)

В таблице 1.1 представлены средние значения из трех измерений предела прочности образцов при сжатии после их прессования и последующего обжига. Состав шихты, масс. %: ZrO₂ – 70; КФС – 15; стекло – 10; MgO – 5.

Таблица 1.1

Предел прочности образцов

Номер образца п/п	Прессование образца, МПа	Температура обжига, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
1	10	1100	12
2	10	1300	65
3	20	1100	86
4	20	1300	185
5	50	1100	195
6	50	1300	420
7	100	1300	590

Усилие, приложенное при прессовании образца, и температура обжига оказывают влияние на прочность конечного материала, а также на образующиеся фазы. Для образцов, спрессованных при 10–20 МПа и отожженных при 1100 °С керамика представлена следующими фазами (рис. 1.3а): 1) частицами округлой, слегка удлиненной формы, с размерами 0,5–3 мкм, соответствующие ZrO_2 ; 2) частицами, имеющими форму прямоугольной призмы, с длиной видимой грани 5–10 мкм и шириной 1–2 мкм, соответствующие фосфатам кальция; 3) стеклофазой, соединяющей эти частицы. Для образцов, спрессованных при 50–100 МПа и отожженных при 1300 °С фаза, соответствующая фосфатам кальция, имеет вид бесформенных областей, образующих слои (рис. 1.3б).

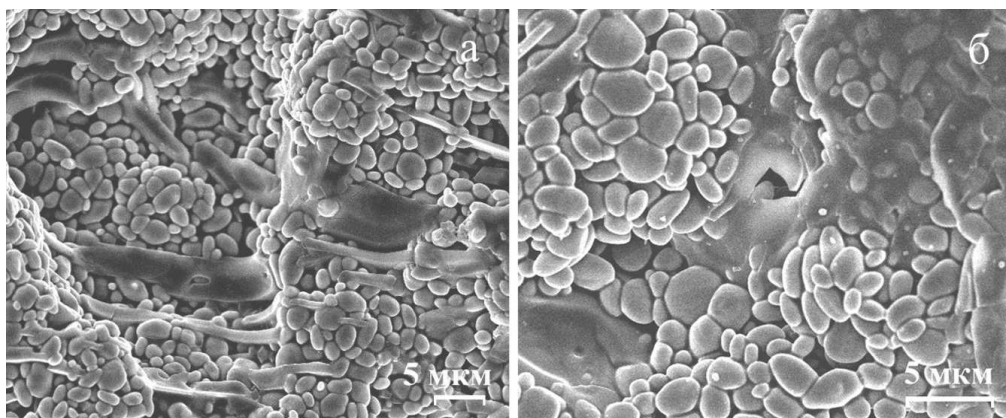


Рис. 1.3. Фрагмент образца циркониевой керамики: прессование 20 МПа, отжиг 1100 °С (а); прессование 50 МПа, отжиг 1300 °С (б)

Способность костных имплантатов поддерживать регенерацию тканей определяется их способностью привлекать остеогенные клетки и стимулировать процесс восстановления кости за счет резорбции биоактивной фазы. Поверхность искусственного материала, на которой формируется биологически активный слой нанокристаллического гидроксиапатита, может обеспечить прочную связь искусственного материала с костью и мягкими тканями.

Биоактивность материалов *in vitro* оценивалась с помощью модельной среды – SBF-раствора. Процедура приготовления SBF-раствора аналогична методу, предложенному в работе [14]. Модельный раствор был получен растворением в дистиллированной воде необходимых реагентов и доведен раствором HCl до pH 7,4 при температуре 37 °С. Образцы выдерживались в растворе в течение 20 суток в термостате «Binder BD 115» при температуре 37 °С. Раствор обновляли каждые 48 ч.

Образование слоя нанокристаллического гидроксиапатита на поверхности образца в SBF-растворе может свидетельствовать о биоактивности полученной стеклокерамики (рис. 1.4).

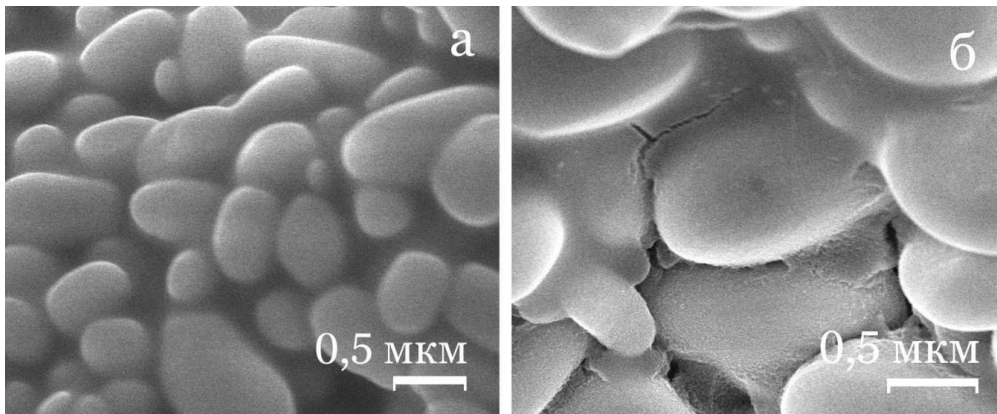


Рис. 1.4. Фрагмент образца циркониевой керамики: до (а) и после (б) SBF-раствора

Свойства материала можно варьировать, изменяя как процентное отношение компонентов в смеси и качество помола, так и прессованием при разном давлении. Замещение дефекта костной ткани желательно проводить имплантом с сопоставимыми характеристиками. При подборе материала для протезирования должны быть учтены свойства костной ткани конкретного пациента, которые обусловлены возрастом, индивидуальными условиями роста организма, участком кости. Предложенный метод получения керамики дает возможность изменять ее характеристики в широких пределах, что позволяет подобрать пациенту материал, обладающий заданными характеристиками. Согласно исследованиям, прочность при сжатии компактной костной ткани 100–230 МПа, губчатой около 10 МПа. Отсутствие токсического действия на организм соединений, используемых в составе керамики, подтверждены исследованиями [15–18]. Это позволяет считать материал, полученный в ходе работ, нетоксичным.

Необходимость контролировать процесс восстановления кости рентгенологическими методами побуждает исследователей к поиску композиционных керамических материалов, обладающих рентгеноконтрастными свойствами. Данные рентгенологических исследований в совокупности с другими методами способствуют постановке точного клинического диагноза. Для усиления рентгеноконтрастных свойств керамических материалов добавляют элементы с большой атомной массой. Предпочтение отдают оксидам металлов: вольфрама, тантала, висмута, стронция и др. [19–22]. В ряде работ показано, что такое допирование снижает биоактивность и механические свойства некоторых материалов [23, 24].

Для придания рентгеноконтрастных свойств керамике и изучения ее прочностных и биоактивных характеристик получены образцы, содержащие 4,5–5 масс. % Ta_2O_5 [25]. Технология изготовления образцов следующая. Шихту готовили из диоксида циркония, лабораторного стекла марки ХС-2 № 29, оксида магния, КФС и Ta_2O_5 . КФС готовили из смеси гидрофосфата аммония и карбоната кальция, соотношение $Ca/P = 1,667$. Смесь КФС истирали на вибрационной

микромельнице в течение 5 мин и добавляли остальные истертые ингредиенты. Все компоненты истирали еще раз в течение 3 мин для достижения максимальной гомогенности смеси. 90 % измельченных частиц имели размер не более 50 мкм. Образцы пористой керамики получали методом холодного одноосного прессования шихты на универсальной испытательной машине SHIMADZU AUTOGRAP AG-X plus со скоростью 0,5 мм/сек и выдержкой 120 сек. Образцы диаметром 1 см и толщиной 0,4 см подвергались обжигу при температуре 1300 °С. Получена пористая керамика (рис. 1.5а), состоящая из нескольких фаз, различающихся по морфологии и составу: 1) частицы ZrO_2 округлой, слегка удлиненной формы с размерами 0,5–3 мкм; 2) стеклофаза в пространстве между ними; 3) бесформенные участки, образующие слои (рис. 1.5б). Энергодисперсионные спектры образца, снятые в отдельных точках, показывают, что фаза, соединяющая частицы ZrO_2 , содержит фосфаты кальция, кремний, тантал, а в бесформенных слоях преобладают фосфор и кальций.

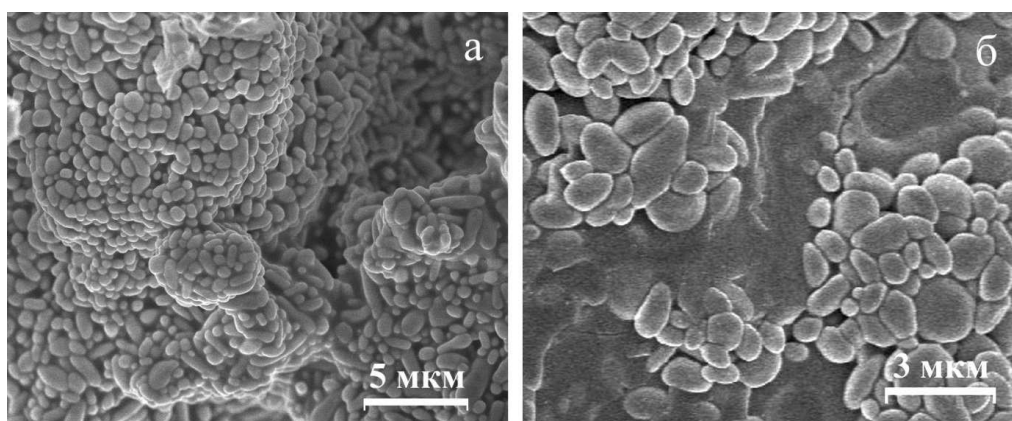


Рис. 1.5. Фрагмент образца циркониевой керамики с Ta_2O_5

Изучение механических характеристик образцов показало, что прочность материала зависит от его состава. Результаты испытаний на прочность представлены в табл. 1.2. Сравнение механических характеристик образцов 1 и 4 позволяет судить об увеличении прочности материала с увеличением содержания стеклофазы в образце. Равное количество порообразователя в указанных образцах исключает его влияние на результат. Сопоставление характеристик составов 1, 2 и 3 свидетельствует об увеличении прочности материала с увеличением количества порообразователя. Причиной может служить то, что во время спекания жидкая стеклофаза частично заполняет образовавшиеся закрытые поры, что упрочняет материал. Сравнение результатов исследования образцов 3 и 5 дает право утверждать, что включение Ta_2O_5 в состав керамики снижает ее прочность.

Предел прочности образцов при сжатии в зависимости от их состава

Номер образца п/п	Состав, масс. %					Прочность при сжатии, МПа
	КФС	стекло	ZrO ₂	MgO	Ta ₂ O ₅	
1	10	18	63,9	3,6	4,5	259±16
2	15	17	60,95	2,55	4,5	268±25
3	20	16	57,2	2,3	4,5	283±20
4	10	8,5	72,25	4,25	5	188±15
5	20	17	60,5	2,5	0	420±21

Исследование влияния легирования на биоактивные свойства материала заключалось в установлении факта осаждения гидроксиапатита на поверхности образцов после их погружения в SBF-раствор на 20 суток и визуальной оценке образовавшегося покрытия. Для сравнения выбраны образцы 3 и 5. Одинаковое количество КФС в образцах исключает влияние указанных соединений на результат. Образец керамики с танталом до и после помещения в SBF-раствор представлен на рис. 1.6. Тонкое неоднородное покрытие в виде полос из нанокристаллического гидроксиапатита образовалось на поверхности материала после помещения в модельный раствор. Образец, не содержащий Ta₂O₅ в своем составе, имеет покрытие из гидроксиапатита в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 1.4б). Из этого следует, что легирование керамики оксидом тантала снижает биологическую активность материала. Причины подавления биологической активности исследованы в работе [26] и заключаются в образовании комплексных соединений тантала с кальцием во время спекания. Это, вероятнее всего, и в нашем случае является причиной снижения скорости биопроцессов на поверхности материала.

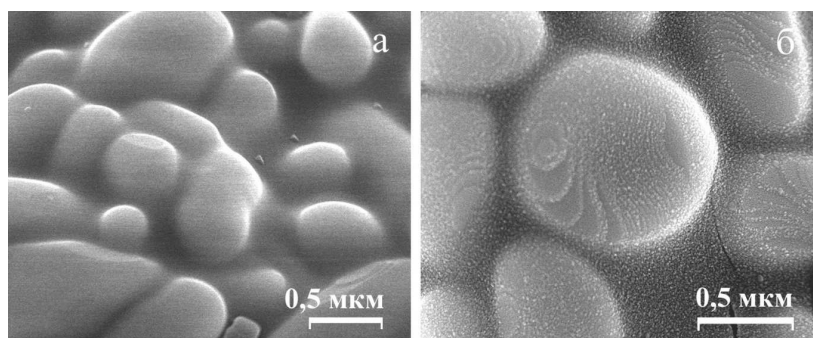


Рис. 1.6. Фрагмент образца циркониевой керамики с Ta₂O₅: до (а) и после (б) SBF-раствора

Идеальный материал для замещения костной ткани должен обладать достаточной рентгеноконтрастностью, чтобы отличить его от окружающих анатомических структур. Рентгеноконтрастность компактной костной ткани человека составляет 1250–1900 HU, губчатой – 350–850 HU (единицы по шкале Хаунс-

филда). Образцы полученной танталсодержащей циркониевой керамики имеют рентгеноконтрастность 3071 НУ. Таким образом, рентгеноконтрастность имплантата из предложенного материала позволит упростить послеоперационное обследование пациента рентгеновским методом.

В качестве биоактивной фазы в циркониевой керамике можно использовать биостекло «Bioglass 45S5», имеющее состав, масс. %: 45 SiO₂; 24,5 Na₂O; 24,5 CaO; 6 P₂O₅. Известно, что оно обеспечивает рост новой костной ткани вдоль границы «кость–имплант» за счет способности осажать на своей поверхности слой гидроксированного карбоната апатита, схожего с минеральной фазой кости [27]. Технология изготовления циркониевой керамики на основе «Bioglass 45S5» заключается в следующем [28]. В органическом растворителе толуоле смешивали олеат натрия, тетраэтоксисилан, олеат кальция и трибутилфосфат в стехиометрических количествах для получения биостекла 45S5. К полученному раствору добавляли раствор олеата цирконила в толуоле таким образом, чтобы в итоге получить материал, содержащий 25 масс. % «Bioglass 45S5» и 75 масс. % ZrO₂. После смешивания всех компонентов выполняли отгонку растворителя при температуре 150–200 °С. Полученный прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи при температуре 1300 °С в течение 30 мин, со средней скоростью нагрева 7°/мин. Стеклование обеспечивали переносом в камеру отжига с температурой 550 °С, где образец выдерживали 2 часа, а затем охлаждали при комнатной температуре. Полученный материал истирали на вибрационной микромельнице в течение 5 мин. Размер частиц полученного порошка составлял менее 50 мкм для 80 масс. % измельченного материала. Порошок прессовали при 50 МПа методом одноосного холодного прессования со скоростью 0,5 мм/сек и выдержкой 120 сек, прокаливали в муфельной печи до 1300 °С с выдержкой при этой температуре 30 мин и охлаждали переносом в камеру отжига 550 °С.

Получен плотноспеченный образец керамики. Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе образца присутствуют две кристаллические фазы (Na₄Zr₂Si₃O₁₂ и ZrO₂) (рис. 1.7).

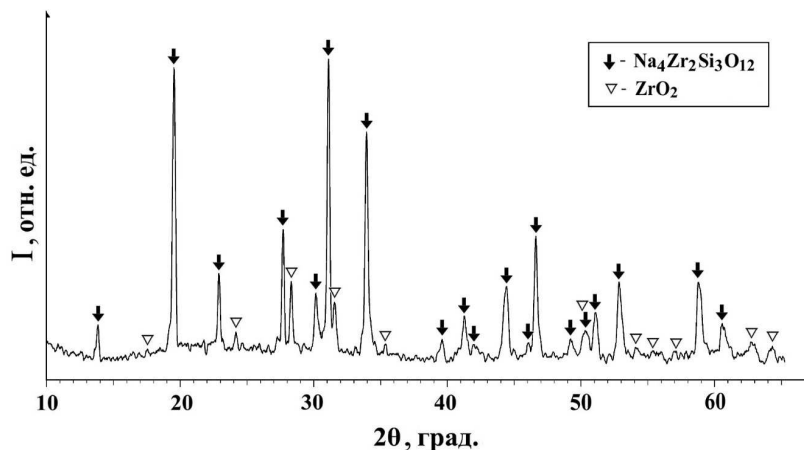


Рис. 1.7. Дифрактограмма циркониевой керамики, полученной с использованием пиролиза органических растворов

Микроскопия показывает, что керамический материал состоит из стеклофазы, а также частиц сферической и кубической форм. Средний диаметр сферических частиц составляет 1 мкм и соответствует ZrO_2 . Сторона ребра частиц кубической формы соответствует фазе $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ и имеет длину 1,5 мкм. Стеклофаза в основном расположена на границах частиц и пространстве между ними (рис. 1.8а). Энергодисперсионный спектр керамики подтверждает содержание всех элементов: кремния, кислорода, натрия, кальция, фосфора и циркония.

Исследованный на биоактивность образец, после пребывания в SBF-растворе в течение 19 суток, имеет однородное покрытие из гидроксиапатита в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 1.8б). Энергодисперсионный спектр указывает на увеличение содержания кальция и фосфора на поверхности образца после модельного раствора, что свидетельствует об образовании кальций-фосфатного слоя.

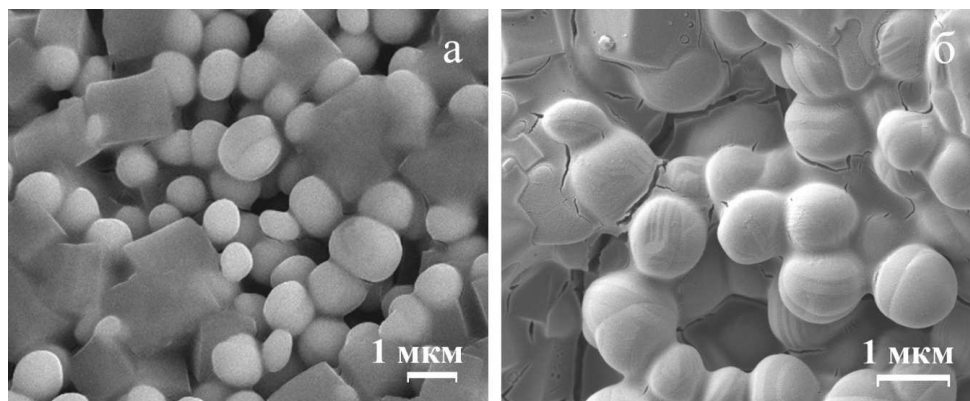


Рис. 1.8. Фрагмент образца циркониевой керамики: до (а) и после (б) SBF-раствора

Использование в технологии изготовления керамики кристаллического оксида циркония «ч.д.а.» вместо олеата цирконила приводит к образованию кроме указанных кристаллических соединений еще и паракельдышита ($Na_2ZrSi_2O_7$). Согласно представленным результатам исследования диоксид циркония частично выводит натрий и кремний из сетки биостекла 45S5, образуя кристаллы $Na_2ZrSi_2O_7$ и $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$. Известно, что натрий, высвобождаемый процессом деградации в организме биостекла 45S5, увеличивает pH окружающих тканей [29]. Частичное выведение натрия из сетки стекла в нерастворимую фазу должно препятствовать высвобождению большого количества натрия в живую ткань при деградации биоактивной фазы керамики. Как следствие, это должно привести к поддержанию более стабильного pH во время биохимических процессов вокруг импланта.

Предлагаемый нами метод позволяет получать стеклокерамику на основе «Bioglass 45S5» с содержанием ZrO_2 в широком интервале концентраций и с широким диапазоном свойств. Например, предел прочности при сжатии стеклокерамики, содержащей 25 масс. % биостекла 45S5 и 75 масс. % ZrO_2 , составляет 470 ± 20 МПа. Материал имеет потенциальное применение в инженерии костной ткани. Биостекла давно и успешно применяются в медицинской практике [30, 31], что позволяет считать керамику на их основе нетоксичной.

Полученная для применения в ортопедии цирконийсодержащая керамика обладает биоактивной фазой, равномерно распределенной по всему объему, что исключает необходимость дополнительного покрытия имплантируемого материала биоактивным слоем. Керамика пригодна для обработки и создания импланта любой конфигурации без ущерба для биоактивности конструкции. После дополнительных исследований материал может быть предложен для производства как нагружаемых, так и ненагружаемых имплантов.

Список источников

1. Керамические и костно-керамические импланты: перспективные направления / И.А. Кирилова, М.А. Садовой, В.Т. Подорожная [и др.] // Хирургия позвоночника. 2013. № 4. С. 52–62.
2. Afzal A. Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review // Materials Express. 2014. V. 4. № 1. P. 1–12.
3. In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic / V. Covacci, N. Bruzzese, G. Maccauro [et al.] // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 371–376.
4. Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites / V.V. Silva, F.S. Lameiras, Z.I. Lobato // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 63. P. 583–590.
5. Mechanical properties of HAp-ZrO_2 composites / A. Rapacz-Kmita, A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz // J. of the European Ceramic Society. 2006. V. 26, № 8. P. 1481–1488.
6. Bioceramic based on zirconium dioxide / V.V. Lashneva, A.V. Shevchenko, E.V. Dudnik // Glass and Ceramics. 2009. V. 66, № 3–4. P. 140–143.
7. Влияние фосфата натрия на спекание гидроксиапатитовой керамики / Л.В. Фатеева, Ю.М. Головков, С.М. Баринов [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. 2001. № 1. С. 6.
8. Hydroxyapatite coating on porous zirconia / X. Miao, Y. Hu, J. Liu, X. Huang // Mater. Sci. Eng., C. 2007. V. 27, № 2. P. 257–261.
9. Stevens M.M. Biomaterials for bone tissue engineering. // Materials Today. 2008. V. 11, № 5. P. 18–25.
10. Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, М.А. Шехирев [и др.] // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 31–35.
11. Оценка биосовместимости имплантационных кальций-фосфатных материалов в зависимости от их минерального состава / И.А. Талашова, Т.А. Силантьева, Н.А. Кононович [и др.] // Бюллетень сибирской медицины. 2012. Т. 11, № 3. С. 62–68.
12. Грищенко Д.Н., Медков М.А. Получение кальций-фосфатных материалов для замещения и регенерации костной ткани // Вестник ДВО РАН. 2021. № 6. С. 22–31.
13. Hansson S., Norton M. The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model // J. Biomech. 1999. V. 8, № 32. P. 829–836.
14. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. 2006. V. 27, № 15. P. 2907–2915.
15. Silva V.V., Lameiras F.S., Lobato Z.I. Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 63. P. 583–590.
16. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al₂O₃ Ceramics / M.A. Goldberg, T. Obolkina, S. Smirnov [et al.] // Materials. 2020. V. 13, № 12. P. 2789.
17. Effect of Co²⁺ on the Phase Formation, Mechanical Properties, and In Vitro Behavior of Ceramics in the ZrO₂-Al₂O₃ System / T.O. Obolkina, M.A. Goldberg, S.V. Smirnov [et al.] // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. 2020. V. 493, № 1. P. 99–104.

18. Improvement in biocompatibility of $ZrO_2-Al_2O_3$ nano-composite by addition of HA / Y.M. Kong, C.J. Bae, S.H. Lee [et al.] // *Biomaterials*. 2005. V. 26, № 5. P. 509–517.
19. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations / T.J. Webster, E.A. Massa-Schlueter, J.L. Smith [et al.] // *Biomaterials*. 2004. V. 25, № 11. P. 2111–2121.
20. Deb S., Abdulghani S., Behiri J.C. Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound // *Biomaterials*. 2002. V. 23, № 16. P. 3387–3393.
21. Wang X., Ye J., Wang Y. Influence of a novel radiopacifier on the properties of an injectable calcium phosphate cement // *Acta Biomaterialia*. 2007. V. 3, № 5. P. 757–763.
22. Biocompatibility and resorption of a radiopaque premixed calcium phosphate cement / J. Aberg, H.B. Henriksson, H. Engqvist [et al.] // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2012. V. 100, № 5. P. 1269–1278.
23. Coomaraswamy K.S., Lumley P.J., Hofmann M.P. Effect of bismuth oxide radiopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement-based (MTA-like) system // *J. Endod.* 2007. V. 33, № 3. P. 295–298.
24. Influence of Ta_2O_5 doping on mechanical and biological properties of silicate glass-ceramics / M. Riaz, R. Zia, F. Saleemi, [et al.] // *Mater. Science-Poland*. 2016. V. 34, № 1. P. 13–18.
25. Биоактивная керамика на основе ZrO_2 , легированная Ta_2O_5 : получение и свойства / Д.Н. Грищенко, А.В. Голуб, В.Г. Курявый [и др.] // *Журн. неорг. хим.* 2021. Т. 66, № 10. С. 1497–1504.
26. Танталсодержащая биоактивная стеклокерамика: механизм подавления биологической активности стекла 45S5 при его легировании Ta_2O_5 / Д.Н. Грищенко, А.Б. Слободюк, В.Г. Курявый [и др.] // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65, № 10. С. 1408–1415.
27. Chen Q.Z., Thompson I.D., Voccacini A.R. 45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. 2006. V. 27. P. 2414–2425.
28. Биостекло 45S5, легированное диоксидом циркония: получение и свойства / Д.Н. Грищенко, Е.Э. Дмитриева, А.Н. Федорец [и др.] // *Журн. неорг. хим.* 2022. Т. 67, № 1. С. 127–136.
29. Silver I.A., Deas J., Erecinska M. Interactions of bioactive glasses with osteoblasts in vitro: effects of 45S5 Bioglass, and 58S and 77S bioactive glasses on metabolism, intracellular ion concentrations and cell viability // *Biomaterials*. 2001. V. 22, № 2. P. 175–185.
30. Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds / C. Wu, R. Miron, A. Sculean [et al.] // *Biomaterials*. 2011. V. 32, № 29. P. 7068–7078.
31. In vitro study of improved wound-healing effect of bioactive borate-based glass nano-/micro-fibers / Q. Yang, S. Chen, H. Shi [et al.] // *Mater. Sci. Engin.: C*. 2015. V. 55. P. 105–117.

Глава 2. СИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ КАК ПИГМЕНТ ДЛЯ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

И.Г. Жевтун, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток. Россия*

М.М. Михайлов

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Томск. Россия*

Ю.Н. Кульчин, А.И. Никитин

*Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения
Российской академии наук
Владивосток. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/023-036>

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния термической обработки гидратированных форм силиката кальция, полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, на их структуру, фазовый и гранулометрический состав, а также отражательную способность и радиационную стойкость. Установлено, что при формировании высокотемпературной модификации (фазы псевдovolластонита) увеличивается энергия кристаллической решетки силиката кальция, размеры частиц, коэффициент отражения в видимой и ближней ИК областях спектра, а также его радиационная стойкость. Исследованы состав, структура и адгезия композиционных покрытий, содержащих псевдovolластонит и силикатное связующее, к титановой подложке. Поверхностная пористость подложки способствует значительному (в 8–10 раз) увеличению адгезии.

Ключевые слова: силикаты кальция, волластонит, псевдovolластонит, пигмент, терморегулирующие покрытия, спектры отражения, титан, пористые материалы.

Chapter 2. CALCIUM SILICATES AS A PIGMENT FOR THERMOREGULATING COATINGS OF SPACECRAFT

I.G. Zhevtun, S.B. Yarusova, P.S. Gordienko

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

M.M. Mikhailov

*Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics
Tomsk, Russia*

Yu.N. Kulchin, A.I. Nikitin

*Institute of Automation and Control Processes of the Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences
Vladivostok, Russia*

Abstract. *Presents the results of a study of the effect of heat treatment of hydrated forms of calcium silicate obtained in a multicomponent $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system on their structure, phase and granulometric composition, as well as reflectivity and radiation resistance. It has been established that the formation of a high-temperature modification (pseudowollastonite phase) increases the energy of the calcium silicate crystal lattice, particle sizes, reflection coefficient in the visible and near-IR spectral regions, as well as its radiation resistance. The composition, structure and adhesion of composite coatings containing pseudowollastonite and silicate binder to a titanium substrate are investigated. The surface porosity of the substrate contributes to a significant (8–10 times) increase in adhesion.*

Keywords: *calcium silicates, wollastonite, pseudowollastonite, pigment, temperature-regulating coatings, reflection spectra, titanium, porous materials.*

Природные силикаты и их синтетические аналоги широко используются для получения строительных и отделочных материалов, изделий из стекла и керамики, высокоселективных сорбентов, красящих пигментов и многих других материалов.

Одним из перспективных и интересных представителей этого класса соединений является волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Высокая температура плавления, низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокая прочность и игольчатая форма кристаллов, обеспечивающие армирующую функцию, обусловили применение природного и синтетического волластонита в качестве компонента при производстве сухих строительных смесей, стекол, керамики и полимерных материалов [1]. Синтетический волластонит с минимальным количеством примесей биологически инертен и нетоксичен, что способствует его использованию в качестве компонента биокерамических материалов в медицине [2].

Благодаря такому свойству, как белизна, волластонит широко применяется как пигмент для лаков, красок, эмалей, бумаги и т.д., обеспечивая, помимо цветовых, повышение прочностных и антифрикционных свойств материалов. Установлено, что силикаты кальция, полученные в системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, характеризуются высоким коэффициентом отражения в области $\lambda \geq 200$ нм. Белизна исследуемых образцов, рассчитанная по спектрам отражения, составила 95–98 % [3]. Именно эти свойства волластонита – степень белизны и высокий коэффициент отражения – в последнее время вызывают повышенный интерес, связанный с созданием терморегулирующих покрытий космических аппаратов класса «солнечные оптические отражатели» [4, 5].

Данная глава посвящена исследованию отражающих свойств синтетического волластонита в условиях, имитирующих космическое пространство; рассматриваются способы получения функциональных покрытий на его основе.

2.1. Влияние режимов отжига на структуру, фазовый и гранулометрический состав, спектры отражения и их изменение при облучении порошков силиката кальция

Известно, что термическая обработка силикатов кальция, полученных из водных растворов, будет способствовать удалению воды и оказывать влияние на их фазовый и гранулометрический состав. Кроме того, в температурном диапазоне 1120–1200 °С происходит фазовый переход β -CaSiO₃ (волластонит)– α -CaSiO₃ (псевдоволластонит) [1]. Все это, очевидно, будет влиять и на отражающие свойства материала. В данном разделе исследовали влияние термической обработки силикатов кальция на указанные изменения.

Компоненты для синтеза гидросиликата кальция – растворы силиката натрия (силикатный модуль SiO₂/Na₂O = 1) и хлорида кальция CaCl₂·2H₂O – смешивали в водной среде в открытых емкостях. Полученный объемный осадок белого цвета промывали до полного удаления ионов Cl⁻, отфильтровывали и сушили при 85 °С. Для получения кристаллических фаз волластонита и псевдоволластонита гидросиликат кальция отжигали в диапазоне температур 850–1100 °С в течение 2 ч и при температуре 1200 °С в течение 2, 3 и 5 ч.

На рисунке 2.1 приведены дифрактограммы исходного синтезированного образца и образцов после отжига при различной температуре. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в Cu K_α-излучении; идентификацию рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

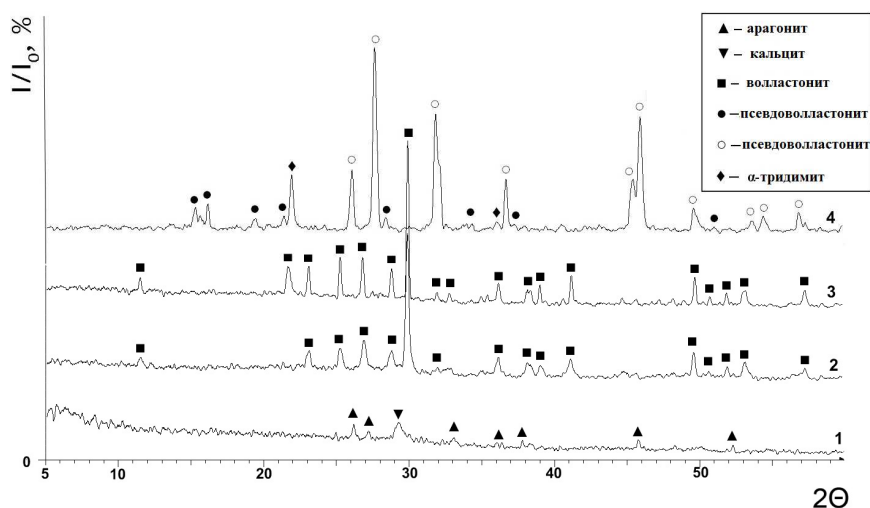


Рис. 2.1. Дифрактограммы образцов силиката кальция: 1 – исходный образец; образцы после отжига в течение 2 ч при температурах, °С: 2 – 850, 3 – 1100, 4 – 1200

Исходный силикат кальция после синтеза является рентгеноаморфным (рис. 2.1), в составе образца присутствуют кристаллические фазы карбоната кальция в модификациях кальцита и арагонита. Основным фактором образова-

ния CaCO_3 является карбонизация гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом [6].

После отжига образцов при температурах 850 °С и 1100 °С на рентгенограммах зарегистрированы пики, относящиеся к кристаллической фазе волластонита триклинной модификации. В результате отжига при 1200 °С наблюдается образование высокотемпературной фазы псевдоволластонита моноклинной модификации с различными параметрами кристаллической ячейки (PDF-2, 01-089-6463: $a=11.83220$; $b=6.86240$; $c=10.52970$; $\alpha=90.000$; $\beta=111.245$; $\gamma=90.000$ и PDF-2, 01-089-6485: $a=6.83940$; $b=11.87040$; $c=19.63130$; $\alpha=90.000$; $\beta=90.667$; $\gamma=90.000$). Кроме того, в образце после отжига при 1200 °С присутствует α -тридимит SiO_2 , что связано с незначительным избытком (до 3 масс. %) SiO_2 в исходной системе. Данные рентгенофазового анализа согласуются с ИК-спектрами исследуемых образцов (рис. 2.2). ИК-спектры образцов снимали в области 400–2000 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 при комнатной температуре.

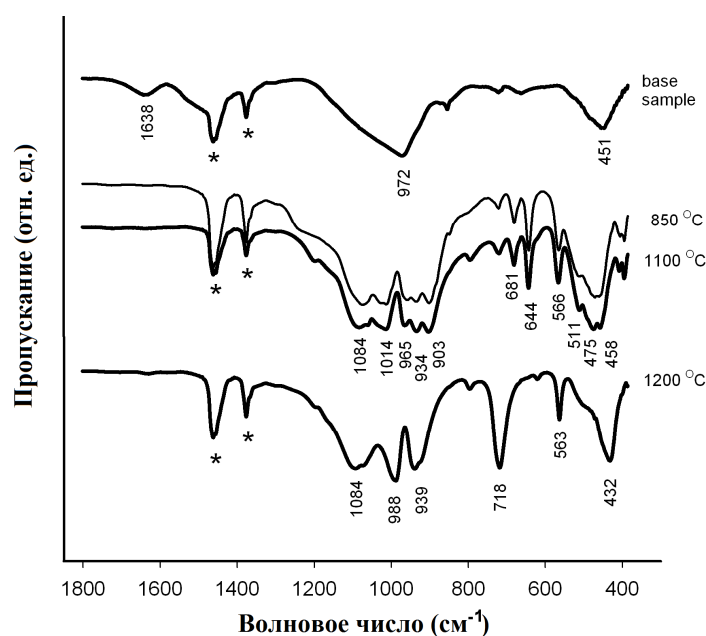


Рис. 2.2. ИК-спектры исходного образца и образцов силиката кальция после отжига в течение 2 ч при температурах 850 °С, 1100 °С и 1200 °С (* – пики вазелина)

Синтезированные силикаты кальция характеризуются интенсивной полосой поглощения в области 850–1100 cm^{-1} , связанной, согласно [7–9], с асимметричными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si , а также с асимметричными и симметричными колебаниями концевых связей Si-O . Причем, по мере увеличения температуры отжига до 850 °С, наблюдается переход аморфных гидратированных силикатов кальция в кристаллические (волластонит триклинной модификации) (рис. 2.1, дифрактограммы 2 и 3). Группа полос в области 550–750 cm^{-1} отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si в тетраэдрах

[SiO₄]. Полосы поглощения в низкочастотной области 400–550 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями концевых связей O–Si–O и колебаниями связей кальция с кислородом в октаэдрах [CaO₆] [7–9].

Как следует из рисунков 2.1 и 2.2, нагрев образцов до 1100 °С не приводит к фазовым переходам. В ИК-спектре исходного образца (до отжига) присутствует полоса поглощения в области 1638 см⁻¹, характеризующая деформационные колебания кристаллизационной воды. Валентные колебания группы CO₃²⁻ в диапазоне 1450–1410 см⁻¹, обусловленные наличием в исходном образце карбоната кальция, скрыты в области полос поглощения вазелина [10]. В ИК-спектре образца после отжига при 1200 °С появляются полосы поглощения при 432 и 718 см⁻¹. Полосы при 475, 644, 681 см⁻¹ исчезают. Изменения также наблюдаются в области полос поглощения с частотами 900–1100 см⁻¹ (появляются полосы с частотами 939, 988 см⁻¹, а полосы поглощения при 903, 934, 965 и 1014 см⁻¹ исчезают), что свидетельствует о структурных превращениях.

В ИК-спектрах образцов, полученных после отжига при 1200 °С в течение 3 и 5 ч, различий не наблюдается. Однако в их составе, помимо α-тридимита и псевдоволластонита моноклинной модификации, образуется псевдоволластонит триклинной модификации.

На рисунке 2.3 приведены интегральные зависимости процентного содержания частиц в образце до определенного размера (мкм) от логарифма диаметра частиц в образцах, отожженных при различных температурах. Анализ распределения частиц по размерам в силикатах кальция исследовали при помощи лазерного анализатора «Анализетте-22» фирмы «FRITCH». С увеличением температуры отжига происходит укрупнение частиц. Основная масса частиц в составе исходного образца имеет размеры от 30 до 40 мкм. Установлено, что основная масса частиц в составе образцов, в зависимости от температуры отжига, имеет следующие размеры: при 1000 °С – от 30 до 80 мкм; при 1150 и 1200 °С – от 50 до 100 мкм. С увеличением продолжительности отжига также происходит укрупнение частиц (рис. 2.4).

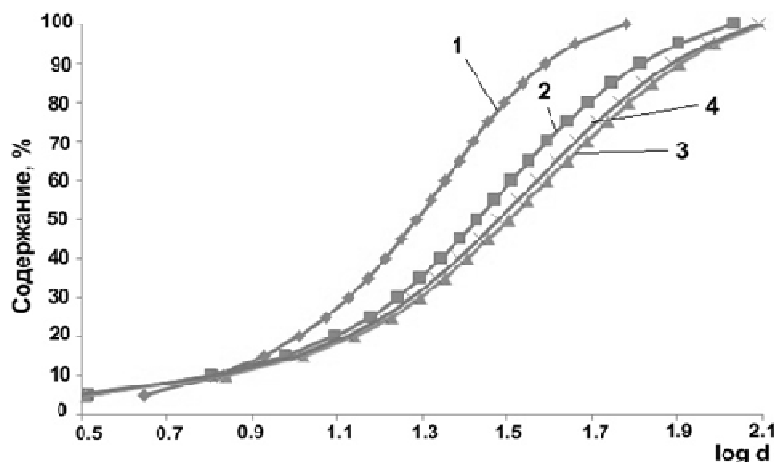


Рис. 2.3. Зависимость процентного содержания частиц с размерами от 0 до d мкм от log d в образцах: 1 – исходный образец; после отжига в течение 2 ч при температурах, °С: 2 – 1000, 3 – 1150, 4 – 1200

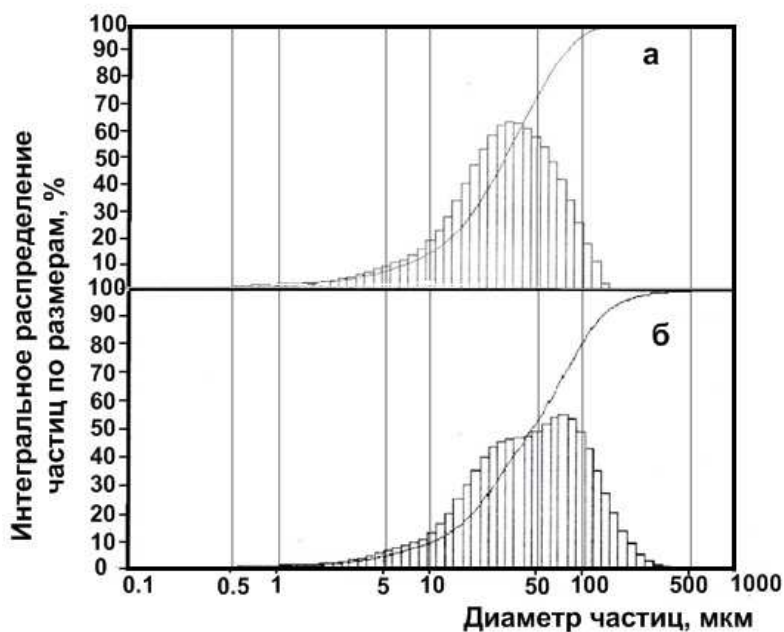


Рис. 2.4. Гистограмма размеров частиц образцов, отожженных при температуре 1200 °С в течение 1 ч (а) и 5 ч (б)

Исследование спектров диффузного отражения (ρ_λ) и облучение порошков электронами ($E=30$ кэВ, $\Phi=2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, $T=300$ К, $P=5 \cdot 10^{-7}$ тор) осуществляли в имитаторе условий космического пространства «Спектр» [11]. Регистрацию спектров ρ_λ осуществляли в вакууме, на месте облучения порошков (*in situ*).

Из спектров диффузного отражения силикатов кальция, прогретых 2 ч при температурах 850, 1000, 1100 и 1200 °С следует, что край основного поглощения составляет 190–200 нм и не изменяется с повышением температуры прогрева порошков (рис. 2.5). С ростом длины волны коэффициент отражения увеличивается. В видимой области и на границе видимой и ближней ИК-областей регистрируются «провалы» в спектрах при 480, 540, 660–680 и 800 нм, что является следствием наличия полос поглощения с максимумами при этих значениях длин волн. Провалы могут быть обусловлены собственными точечными дефектами CaSiO $_3$. В ближней ИК-области от 1000 до 1800 нм коэффициент отражения незначительно уменьшается, а в области 1800–2200 нм увеличивается.

Если рассматривать весь спектр диффузного отражения от края основного поглощения до 2100 нм, то можно отметить увеличение коэффициента отражения (ρ) с увеличением температуры прогрева порошков от 850 до 1200 °С. Такое повышение отражательной способности может быть связано, прежде всего, с изменением гранулометрического состава порошков. Рассеяние электромагнитного излучения, определяющее коэффициент отражения, зависит от размеров частиц. Максимальное значение коэффициента отражения достигается при близких значениях размеров частиц и длины волны излучения. Для каждого соединения существует диапазон таких значений размеров. За пределами этого

диапазона коэффициент отражения уменьшается линейно в области больших значений и по кубическому закону в области меньших значений размеров частиц [12]. Поэтому можно заключить, что зарегистрированное распределение частиц по размерам (рис. 2.3, 2.4) относится к гранулам, состоящим из зерен, которые и определяют полученные зависимости спектров диффузного отражения порошков от температуры и времени отжига порошков.

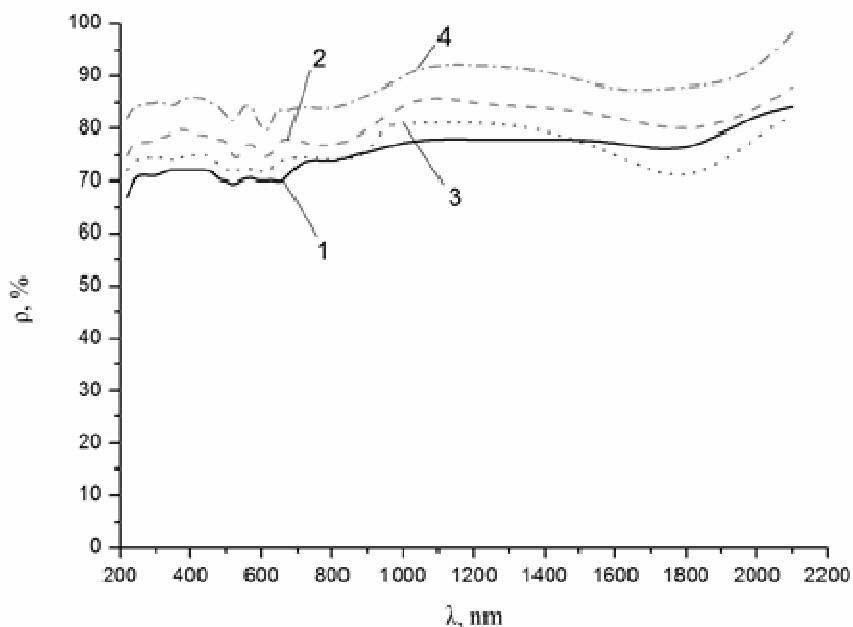


Рис. 2.5. Спектры диффузного отражения образцов силиката кальция, прогретых в течение 2 ч при температурах, °С: 1 – 850, 2 – 1000, 3 – 1100, 4 – 1200

Облучение электронами термически обработанных в различных режимах образцов силиката кальция приводит к изменению спектров ρ_λ . Коэффициент отражения уменьшается, в основном, в видимой области спектра. Анализировали разностные спектры диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), получаемые вычитанием спектров облученных порошков ($\rho_{\lambda\phi}$) из спектра необлученного порошка ($\rho_{\lambda 0}$):

$$\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda\phi} \quad (2.1)$$

В таких спектрах проявляются полосы поглощения, наведенного облучением. В качестве примера на рис. 2.6 представлен спектр $\Delta\rho_\lambda$ образцов, прогретых в течение 2 ч при температурах 850, 1000, 1100 и 1200 °С, облученных электронами. Из рисунка 2.6 следует, что в УФ и видимой областях регистрируется контур поглощения, включающий ряд слабо разрешаемых полос. Эти полосы определяются дефектами, образующимися при облучении. Определение природы этих дефектов требует специальных исследований. Для анализа возьмем значения $\Delta\rho$ на длинах волн 390 и 560 нм, соответствующие максимумам в этих спектрах.

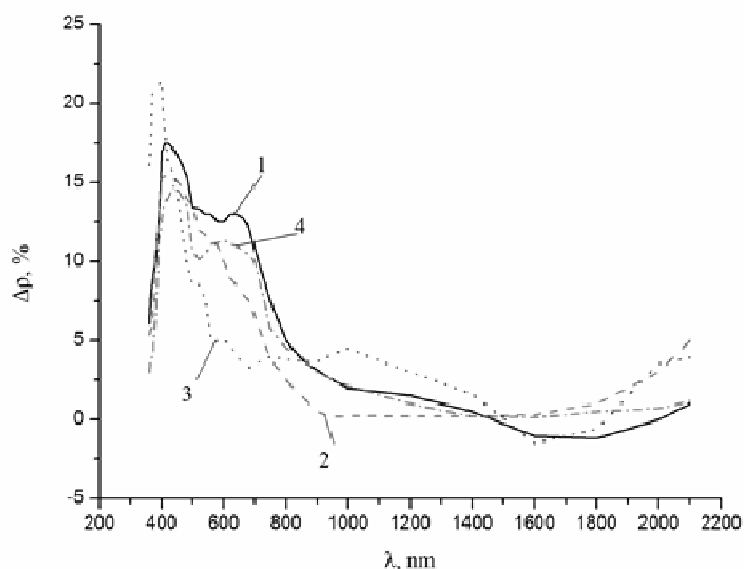


Рис. 2.6. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ прогретых в течение 2 ч при температурах, °С: 1 – 850, 2 – 1000, 3 – 1100, 4 – 1200 образцов силиката кальция, облученных электронами ($E=30$ кэВ, $\Phi=2\cdot 10^{16}$ см $^{-2}$)

В таблице 2.1 приведены зависимости значений $\Delta\rho$ от температуры отжига образцов силиката кальция в течение 2 ч. Дополнительно к ним приведены значения $\Delta\rho$ для времени отжига 3 и 5 ч при температуре 1200 °С.

Таблица 2.1

Влияние времени и температуры термической обработки на изменение коэффициента отражения ($\Delta\rho$, %) порошков после облучения электронами ($E=30$ кэВ, $\Phi=2\cdot 10^{16}$ см $^{-2}$)

№ образца	1	2	3	4	5	6	
Режим (ч·°С)	2·850	2·1000	2·1100	2·1200	3·1200	5·1200	
$\Delta\rho$, %	$\lambda=390$ нм	16,6	14,7	13,4	15,1	11,6	7,8
	$\lambda=560$ нм	12,1	11,1	12,2	9,6	8,5	5,7

Из таблицы следует, что увеличение температуры прогрева от 850 до 1200 °С приводит к уменьшению значений $\Delta\rho$ обеих полос поглощения. Увеличение времени прогрева от 2 до 5 ч при 1200 °С также приводит к уменьшению значений $\Delta\rho$. Поэтому можно заключить, что радиационная стойкость образцов силиката кальция увеличивается при увеличении и температуры, и времени их прогрева.

Поскольку энергия электронов 30 кэВ недостаточна для смещения атомов из узлов решетки основных составляющих синтезированных порошков (волластонита, псевдоволластонита и SiO $_2$), то при облучении порошков осуществляются только ионизационные процессы. Качественно действие электронов такой энер-

гии аналогично действию квантов солнечного спектра с длиной волны, большей ширины запрещенной зоны волластонита ($\lambda_g \leq 200$ нм). Поэтому на основании приведенных экспериментальных результатов можно заключить, что увеличение температуры и времени прогрева в диапазоне 800–1200 °С и 2–5 ч порошков силиката кальция приводит к повышению их фотостойкости.

Наиболее объективной характеристикой фотостойкости покрытий и их компонентов под действием электромагнитного излучения Солнца является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s), который рассчитывали по известному соотношению:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda \cdot \rho_\lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda \cdot d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \rho_\lambda}{n}, \quad (2.2)$$

где R_s – интегральный коэффициент отражения солнечного излучения; ρ_λ – спектральный коэффициент отражения; I_λ – интенсивность солнечного излучения в диапазоне спектра λ_1 – λ_2 ; n – число равноэнергетических участков солнечного спектра. Расчет производили по 22 точкам.

По значениям интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения до облучения (a_{s0}) и после облучения ($a_{sф}$) порошков определяли изменение этого коэффициента при облучении по выражению

$$\Delta a_s = a_{sф} - a_{s0}. \quad (2.3)$$

На рисунке 2.7 приведены значения Δa_s порошков силиката кальция, прогретых в различных режимах.

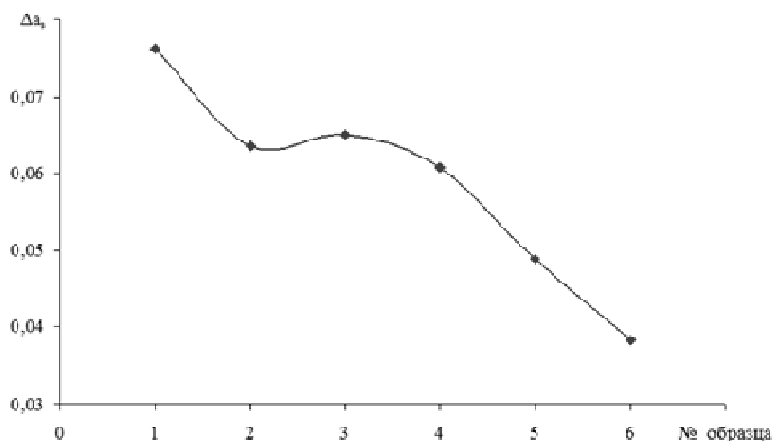


Рис. 2.7. Зависимость изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от температуры и времени предварительного отжига образцов силиката кальция

Увеличение температуры прогрева от 850 до 1200 °С приводит к уменьшению значений Δa_s при облучении порошков от 0,077 до 0,062. Увеличение времени прогрева от 2 до 5 ч при температуре 1200 °С приводит к уменьшению зна-

чений Δa_s при облучении порошков от 0,062 до 0,038. Суммарный эффект повышения стойкости к облучению достигает двух раз.

Значение Δa_s образца, прогретого 5 ч при 1200 °С меньше по сравнению со значениями, полученными при таких же условиях облучения порошков TiO_2 , широко используемых в качестве пигментов для бытовых красок или для терморегулирующих покрытий космических аппаратов класса «оптические солнечные отражатели» [13]. Поэтому после размолла порошков и доведения размеров их зерен до значений, соответствующих размерам широко используемых пигментов, например, ZnO и TiO_2 , можно рекомендовать синтезируемые порошки CaSiO_3 к практической реализации.

Таким образом, высокотемпературный отжиг (1200 °С) гидратированных форм силиката кальция, полученного в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$, способствует формированию фазы псевдоволластонита $\alpha\text{-CaSiO}_3$. При этом увеличивается энергия кристаллической решетки силиката кальция, размеры частиц, коэффициент отражения в видимой и ближней ИК-областях спектра и радиационная стойкость порошков.

2.2. Формирование покрытий на силикатной основе, содержащих волластонит

В процессе эксплуатации космические аппараты подвергаются воздействию факторов космического пространства, основными из которых являются потоки заряженных частиц (электронов и протонов) и электромагнитное излучение Солнца. Надежность и сроки активного существования космического аппарата определяются стабильностью его теплового режима, которая обеспечивается системой терморегулирования. Терморегулирующие покрытия (ТРП) являются основным и наиболее повреждаемым в условиях орбитального полета элементом систем терморегулирования космических аппаратов. Они подвергаются прямому действию излучений космического пространства, поэтому в процессе орбитального полета в них образуются фото- и радиационные дефекты, что приводит к ухудшению рабочих характеристик.

Существуют несколько типов ТРП космических аппаратов класса «оптические солнечные отражатели»: лакокрасочные, керамические, а также пленки алюминия или серебра, напыленные на металлическую, полимерную или кварцевую основу [14]. Среди них наиболее технологичными и дешевыми являются лакокрасочные ТРП, представляющие собой гетерогенную систему, состоящую из наполнителя-пигмента и связующего. Наиболее распространенными пигментами являются оксиды металлов ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также шпинели ZnTiO_4 , MgAl_2O_4 [13]. Как показано в предыдущей главе, волластонит и псевдоволластонит по величине коэффициента отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения, как минимум, не уступают наиболее распространенным материалам, используемым в качестве пигмента для ТРП.

В качестве связующего используются силикатные материалы или органические соединения [14]. Органические связующие по сравнению с силикатными обладают меньшей радиационной стойкостью и в условиях космического пространства подвергаются частичной деструкции, сопровождающейся газовыделением [15, 16].

Среди силикатных связующих обычно используются жидкие стекла на основе щелочных металлов (Li, Na, K) с силикатным модулем $M > 3$. Из них изготавливают суспензии, содержащие различные пигменты, и наносят на подложку путем пневматического напыления. Общим недостатком таких составов является весьма длительный период их жизнеспособности, т.е. продолжительность высыхания покрытия до полного отверждения, составляющая от 3–5 суток до нескольких недель [17, 18].

Поэтому в работах [19, 20] был предложен состав терморегулирующих покрытий на основе относительно легкоплавкого силиката свинца $PbSiO_3$ ($T_{пл.} = 760^\circ C$). Композицию, состоящую из двух силикатных компонентов – игольчатого псевдоволластонита $\alpha-CaSiO_3$ в качестве пигмента и силиката свинца $PbSiO_3$ в качестве связующего, – нагревали до точки плавления связующего, которое после остывания формирует стеклоподобную пленку, связывающую кристаллы псевдоволластонита. При использовании в качестве связующего силиката свинца, состав готов к эксплуатации сразу после остывания до комнатной температуры.

В качестве материала подложки для нанесения покрытий $CaSiO_3-PbSiO_3$ был выбран титановый сплав ВТ1-0. С целью повышения адгезии силикатных покрытий к подложке на поверхности титановых образцов предварительно формировали пористую структуру (рис. 2.8). Для этого на поверхности титанового сплава проводили лазерную наплавку порошка TiC (80–100 мкм) с его последующим селективным удалением в азотной кислоте [21]. В работе [22] отмечается возможность регулирования размеров пор и толщины пористого слоя путем изменения параметров лазерной обработки. При параметрах, используемых в настоящей работе, толщина пористого слоя составила 150–200 мкм, а наиболее характерные размеры пор были соизмеримы с фракцией порошка TiC – 80–100 мкм (рис. 2.8а, б). Для увеличения адгезии связующего к подложке был выбран режим лазерной обработки, обеспечивающий получение двухуровневой пористой структуры, при котором на внутренней поверхности микропор формируется однородная сеть наноразмерных пор (рис. 2.8в–е).

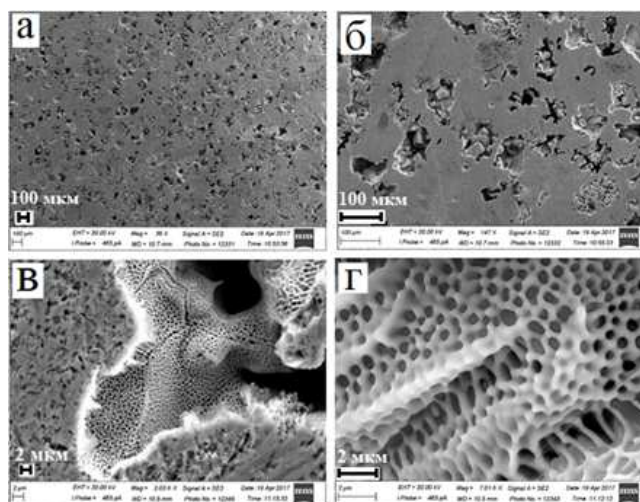


Рис. 2.8. Пористая поверхность титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC фракцией 80/100 мкм и травления (а, б) и внутренняя поверхность пор (в, г)

Волластонит с игольчатой формой кристаллов был синтезирован в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ в условиях автоклавной обработки при температуре 220°C в течение 3 ч. В процессе его дальнейшего отжига при 1200°C в течение 5 ч наблюдается удаление воды и образование высокотемпературной фазы псевдоволластонита (рис. 2.9а, б). Силикат свинца синтезировали путем смешивания водных растворов силиката натрия ($M=1$) с уксуснокислой солью $\text{PbCH}_3(\text{COO})_2$ «ос.ч.» в открытой емкости (рис. 2.9в, г).

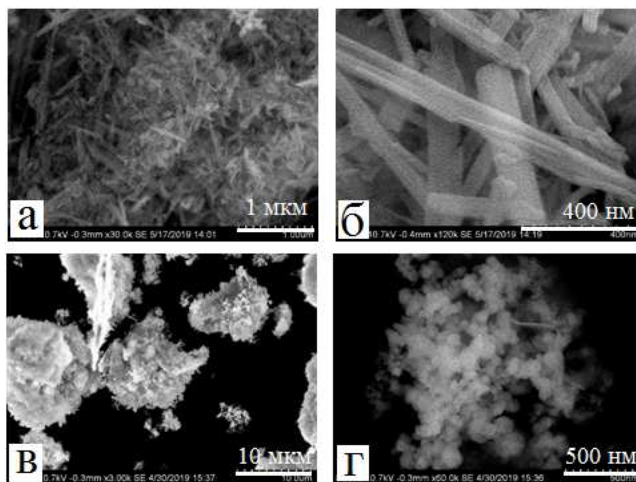


Рис. 2.9. Порошки силиката кальция (а, б) и силиката свинца после сушки при 85°C

После перемешивания порошков силикатов в мольном соотношении $\text{CaSiO}_3/\text{PbSiO}_3 = 1/2$, смесь наносили на титановые образцы и ожигали при 800°C , 1 ч. В результате плавления связующего компонента PbSiO_3 формируется покрытие с рентгеноаморфной структурой, содержащее кристаллы псевдоволластонита (рис. 2.10).

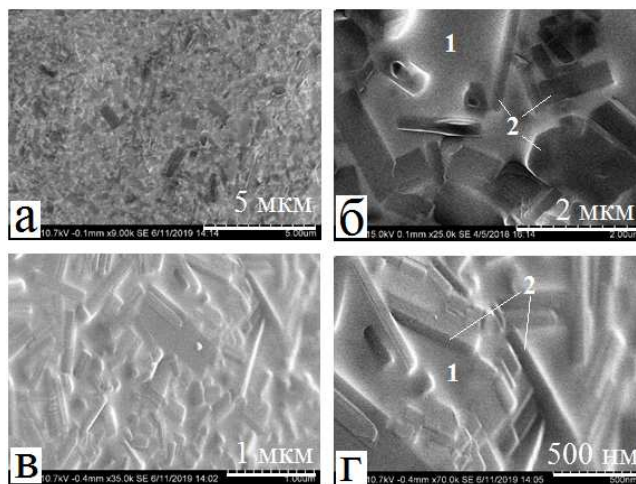


Рис. 2.10. Силикатное покрытие $\text{CaSiO}_3 - \text{PbSiO}_3$ после остывания:
1 – аморфный силикат свинца, 2 – кристаллы псевдоволластонита

В работе [19] исследованы состав и структура силикатных покрытий $\text{CaSiO}_3 - \text{PbSiO}_3$, а также их адгезия к титановой подложке. Отмечается, что при использовании пористых титановых образцов наблюдается заполнение пор расплавленным связующим, что способствует значительному (в 8–10 раз) увеличению адгезии покрытия к подложке по сравнению с непористыми образцами. С целью повышения технологичности процесса нанесения покрытий, а также для устранения термического влияния на их исходные компоненты целесообразно использовать метод холодного динамического напыления порошковых материалов, либо напыление суспензии на основе жидких стекол.

Финансирование работы

Синтез и физико-химические исследования керамических материалов выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-00304. Исследования с применением источников синхротронного излучения и аналитическая обработка соответствующих экспериментальных данных выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, тема № 00657-2020-0006.

Синтез материалов, исследование их состава и структуры выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2022-0002), лазерная обработка титановых образцов для получения пористой структуры выполнена в рамках государственного задания Института автоматики и процессов управления ДВО РАН (тема № 0202-2021-0001). Исследование отражательной способности и радиационной стойкости образцов силиката кальция выполнено на приборной базе Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (тема Приоритет 2030, подпроект № 3 «Науки о космосе и инжиниринг»).

Список источников

1. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих [и др.]. Москва: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
2. Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium-niobium alloy using microarc oxidation method / M.B. Sedelnikova, Yu.P. Sharkeev, E.G. Komarova, I.A. Khlusov [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1274–1283.
3. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.А. Колзунов [и др.] // *Химическая технология*. 2009. Т. 10, № 3. С. 143–149.
4. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee, Y.C. Sharma [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 197. P. 266–271.
5. Optical properties degradation of wollastonite powders under the electron irradiation in vacuum / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, E. Yu Koroleva [et al.] // *Optical Materials*. 2021. Vol. 119. 111342.
6. Влияние гидратации и атмосферного воздуха на сорбционные свойства и фазовый состав гидросиликата кальция / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина [и др.] // *Экологическая химия*. 2014. Т. 23, № 2. С. 102–109.
7. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Ленинград: Наука, 1968. 347 с.

8. Sitarz M., Handke M., Mozgawa W. Calculations of silicooxygen ring vibration frequencies // *Spectrochimica acta part a-molecular and biomolecular spectroscopy*, 1999. Vol. 55. Is. 14. P. 2831–2837.
9. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding – II. Enstatite, akermanite and wollastonite / E.V. Kalinkina, A.M. Kalinkin, W. Forsling [et al.] // *International journal of mineral processing*. 2001. Vol. 61. Is. 4. P. 289–299.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966. 411 с.
11. Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Установка для исследования спектров отражения и спектров люминесценции твердых тел в вакууме // *Промышленная теплоэнергетика*. 1984. № 5. С.73–76.
12. Розенберг Г.В., Самсонов Ю.Б. Влияние дисперсности на отражательную способность толстого слоя диспергированного вещества // *Оптика и спектроскопия*, 1964. Т. 17, Вып. 6. С. 937–943.
13. Optical properties and radiation stability of TiO₂ powders modified by Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, ZnO, and MgO nanoparticle / M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, S.A. Yuryev [et al.] // *Dyes and Pigments*. 2015. Vol. 123. P. 72–77.
14. Михайлов М.М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Новосибирск: «Наука» Сиб. изд. фирма РАН, 1999. 192 с.
15. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M. Radiation stability of TiO₂ hollow particles pigments and coatings synthesis by hydrothermal methods from TTIP // *Dyes and Pigments*, 2017. Vol. 145. P. 354–358.
16. Токарь С.В., Барина О.П. Неорганические покрытия на основе силикатов щелочных металлов и их стойкость к воздействию протонного облучения // *Техника и технология силикатов*. 2019. Т. 26, № 1. С. 6–8.
17. Патент РФ № 2283332. Композиция для терморегулирующего покрытия класса «солнечные отражатели». Ю.О. Бахвалов, Т.И. Векшина, А.А. Воробьев [и др.] // опубл. 10.09.2006.
18. Патент РФ № 2421490. Терморегулирующее покрытие класса «солнечные отражатели». Л.В. Киселева, А.В. Григорьевский, М.Б. Шуйский [и др.] // опубл. 06.20.2011.
19. Influence of Titanium Surface Porosity on Adhesive Strength of Coatings Containing Calcium Silicate / I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, Yu.N. Kulchin, A.I. Nikitin, [et al.] // *Materials*. 2020. № 13(20). 4493.
20. Патент РФ № 2751033. Терморегулирующее покрытие на титане и его сплавах. И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова [и др.] // опубл. 07.07.2021.
21. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. Формирование износостойких композитных покрытий на титановых сплавах при электродуговой обработке в водных электролитах. Москва: РИОР: ИНФРА-М, 2018. 155 с.
22. Формирование микро- и нанопористой структуры на титане путем лазерной обработки поверхности / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119, № 5. С. 518–524.

Глава 3. СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ: КРАТКИЙ ОБЗОР

С.Б. Ярусова

*Владивостокский государственный университет
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток, Россия*

И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, И.Ю. Буравлев

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток, Россия*

Е.К. Папынов, О.О. Шичалин

*Дальневосточный федеральный университет
Владивосток, Россия*

А.И. Иванец

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси
Минск, Беларусь*

К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
Национальной академии наук Республики Армения
Ереван, Республика Армения*

А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Якутск, Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/037-069>

Аннотация. Представлен литературный обзор по проблеме получения синтетического волластонита CaSiO_3 – промышленно востребованного материала полифункционального назначения – из техногенных отходов различного состава за период с 1970-х гг. по настоящее время. В предлагаемом обзоре авторы классифицируют научно-техническую литературу с учетом типа и состава техногенного сырья, с акцентом на методы, предлагаемые в России и странах бывшего СССР.

Ключевые слова: волластонит, синтез, сырьевой источник, кальций- и кремний-содержащие техногенные отходы.

Chapter 3. SYNTHESIS OF WOLLASTONITE AND FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON IT USING WASTE: A BRIEF OVERVIEW

S.B. Yarusova

*Vladivostok State University
Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
Vladivostok. Russia*

I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev

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

E.K. Papynov, O.O. Shichalin

*Far Eastern Federal University
Vladivostok. Russia*

A.I. Ivanets

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk. Belarus*

K.G. Grigoryan, A.A. Khachatryan

*M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry
National Academy of Sciences of the Republic of Armenia
Yerevan. Republic of Armenia*

A.A. Okhlopkova, S.N. Danilova

*North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov
Yakutsk. Russia*

Abstract. A literature review is presented on the problem of obtaining synthetic wollastonite CaSiO_3 – an industrially demanded multifunctional material – from man-made waste of various compositions for the period from the 1970s of the XX century to the present. In the proposed review, the authors classify the scientific and technical literature taking into account the type and composition of technogenic raw materials, with an emphasis on the methods offered in Russia and the countries of the former USSR.

Keywords: wollastonite, synthesis, raw material source, calcium and silicon-containing technogenic waste.

Волластонит – моносиликат кальция CaSiO_3 (теоретический состав (в масс. %): CaO – 48,3, SiO_2 – 51,7), обладающий сочетанием таких свойств, как химическая инертность, небольшой удельный вес, электроизоляционные и звукопоглощающие свойства, низкая теплопроводность, низкая степень усадки и теплового расширения, термическая и радиационная стабильность, высокая степень белизны, низкая летучесть, а также экологическая чистота и безопасность применения [1, 2].

Сочетание уникальных свойств волластонита позволяет обеспечить качественно новые характеристики материалов, получаемых на его основе, и отнести

этот материал к промышленно востребованному минералу полифункционального назначения.

К наиболее масштабным сферам применения волластонита относится производство различных видов керамики, в том числе биомедицинского назначения [3–8], строительных материалов [9–14], бумаги, красок, лаков, защитных покрытий [15–21]. Растет доля использования волластонита в технологии получения полимерных композиционных материалов [22–26]. Этот минерал используют как заменитель ряда материалов (например, асбеста, каолина, мела, талька, диоксида титана). В отличие от талька, асбеста и высокодисперсного кристаллического кварца, волластонит классифицируется как безопасный для здоровья человека минеральный наполнитель, хотя среди ученых по данному вопросу можно встретить противоречивые мнения [27–29]. Безусловно, вышеперечисленными исследованиями потенциальные сферы использования природного и синтетического волластонита не ограничены, что подтверждается анализом работ по синтезу волластонита и получению различных материалов на его основе.

Крупнейшими запасами волластонита обладают Китай, Индия, Мексика, США. В Европе крупные месторождения волластонита расположены в Испании, Финляндии. Эти же страны являются основными производителями волластонита. Также месторождения волластонита известны в Канаде, Чили, Кении, Намибии, Южной Африке и др. В странах СНГ открыты месторождения в России, Казахстане, Киргизии, Узбекистане. До недавнего времени в тройку мировых лидеров по производству волластонита входили Китай, Индия и США, при этом статистические данные по объемам производства продукции в США с 2013 г. не раскрываются. В последние несколько лет в число крупнейших производителей вошла Мексика с объемом выпуска волластонитовой продукции порядка 100 тыс. т/год [30].

На территории России выявлено более 30 проявлений волластонита, расположенных в Республике Алтай, Прибайкалье, Якутии, Приморском крае и на Урале. Однако в настоящее время нет ни одного месторождения волластонита, подготовленного к эксплуатации, хотя многие отрасли отечественного производства испытывают в нем потребность. Все ранее разведанные месторождения волластонита на территории бывшего СССР оказались в Республике Казахстан, Средней Азии (Босагинское, Койташское, Куру-Тегерек и др.) и на Кавказе (Тырныауз) [31, 32].

Поэтому для России волластонит по-прежнему остается нетрадиционным видом минерального сырья. При этом объем потребления волластонита в России за последние 20 лет существенно вырос, но по сравнению с Китаем, Индией, США и другими странами остается весьма незначительным. На данный момент на российском рынке используется только импортная волластонитовая продукция [30].

В 2020 г., по сравнению с 2019 г., отмечено сокращение объемов производства и потребления волластонита, что связано со снижением экономической активности в ряде отраслей промышленности в связи с мировой пандемией COVID-19.

О рассмотрении вопроса разработки месторождений волластонита и создания производства синтетического волластонита в России неоднократно упоминали ученые, работающие в области материаловедения, химической технологии, геологии и экономики [33, 34]. Области применения синтетического волласто-

нита расширяются, поскольку по сравнению с природным аналогом для него характерны высокая степень дисперсности, низкое содержание примесей, однородность химического состава, реально достижимая низкая стоимость. Кроме того, изменяя условия синтеза волластонита, возможно управлять физико-химическими характеристиками получаемого продукта и функциональными свойствами. В случае синтетического волластонита в зависимости от поставленной задачи всегда есть возможность подбора необходимого вида исходного сырья, которое во многом определяет свойства продукта, выбора оптимальных условий синтеза, варьирования свойств (формы частиц, дисперсности, содержания примесей и дополнительных фаз и т.д.) волластонита. Например, учеными Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН показана возможность применения компьютерного моделирования для создания рациональной технологической схемы переработки кальций и кремнийсодержащего сырья различного происхождения в синтетические силикаты кальция и материалы на их основе, в том числе, создана интерактивная база данных с возможностью обновления по их получению. Разработано программное обеспечение «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» на языке программирования Ruby, создано действующее веб-приложение [35].

В настоящее время разработан и апробирован целый ряд способов получения волластонита, среди которых следует выделить: расплавные методы получения волластонита; гидротермальный синтез (автоклавный) с последующей дегидратацией синтезированных гидросиликатов кальция; синтез путем прямых твердофазных реакций, заключающийся в спекании кальций и кремнийсодержащего сырья. Особое внимание уделяется разработке простых методов низкотемпературного безавтоклавного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция с последующей их дегидратацией для получения волластонита [1, 36–39].

При синтезе волластонита важны такие факторы, как доступность исходного сырья, энергетические, временные и материальные затраты, выход целевого продукта, низкое содержание примесей. В число ключевых параметров входят состав и соотношение компонентов исходной смеси, предварительная подготовка исходного сырья (помол, термическая и химическая обработка и т.д.), время и температура синтеза, режим термообработки, иницирующие добавки, длительность сушки и обжига. Интенсифицирующие добавки используют с целью оптимизации вышеуказанных параметров, получения силикатов кальция с заданной структурой и формой кристаллов, увеличения скорости роста кристаллов и т.д. При этом добавки могут как содержаться в исходном сырье, так и вноситься в реакционную смесь в качестве отдельных компонентов.

Исходным сырьем для синтеза волластонита являются разнообразные соединения кальция и кремния (как природного, так и техногенного происхождения в виде различных отходов). Среди природного сырья в качестве источника соединений кальция используют известняк, мел, известь, природный гипс; соединений кремния – трепел, диатомит, опоку, кристобалит, тридимит, клиноптиллолит, монтмориллонит, перлит, кварцевый песок и др. [40–60]. Следует отметить, что виды природного сырья, используемого для синтеза волластонита, очень широко представлены в российской и зарубежной научно-технической литературе, что требует отдельного обзора по данному вопросу.

Кроме природных месторождений волластонита, а также природных соединений для синтеза данного минерала, существует большое количество техногенных отходов, являющихся перспективным сырьевым источником. В Российской Федерации, в том числе в Дальневосточном регионе, сосредоточены значительные запасы минерального сырья, и, соответственно, значительные количества накопленных и практически не перерабатываемых в настоящее время промышленных отходов. При этом во многих случаях промышленные отходы представляют собой ценное сырье, сопоставимое по концентрации содержащихся в них полезных компонентов с первичным сырьем и материалами, а в ряде случаев и превосходящее их.

Анализ научных работ за период с 1970-х гг. XX в. по настоящее время показал, что российскими учеными и учеными бывшего СССР активно проводились и проводятся исследования, связанные с использованием кальций и кремнийсодержащих техногенных отходов для получения волластонита. Научно-техническую литературу по данному вопросу можно разделить на три основных блока, в соответствии с предлагаемыми способами и технологическими схемами, предполагающими использование:

- кальцийсодержащих отходов;
- кремнийсодержащих отходов;
- кальций и кремнийсодержащих отходов (то есть двух и более типов отходов) [61]. Отдельную группу составляют отходы, которые в своем составе содержат как соединения кальция, так и соединения кремния.

Данные кальций и кремнийсодержащие отходы следует рассмотреть отдельно, поскольку каждая группа представлена достаточно большим перечнем сырьевых источников для получения волластонита.

3.1. Получение волластонита с использованием кальцийсодержащих техногенных отходов

Кальциевые техногенные отходы представлены широким спектром соединений, образующихся в качестве побочных продуктов промышленного производства. К таким техногенным отходам относятся фосфогипс, отходы производства кальцинированной соды, отходы производства карбида кальция и ряд других [1, 39, 50, 62–65, 67–70].

Наибольшее число кальцийсодержащих техногенных отходов, используемых для получения волластонита, представлено техногенным гипсом, образующимся в результате деятельности предприятий химической, пищевой и др. отраслях промышленности (например, фосфогипс, борогипс). Наибольшее количество отходного гипса (фосфогипса) получается при производстве фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений. В настоящее время примерно 5,0 % от общего объема фосфогипса ежегодно используется для получения гипсовых вяжущих и цемента. Вследствие такого низкого коэффициента использования на предприятиях в отвалах скопилось более 130,0 млн т фосфогипса [66].

Учеными из России и Армении проведены исследования, связанные с получением синтетического волластонита из фосфогипса. В частности, учеными Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Егорьевского

технологического института (филиала) МГТУ «Станкин» проведены обширные исследования, связанные с переработкой фосфогипса с получением силикатов кальция и функциональных материалов на их основе (сорбентов, пигментов, ТВЭКСов, красок и т.д.) [1, 62, 63]. На примере технологии получения силикатов кальция (ксонотлита и волластонита) предложена и рассмотрена известная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырье – технология – состав – структура – дисперсность – свойство – применение» в качестве методологической основы процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения неорганических и композиционных материалов различного назначения. В ключе рассматриваемой главы особый интерес представляет предложенная указанными исследователями технология получения гидросиликатов кальция и волластонита из отходов химического производства – фосфогипса и кремнегеля в присутствии гидроксида натрия при температуре 70–90 °С в течение 2–4 ч. Для интенсификации процесса в исходную шихту добавляли 2 масс. % синтетического волластонита. Полученный осадок сушили при температуре 100–120 °С в течение 4–6 ч. Обжигом полученного ксонотлита при 950–1050 °С в течение 1–2 ч получали волластонит. В данном случае предложенный способ относится к отдельной группе с использованием сразу двух видов техногенных отходов, подобные примеры будут рассмотрены в соответствующем разделе.

В работах [36, 65] предложен способ получения волластонита из шихты, содержащей кремнеземсодержащее сырье (кварцевый песок), фосфогипс и кокс. Предлагаемый способ позволяет получать сернистый газ для производства серной кислоты. Способ проверен на лабораторной и опытно-промышленной установках. Установлены оптимальные условия синтеза волластонита путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты: температура – 1200 °С, продолжительность изотермической выдержки – 1 ч, соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$, количество углерода – 3 % от массы фосфогипса [36].

В работе [67] учеными из Туниса детально исследован процесс получения силикатов кальция из фосфогипса, содержащего 94 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и метасиликата натрия, полученного из местного кварцевого песка. Авторами исследовано соотношение воды и фосфогипса в реакционной смеси, концентрации и скорости добавления метасиликата натрия, и времени реакции. Наибольшая степень протекания реакции (98 %) достигается при массовом соотношении (вода/фосфогипс) 12, концентрации SiO_3^{2-} 1,7 моль/л, времени добавления метасиликата натрия 30 мин, и при перемешивании в течение 60 мин. Волластонит получен после обжига продукта реакции при 900 °С. В более ранней работе предложен способ получения β -волластонита путем обжига ксонотлита, полученного из фосфогипса и метасиликата натрия, при температуре 800 °С в течение 15 мин [68].

В работе [69] предлагается использовать отходы содового производства в виде дистиллерной жидкости, отделенной и профильтрованной от твердой фазы. На 1 т соды образуется до 10 т дистиллерной жидкости, представленной преимущественно хлоридом кальция. К дистиллерной жидкости при перемешивании добавляют жидкое стекло, образовавшийся силикат кальция дополнительно подвергают СВЧ-обработке. Предлагаемый способ позволяет получать гидроси-

ликаты кальция и волластонит, при этом отмечено, что структурные превращения силиката кальция с использованием СВЧ-поля протекают при более низких температурах по сравнению с классическими методами термического нагрева.

В работе [70] предложен состав шихты для синтеза волластонита с использованием отходов производства кальцинированной соды, содержащих карбонат, гидроксид, хлорид и сульфат кальция с содержанием, масс. %: $\text{CaCO}_3 > 47$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 11-19$; $\text{CaCl}_2 - 9-12$; $\text{CaSO}_4 - 6-9$. Дополнительно используют отходы производства белой сажи и лепидолитовые отходы. Введение в качестве минерализующей литийсодержащей добавки в виде лепидолитовых отходов, по мнению авторов, способствует полному переходу ортосиликата в метасиликат кальция за счет содержания в них ионов лития и фтора.

В работе [71] в качестве кальцийсодержащего компонента при синтезе волластонита используют промышленные отходы со стадии сепарации производства карбида кальция, представленные смесью карбоната кальция, оксида кальция и гидроксида кальция в соотношении 38:11:2. Шихту, состоящую из вышеуказанных отходов и оксида кремния, расплавляют при температуре 1380–1390 °С в течение 1–1,5 ч, расплав формуют, затем кристаллизуют его при температуре 1050–1070 °С в течение 15–20 мин. Способ позволяет получать игольчатый β -волластонит.

Известны работы, где к исходному кальцийсодержащему сырью добавляют техногенные компоненты, представляющие собой отходы различных производств, трансформируя таким образом природное сырье в смесь природного и техногенного сырья, как в работе [72], которая предусматривает получение волластонита путем обжига кремнеземистого известняка совместно с отходами гальванического производства – основными медно-железными осадками электрохимической очистки сточных вод на основе гидроксидов меди и железа (III). Обжиг смеси проводят при температуре 1000–1100 °С в течение 0,25–2 ч. Авторы разработки считают, что использование отходов гальванического производства в количестве 2–6 % способствует снижению кислотности водной суспензии синтезированного волластонита и получению белого или светлоокрашенного продукта. Выход волластонита составляет 90–95 %.

Авторами [73] предлагается в качестве кальцийсодержащего отхода использовать пыль цементных печей (содержание CaO 45,06 масс. %). На основе данного отхода с добавками кварца (содержание SiO_2 97,93 масс. %) в количестве 30–55 масс. % готовили порошковую смесь, прессовали образцы и обжигали при температурах 1150, 1200 и 1250 °С в течение 2 ч. При указанных условиях успешно синтезирован волластонит, без добавления дополнительных минерализаторов. Оптимальные условия для наибольшего выхода волластонита достигнуты путем добавления 35–45 масс. % кварца к цементной пыли и обжигом при температуре 1200 °С.

Авторами [74] в качестве одного из источников кальция использован портландит-содержащий отход (содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 97 %), полученный в виде влажной пасты в ацетиленовой промышленности. На основе портландита и золы рисовой шелухи (содержание SiO_2 97,93 масс. %) получен образец, содержащий ларнит и волластонит, в результате термообработки смеси при 800 °С в течение 1 ч и 600 °С в течение 1 ч. Образец показал меньшую степень карбонизации при изучении секвестрации углекислого газа (48 %) по сравнению с образцами, полученными с использованием чистых реактивов при аналогичных термических режимах.

Яичная скорлупа (образованная, в основном карбонатом кальция) относится к побочному продукту пищевой промышленности и одновременно является биогенным источником кальция [75], поэтому достаточно большой перечень литературы посвящен синтезу волластонита с использованием данного отхода, предварительно, как правило, прокаленного при 900–1000 °С.

В работе [76] описан способ микроволнового синтеза волластонита. Порошок яичной скорлупы смешивали с кремнеземом (коммерческий сорт, 98 % SiO₂) в молярном соотношении CaO:SiO₂ в диапазоне от 1:1 до 1:0,8 и смесь нагревали в микроволновой камере при температуре 700–1100 °С в течение 10 мин (частота 2,45 ГГц, максимальная выходная мощность 2,4 кВт). Результаты показали, что оптимальное молярное соотношение CaO:SiO₂ составило 1:0,8. Однофазный волластонит был получен после 10 мин нагрева при относительно более низкой температуре (1100 °С). Использование микроволн позволило снизить как температуру обработки, так и время, необходимое для образования волластонита.

Авторами [77] предложено использовать предварительно прокаленную при 900 °С в течение 2 ч яичную скорлупу в процессе золь-гель синтеза волластонита с улучшенными электрическими свойствами. Из высокочистого CaO (содержание 98,15 масс. %) получали раствор хлорида кальция, к которому добавляли суспензию на основе аморфного диоксида кремния (содержание SiO₂ 99,8 масс. %) и дистиллированной воды. Золь-гель синтез осуществляли при молярном соотношении CaO:SiO₂ 1:1, комнатной температуре (25 °С) в течение 24 ч. После сушки полученный осадок прокаливали при температурах 500, 700, 900, 1100 и 1200 °С в течение 1, 3 и 5 ч. Наилучшие свойства (диэлектрическая проницаемость, электропроводность, диэлектрические потери) найдены для волластонита, полученного в результате обжига при температуре 1100 °С в течение 1 ч.

В работе [78] для получения волластонита использовали смесь предварительно прокаленной при 1000 °С яичной скорлупы (содержание CaO 94,09 масс. %) и вспученного перлита (содержание SiO₂ 72,59 масс. %). Исходные компоненты смешивали в присутствии воды и полученную смесь нагревали при одновременном перемешивании до температуры около 80 °С в течение 15 мин. Молярное соотношение CaO:SiO₂ находилось в диапазоне от 1:0,8 до 1:1,4. После перемешивания смесь высушена при 120 °С в течение 24 ч и затем прокалена при температуре от 600 до 1100 °С в течение 2–5 ч. Синтезированный порошок состоит из смеси волластонита и геленита Ca₂Al₂SiO₇ моноклинной структуры; содержание кристаллической фазы волластонита увеличивается при избыточном содержании кремнезема. Оптимальное молярное соотношение CaO:SiO₂ составляло 1:1,4, а образование волластонита наблюдалось при температуре 1100 °С и времени выдержки 2–5 ч.

Интересны разработки ученых, связанные с использованием биогенного кальция в составе морских раковин [79, 80]. Российскими учеными [80] исследован способ твердофазного синтеза волластонита в условиях гибридного микроволнового разогрева с использованием морских раковин как источника CaCO₃ с добавкой коммерческого порошка SiO₂. Исследовано влияние температуры (800–1150 °С) и времени (15–60 мин) спекания на состав и структуру образцов керамического волластонита, в том числе в присутствии упрочняющей добавки тетрабората натрия. Проведена оценка формирования слоя апатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)

на поверхности полученных образцов в условиях их контакта с искусственной плазмой крови человека с целью подтверждения биосовместимых свойств данных материалов. Предложенный способ синтеза представляется перспективным для получения химически чистого ценного биоматериала в виде синтетического волластонита и рационального использования биогенного сырья.

Довольно часто биогенные источники кальция (яичная скорлупа, раковины) относят к отходам пищевой промышленности и предлагают использовать совместно с каким-либо кремнийсодержащим техногенным сырьем. При этом на основе таких отходов разрабатывают волластонит биомедицинского назначения, как в работе [81], где с использованием яичной скорлупы и золы рисовой шелухи, введением нитрата серебра на этапе золь-гель синтеза, с последующим обжигом осадка при 800 °С получают допированный серебром волластонит с хорошей антибактериальной активностью и повышенной биоактивностью.

Другие разработки с использованием биогенного кальция в виде отходов совместно с другими техногенными компонентами приводятся в соответствующем разделе главы.

Отходы производства мрамора, содержащие преимущественно кальцит, также активно используются для синтеза волластонита. Ученые из Турции [49] в своих исследованиях описывают возможность использования тонкодисперсного мраморного отхода (поставляется мраморным заводом Reis, Афьон, Турция), содержащего кальцит и незначительное количество доломита. Хвосты обжигали при температуре 900 °С, а затем добавляли воду для получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакционные смеси на основе мраморных отходов (содержание CaO 49,53 масс. %) готовили с использованием кремнийсодержащих компонентов природного и промышленного происхождения: диатомит, кварц, кремнеземный феррохром (феррохромный завод, Анталия, Турция) с содержанием SiO_2 72,6; 99,4; 84,9 масс. %, соответственно. Смеси готовили в молярном соотношении $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ 1:1, измельчали и гомогенизировали в изопропиловом спирте. Образцы обжигали при 900, 1000 и 1100 °С в течение 4 ч. Одна партия образцов обжигалась непосредственно, вторая – после автоклавирования при давлениях 1,2 и 1,5 бар в течение 4 и 8 ч.

3.2. Получение волластонита с использованием кремнийсодержащих техногенных отходов

Одним из распространенных отходов ряда производств, применяемых, в том числе, и для синтеза волластонита, является мелкодисперсный диоксид кремния (микрокремнезем, кремнегель, летучая зола, зола-унос), существенную долю которого дают заводы по производству ферросплавов и кристаллического кремния, фтористого алюминия, ТЭЦ.

Отходы производства фтористого алюминия в виде кремнегеля, накопленные на территории РФ в больших количествах, занимают значительную долю от общего числа научных исследований, посвященных получению волластонита. Кремнегель представляет собой высокодисперсный порошок, основным компонентом которого является аморфный диоксид кремния (содержание достигает 90–98 масс. %) [62].

Коллективом ученых Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Егорьевского технологического института (филиала) МГТУ «Станкин», предложено использовать кремнегель совместно с фосфогипсом при получении волластонита [1, 39, 50, 62–64, 82, 83].

Следует отметить, что значительное количество разработок по использованию отходов фтористого алюминия в процессе синтеза гидросиликатов кальция и волластонита принадлежит ученым из Каунасского политехнического института (Литва), активно проводившим исследования в 1970–1980-х гг. [84–90]. Несмотря на то, что работы [85–90] посвящены получению гидросиликатов кальция различного состава и структуры, они представляют интерес и при получении волластонита. Исследователи считают, что наличие в отходах производства фтористого алюминия и, соответственно, в реакционной смеси фтористых соединений, способствует снижению температуры и интенсификации процесса получения гидросиликатов кальция.

В работе [84] при получении волластонита используют отходы производства фтористого алюминия Кедайняйского химического комбината (Литва) с содержанием SiO_2 87,5 масс. %, фтористых соединений (в пересчете на фторид алюминия) 4,8 масс. %, и оксид кальция квалификации «ч.д.а.». Исходные компоненты готовят в молярном соотношении $\text{Ca}/\text{Si} = 0,8\text{--}1,0$, перемешивают в сухом состоянии, добавляют воду при соотношении в интервале вода/твердая фаза=1,7–2,0, перемешивают и обжигают при температуре 950 °С в течение 30 мин. Выход β -волластонита по указанному способу достигает 99 %.

Поскольку в отходах производства фтористого алюминия содержатся соответствующие примеси, которые могут влиять на образование гидросиликатов кальция, волластонита, а также определять ряд их физико-химических свойств, в работе [91] проведено исследование по влиянию алюминия и фторид-ионов на механизм образования волластонита в ходе двухстадийного синтеза. Одна из реакционных смесей была приготовлена с использованием силикагеля, являющегося отходом производства AlF_3 на химическом заводе ОАО «Лифоса», имеющего состав, масс. %: SiO_2 – 85,41, Al – 5,37, F – 8,76. Смесь силикагеля и оксида кальция с молярным соотношением $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{F})=1$ гомогенизировали, смешивали с дистиллированной водой и подвергали гидротермальной обработке в автоклаве при 200 °С в течение 4–48 ч. Волластонит получали обжигом осадков при 900–1100 °С в течение 1 ч. Было установлено, что химический состав исходной смеси и условия прокаливания оказывают решающее влияние на фазовый состав продуктов гидротермального синтеза. После прокаливания продукта гидротермального синтеза при 900 °С, помимо фазы волластонита, в осадке присутствовали другие соединения – куспидин $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ и фтормайенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$. При более высоких температурах прокаливания (1000 и 1100 °С) фтормайенит вступал в реакцию с другими соединениями, в результате чего был обнаружен геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). При этом в смеси чистого аморфного кремнезема и оксида кальция образовалась только одна кристаллическая фаза – волластонит.

Учеными из Венгрии проведены исследования по твердофазному синтезу β -волластонита (соотношение CaO/SiO_2 1,0, температура 850–1300 °С) с использованием природного известняка и различных форм кремнезема, в том числе

аморфного SiO_2 , образующегося в больших количествах при производстве ферросилиция (SiO_2 -smoke, содержание SiO_2 до 90 масс. %). Отмечено, что твердофазный синтез волластонита с использованием данного отхода является перспективным, в отличие от применения кварца, поскольку протекает без образования промежуточных продуктов реакции ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_2AS) [92].

В работах [93, 94] в качестве кремнийсодержащего компонента используют микрокремнезем – отход производства кристаллического кремния и ферросилиция Новокузнецкого завода ферросплавов. Выход волластонита по предложенной технологии достигает 96 %. При этом в работе [57], где исследован процесс твердофазного синтеза волластонита на основе природного кремнеземного сырья (диатомит, опока, маршаллит) и микрокремнезема Новокузнецкого завода ферросплавов в интервале 1000–1200 °С, установлено, что наиболее полный синтез происходит при использовании микрокремнезема, независимо от природы кальцийсодержащего компонента. С использованием микрокремнезема путем твердофазного синтеза волластонита получена волластонитовая керамика, химически стойкая к расплавленному алюминию, превышающая требования к керамике в литейном оборудовании в 3–3,5 раза [95].

Авторами [96] для получения волластонита предложено использовать отходы производства оксихлорида циркония. В данной работе волластонит был получен из отработанного каустического раствора и цирконийсодержащего кремниевого шлака при низкой температуре. Были найдены оптимальные условия для обескремнивания: мольное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 1,0, температура реакции 90 °С, время обескремнивания 60 мин. Волластонит впоследствии был получен путем прокаливании полученного гидрата силиката кальция при 1000 °С в течение 1 ч. Разработанный процесс позволил получить волластонит и щелочной раствор с низким содержанием силикатов, что соответствует стандарту продукта промышленного качества.

Активно развиваются исследования по получению волластонитовой стеклокерамики [97, 98]. В работе [97] для получения керамики на основе волластонита использованы отходы содового известково-кремнеземистого стекла (содержание, масс. %: CaO – 27,0; SiO_2 – 58,0; Na_2O – 12,0), а в работе [98] – два вида кремнийсодержащих отходов: стекольные отходы (содово-известково-кремнеземистый стеклобой) и летучая зола с ТЭЦ. Предложена рецептура волластонитовой стеклокерамики, получаемой методом спекания в интервале температур 950–1100 °С.

Стеклобой активно используется в процессах синтеза волластонита. В работе [99] изучены процессы формирования твердых растворов на основе волластонита путем кристаллизации стекол, расплавов и при спекании шихт. В качестве сырья для синтеза волластонита использован бой тарного стекла (содержание SiO_2 – 68 %), которым частично заменяли кварцит. Шихты плавил в электропечах; для получения стекол расплавы отливали на металл, отжигали, затем стекла кристаллизовали в диапазоне температур 900–1100 °С. Показана возможность получения твердых растворов на основе волластонита с пониженными температурами плавления и спекания по сравнению с чистым CaSiO_3 . За счет стеклобоя в исходную шихту входил Na_2O (1–8,5 %), от содержания которого установлена зависимость температуры плавления и спекания, а также форма кристаллов волластонита. При повышении количества стеклобоя температура

плавления снижается с 1450 до 1250 °С, а температура спекания – с 1380 до 1150 °С. Тонковолокнистые и игольчатые кристаллы волластонита образуются преимущественно в процессе кристаллизации расплавов, либо стекол, что следует учитывать при выборе областей применения волластонита.

В работе [100] исследована возможность получения керамической волластонитсодержащей матрицы, пористого наполнителя и композиционных материалов на основе микрокремнезема, который представлял собой технологическую пробу кремнеземсодержащего продукта кислотной переработки нефелина (содержание SiO_2 – 93,1 масс. %) с опытной установки «Глинозем» (ОАО «Апатит»). В качестве кальцийсодержащего компонента для получения волластонита использовались карбонаты Ковдорского массива (содержание CaO – 50,9 масс. %), а с целью удешевления конечного продукта – хвосты обогащения апатито-магнетитовых руд рудника «Железный» (г. Ковдор) (содержание CaO – 20,7; SiO_2 – 17,1 масс. %). Смесь тщательно гомогенизировали, смачивали и формовали прессованием при удельном давлении 20 МПа. В качестве временной связки для придания прочности сырцу использовали сульфитно-спиртовую барду. После сушки при 100 °С образцы обжигали при температурах 900–1150 °С с изотермической выдержкой 1 ч. Максимальная прочность при сжатии (основной показатель для строительной керамики) наблюдалась для образцов после обжига в диапазоне температур 1100–1150 °С. По полученным характеристикам материал соответствует требованиям ГОСТ 530-2007 и ГОСТ 13996-93. Морозостойкость материала, обожженного при температуре 1150 °С, соответствует марке F50. Рентгенографические исследования материалов, обожженных при температуре 1100–1150 °С, выявили наличие волластонита, псевдоволластонита и кристобалита.

В работе [101] рассмотрены особенности получения легких заполнителей, в том числе на основе волластонита, сразу из двух видов кремнийсодержащих отходов – угольной золы (SiO_2 – 65,09 %) и стеклобоя (отработанное оконное стекло, SiO_2 – 81,09 %). В качестве кальцийсодержащих компонентов использовали карбонат, сульфат и хлорид кальция. Смесь состояла из 65 % угольной золы, 25 % отходов стекла, 10 % соли кальция. Обжиг проводили в интервале температур 1050–1175 °С в течение 10 мин. Фаза волластонита присутствует во всех продуктах обжига наряду с другими фазами (кристобалитом SiO_2 , диопсидом MgCaSiO_4).

В Институте химии ДВО РАН при проведении исследований по комплексной переработке фторсодержащих отходов Ярославского горно-обогатительного комбината (Приморский край) (с содержанием основных компонентов, масс. %: CaF_2 – 29,6; CaCO_3 – 10,3; SiO_2 – 24,8) сернокислотным способом в качестве побочного продукта на стадии гидролиза гексафторсиликата аммония водным раствором аммиака был получен аморфный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (с суммарным содержанием примесей 0,05 масс. %, без учета воды и фтора). Полученный высокодисперсный диоксид кремния использовали для синтеза волластонита. Путем взаимодействия окиси кальция и диоксида кремния в присутствии гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 5 ч получали рентгеноаморфный гидросиликат кальция, который обжигали при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Рентгенограмма образца после обжига содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к волластониту моноклинной модификации. Содержание свободного

CaO в волластоните, определенное газообъемным методом по содержанию CaCO₃ в исследуемых образцах, составило 1,6 масс. % [102, 103].

Отдельную большую группу кремнийсодержащих отходов, используемых для получения волластонита, представляют собой растительные отходы в виде шелухи и соломы риса, о чем свидетельствует ряд многочисленных исследований. При этом кремнезем, полученный из данных растительных отходов, часто используется совместно с другими отходами (табл. 3.2).

В работе [104] использовали золу рисовой шелухи с содержанием SiO₂ 98,5 % и известняка. Синтез проводили в гидротермальных условиях (давление водяного пара 30–80 бар, время – 1 ч) и твердофазным способом (мольное соотношение CaO:SiO₂ – 1:0, температура – 1200–1300 °С, в присутствии минерализатора, близкого по составу к стеклу). После гидротермальной обработки промежуточные соединения (ксонотлит и тоберморит) обжигали в течение 3 ч при 950 °С для получения волластонита. При твердофазном синтезе формировались фазы β-волластонита (1200 °С) и α-волластонита (1300 °С).

Авторами [105] предложен способ утилизации рисовой соломы с получением синтетического β-волластонита. Компоненты реакционной смеси (кristобалит, полученный из рисовой соломы, и предварительно прокаленный при 1100 °С известняк) подвергают автоклавной обработке в течение 8 ч при температуре 135 °С. Затем продукт реакции обжигают в течение 3 ч при температуре 950 °С. Полученный β-волластонит имеет средний размер частиц 38,2 мкм и плотность 3,1 г/см³.

Интересен способ получения волластонита, допированного медью (путем контактирования навески волластонита с 0,01 М CuSO₄ в течение 24 ч), в процессе золь-гель синтеза с использованием метасиликата натрия, полученного из золы рисовой соломы. Исследован антибактериальный потенциал материала против грамположительных и грамотрицательных штаммов бактерий. Полученный материал рекомендован как экономически эффективный ценный имплантационный материал для применения в инженерии костной ткани [106].

В работе [107] волластонит получали при активном перемешивании раствора, содержащего силикат натрия, и раствора хлорида кальция (мольное соотношение Ca:Si=1:(1,0–2,0)). Полученный осадок, содержащий гидросиликат кальция и гидратированный кремнезем, промывали, высушивали и прокаливали при температуре 900–1000 °С в течение 1,0–1,5 ч, с последующим получением волластонита. В качестве раствора, содержащего силикат натрия, использован щелочной экстракт, получаемый обработкой рисовой соломы 1М раствором NaOH при 80–90 °С в течение 60–80 мин, с последующим отделением непрореагировавшего твердого волокнистого остатка соломы, который может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов. Волластонит, полученный из щелочного экстракта рисовой соломы предлагаемым способом, обладает белизной не менее 88 %, обеспечивающей его потенциальное применение в производстве пигментов для лаков, красок и других видов покрытий.

3.3. Отходы, содержащие кальций и кремний

Содержание в отходах и кальций и кремнийсодержащих компонентов в оптимальном стехиометрическом соотношении для получения волластонита делает эту группу отходов наиболее перспективной, поскольку требует меньшего количества

второго компонента или полностью исключает дошихтовку какого-либо компонента из другого источника и, соответственно, расходы на его приобретение и транспортировку. Примерами таких отходов служат белитовый (нефелиновый) шлак, электротермофосфорный шлак, шлаки металлургического производства и борогипс.

Как показал анализ существующей научной литературы и патентов, при синтезе волластонита активно используют белитовый (нефелиновый) шлак, образующийся при производстве глинозема из нефелиновой руды ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), при спекании которой с известняком образуется алюминат натрия, который затем выщелачивают, и ортосиликат (белит) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, составляющий основу шлама (содержание 55–85 масс. %), который после промывки направляют в отвалы. На тонну продукции выход шламов составляет 3–9 т, а в уже накопленных отвалах шламы находятся в огромных количествах (по некоторым данным, более 120 млн т), и ежегодно их запас пополняется [108, 109].

В 1970–1980 гг. активно проводились работы по использованию нефелинового шлама с целью получения гидросиликатов кальция и волластонита. Так, в докладе В.И. Корнеева (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета) на Всесоюзном семинаре «Гидросиликаты кальция и их применение» в 1980 г. [110] сообщается о разработке совместно с Ачинским глиноземным комбинатом и апробировании в опытно-промышленных и промышленных условиях технологической схемы производства гидросиликатов кальция путем гидратации нефелинового шлама в гидротермальных условиях. Реализованная технологическая схема включала двухстадийный размол нефелинового шлама, гидратацию при нормальном давлении, приготовление суспензии с заданным соотношением Ж:Т, последующую гидротермальную обработку, промывку и сушку готового продукта. Были выпущены опытные партии гидросиликатов кальция, изучены их физико-химические свойства и показана возможность применения в качестве наполнителя в составе резиновых смесей. Были проведены и технико-экономические расчеты, показывающие высокую экономическую эффективность производства гидросиликатов кальция, при обжиге которых можно получать и волластонит.

В работе [111] показана возможность получения волластонита из нефелинового шлама ОАО «Ачинский глиноземный комбинат». Для синтеза волластонита использовали как непосредственно нефелиновый шлак, так и композиции на основе нефелинового шлама с добавками известняка и микрокремнезема. Исходные компоненты смешивали с добавлением 10% связки метилцеллюлозы и брикетировали прессованием под давлением 40 МПа. После твердения сформованных образцов осуществляли их обжиг при температуре 800, 900 и 1000 °С в течение 1 ч, при медленном остывании печи. В результате проведенных исследований установлено, что волластонит образуется при обжиге всех исследуемых композиций (нефелиновый шлак (100 масс. %); нефелиновый шлак (40 масс. %) + известь (40 масс. %) + микрокремнезем (20 масс. %); нефелиновый шлак (66,6 масс. %) + микрокремнезем (33,4 масс. %)). Однако наиболее полно синтез волластонита осуществляется в композиции, состоящей из микрокремнезема и нефелинового шлама, в интервале температур 800–1000 °С.

Примеры некоторых разработок по использованию данного вида техногенных отходов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Составы на основе белитового (нефелинового) шлама и режимы их обработки при получении волластонита

№ п/п	Исходные компоненты и состав шихты (масс. %)	Стадии процесса	Цель предлагаемой технологии	Литературный источник
1	Белитовый шлак – 23–32; кремнеземсодержащий компонент (трепел, опока, диатомит, молотый кварцевый песок и т.д.) – 4–8; глина – 60–73	Гидротермальная обработка смеси белитового шлама и кремнеземсодержащего компонента при 90–100°C (3–4 ч); – введение глинистой массы; – обжиг при 800–850 °С (3–4 ч).	Снижение температуры обжига шихты; полный переход ортосиликата в волластонит; – сохранение качества получаемых стеновых керамических изделий на основе волластонита	[112]
2	Белитовый шлак – 77; кварцевый песок – 23	Смешение исходных компонентов: – пропаривание смеси при 90–100 °С (6–12 ч); – обжиг при 840–960 °С (1–2 ч)	Упрощение процесса получения синтетического волластонита за счет снижения температуры обжига	[113]
3	Белитовый шлак – 65–75; трепел – 24,5–33,5; гидрат метасиликата натрия – 0,5–1,5.	Низкотемпературная гидротермальная обработка шихты: – обжиг шихты при 800–830 °С (1–2 ч)	Снижение температуры синтеза волластонита; – получение волластонита с выходом 57–84 %	[114]
4	Белитовый шлак – 55–65; кварцевый песок – 35–45	Смешение исходных компонентов; – плавление шихты при 1380–1400 °С (1–1,5 ч); – кристаллизация расплава при 1150–1200 °С (5–30 мин)	Интенсификация процесса за счет сокращения времени осуществления процесса; – увеличение выхода β-волластонита до 100%.	[55]
5	Белитовый шлак – 29–32; суглинок – 59–61; сода – 9–10	Смешение исходных компонентов: – плавление шихты при 1380–1400 °С (1,5–2 ч); – кристаллизация расплава при 1000–1050 °С (20–60 мин)	Снижение энергозатрат; – получение β-волластонита с выходом 100 %	[115]
6	Белитовый шлак – 56; кварцевый песок – 23; жидкое стекло (М=3) – 21	Шлак подвергали предварительному обжигу при 900 °С в течение 1 ч; – совместный помол шлама и песка в течение 2 ч; – обжиг спрессованных образцов при 1050–1080 °С в течение 5–48 ч	Получен материал, содержащий 95 масс. % волластонита, 3 масс. % геленита и небольшое количество аморфной фазы. Материал рекомендован для изготовления огнеупорных элементов литейной оснастки в алюминиевой промышленности	[108]

Особую группу техногенного сырья, содержащего одновременно кальций и кремний в существенных количествах, представляют собой металлургические и электротермофосфорные шлаки, которые рассматриваются многими исследователями в процессе получения волластонита и различных материалов на его основе [116–122].

Электротермофосфорные шлаки – значительные по объему техногенные отходы, образующиеся при термическом способе получения фосфора путем нагревания в электропечах фосфатного минерального сырья (концентраты фосфоритов и апатитов) в смеси с кварцевыми соединениями. Выход электротермофосфорных шлаков составляет в среднем до 10–12 т на 1 т фосфора. Электротермофосфорные гранулированные шлаки по химическому составу должны удовлетворять следующим требованиям: содержание SiO_2 – не менее 38 масс. %, $\text{CaO}+\text{MgO}$ – не менее 43 масс. %, P_2O_5 – не более 2,5 масс. % [109]. Согласно [117], в России в отвалах накоплено порядка 130 млн т электротермофосфорных шлаков, а процент их использования составляет лишь 8 %.

В работе [118] приведены исследования термохимической обработки окатышей гидратированных фосфатных шлаков (содержание, масс. %: CaO – 45,5, SiO_2 – 45,7) в условиях газодинамики подвижного слоя и шахтной печи с газораспределительными решетками. Показано, что для образования моносилката кальция (α - CaSiO_3 , β - CaSiO_3) необходимо измельчение фосфатных шлаков до 80 % фракции – 0,063 мм, окомкование и обжиг при 1100–1150 °С в термолитических условиях.

Казахские ученые [119–121] исследовали процесс получения волластонита из закристаллизованного фосфорного шлака Джамбулского ПО «Химпром» траншейного охлаждения (содержание, масс. %: SiO_2 40–48; CaO 45–50). В качестве корректирующей добавки использовался белый природный кварцевый песок Фогелевского месторождения (SiO_2 – 94,2 масс. %). Установлена стабилизирующая роль кремнеземистого компонента на образование низкотемпературной модификации волластонита, что может быть использовано для управления процессами кристаллизации последнего при синтезе из шихт на основе электротермических шлаков фосфорного производства. Определена область оптимальных составов шлаковых шихт, в которых при соотношениях $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,9\div0,75$ обеспечивается наибольшее образование β -волластонита. Термическая обработка гранулированной шихты при 1000–1150 °С обеспечивает преимущественный синтез в продукте термообработки микроигльчатого волластонита с длиной иголок 5–20 мкм. Для повышения белизны волластонита в качестве отбеливающей добавки использовали оксид цинка в количестве, соответствующем стехиометрическому от содержания серы в шлаке. Выход волластонита в продукте термообработки достигает не менее 86–90 %, коэффициент белизны 91–94 (по стеклу МС-14), что отвечает требованиям технических условий на волластонитовый концентрат.

Шлаки металлургического производства, в том числе ваграночные шлаки, вследствие содержания в них преимущественно CaO , SiO_2 и Al_2O_3 , также представляют интерес для получения волластонитсодержащих материалов (пористого волластонита, строительной керамики и т.д.) [122–124].

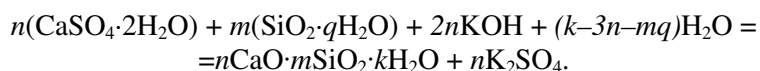
Нельзя не упомянуть о таком виде многотоннажных отходов, содержащих до 70 % $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и до 30 % $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, как отходы производства борной кислоты

(борогипс). Данные отходы накоплены на предприятии ООО «Горно-химическая компания БОР» (г. Дальнегорск) и Комсомольском сернокислотном заводе в количестве несколько десятков миллионов тонн.

В 1980-х гг. Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета была предложена технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [125]. Предлагаемый способ включает термообработку борогипса путем прямого электронагрева при 1250–1300 °С в течение 25–30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3–5 град/мин и улавливание диоксида серы.

Авторами данной главы проведен значительный объем исследований, связанных с получением из борогипса силикатов кальция (в том числе волластонита) и калийных удобрений [38, 126]. Следует отметить, что борогипс является уникальным техногенным сырьем для получения гидросиликатов кальция и волластонита, поскольку соотношение химических компонентов в борогипсе в пересчете на молярное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2 \sim 1:1$.

Процесс получения гидросиликатов кальция из борогипса в присутствии щелочного агента (гидроксида калия) описывается суммарным уравнением:



При термическом обезвоживании полученных гидросиликатов кальция происходит кристаллизация волластонита в интервале температур 700–830 °С.

Исследованы кинетические закономерности ультразвукового, микроволнового и автоклавного синтеза волластонита из борогипса [127–129].

Продолжением работ стало исследование возможности применения волластонита из борогипса в получении композиционных полимерных и керамических материалов, мелкозернистого бетона с целью улучшения их функциональных свойств [25–30].

Институтом химии ДВО РАН совместно с Дальневосточным федеральным университетом проведены работы и показана возможность использования добавки на основе волластонита, полученного из борогипса, при производстве бетона [130–133]. Результаты показали, что добавка материала на основе волластонита, полученного при автоклавном синтезе из борогипса, способствует увеличению прочности, уменьшению величины водопоглощения и повышению морозостойкости мелкозернистого бетона.

Авторами проведены исследования по модифицированию полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) волластонитом с получением высокопрочных и износостойких материалов. Показано, что волластонит, полученный методом гидротермального синтеза из отходов производства борной кислоты, является перспективным армирующим наполнителем полимерной матрицы, введение которого способствует повышению прочности при растяжении на 27%, твердости на 33% и относительного удлинения на 18% по сравнению с исходным СВМПЭ. Установлены закономерности структурообразования в ПКМ, наполненных волластонитом. Выявлено, что волластонит, являясь дополнительным центром кристаллизации ПКМ, приводит к изменению надмолекулярной структуры СВМПЭ от ламеллярной до сферолитной при малом содержании. Показано, что введение волластонита в СВМПЭ приводит к увеличе-

нию износостойкости получаемого ПКМ в 3 раза, при этом значение коэффициента трения ПКМ остается на уровне ненаполненного СВМПЭ [134].

Методом искрового плазменного спекания (ИПС) получены керамические волластонитсодержащие матрицы с использованием борогипса. Фазовый состав консолидированных матриц на основе продукта щелочной обработки борогипса характеризуется наличием фаз $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, волластонита CaSiO_3 и кварца SiO_2 . Проведена оценка гидролитической устойчивости полученных образцов, которая является основным показателем их эффективности для иммобилизации радионуклида кобальта. Установлено, что наиболее низкая скорость выщелачивания кобальта наблюдается у образцов, полученных при 1000°C . Этот показатель достигает $2,03 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов. Параметры таких «техногенных матриц» не уступают параметрам, полученным для аналогов из модельных систем [135, 136].

На целесообразности промышленного освоения техногенного сырья, в том числе борогипса, неоднократно сделан акцент в докладах и резолюциях конференций, посвященных проблемам социально-экономического развития моногородов [137, 138]. Поэтому развитие подобных технологий приводит к синергетическому эффекту, то есть помимо научной значимости и экологической составляющей, имеет и ряд экономически благоприятных последствий, широко обсуждаемых в рамках проблематики социально-экономических проблем моногородов: модернизация существующих на территории регионов РФ производств, увеличение числа рабочих мест в моногородах, снижение социальной напряженности.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективы использования техногенного сырья, содержащего кремний и кальций, в мольных соотношениях, близких по составу к составу моносилката кальция, с получением волластонита и материалов на его основе с улучшенными функциональными характеристиками.

3.4. Использование двух и более типов отходов для получения волластонита

С точки зрения экологического фактора, ресурс- и энергосбережения, вовлечение сразу нескольких типов техногенного сырья является наиболее перспективной группой, стоящей обособленно от трех вышерассмотренных групп. Данная группа методов включает расплавные, твердофазные, гидротермальные и гидрохимические способы обработки исходной сырьевой шихты, включающей в различных сочетаниях несколько типов техногенных отходов.

Примером реализации такой технологии в РФ является создание в Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» на базе научно-учебного производственного центра «Композиционные материалы» в 2001 г. технологического участка по производству синтетического мелкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля. В результате совместной работы с ООО «ВЭКОС» (г. Воскресенск Московской области) создан макет промышленного производственного модуля для получения волластонита низкотемпературным безавтоклавным гидрохимическим методом на основе переработки конденсированных отходов АО «Воскресенские минеральные удобрения» – фосфогипса и кремнегеля [82, 83].

Таблица 3.2

Составы на основе нескольких типов отходов и режимы их обработки при получении волластонита

Исходные компоненты (отходы)	Условия синтеза	Характеристика целевого продукта	Литературный источник
Отходы производства мрамора (содержание CaO 53,5 масс. %) и кремнийсодержащий отход в виде микрокремнезема (содержание SiO ₂ 90,82 масс. %)	Были изучены различные соотношения CaO:SiO ₂ : 1:1, 1:1,125, 1:1,166 и 1:1,25. Исходные сырьевые смеси обжигали в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 1000–1400 °С.	Соотношение CaO:SiO ₂ = 1:1,125 дает волластонит в качестве единственной фазы.	[137]
Отходы керамической промышленности (шамот) (содержание SiO ₂ 59,77 масс. %); зола от сжигания древесных отходов (содержание SiO ₂ 52,53 масс. %); отходы производства мрамора (содержание CaO 55,3 масс. %); раковины мидии после прокаливании при 1100 °С (содержание CaO 87,21 масс. %)	Готовили сырьевые смеси в соотношении CaO:SiO ₂ : 1:1: – золы от сжигания древесных отходов и отходов производства мрамора; – шамота и раковины мидии; – зола и оксид кальция (реактив). Затем обжигали в муфельной печи в течение 24 ч при температуре 1100 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.	Во всех трех реакционных смесях наблюдалось формирование волластонита (CaSiO ₃), геленита (Ca ₂ Al(AlSi)O ₇) и ларнита (Ca ₂ SiO ₄). Полученные материалы рекомендованы в качестве низкотемпературных изоляционных строительных материалов.	[79]
Скорлупа птичьих яиц (содержание CaO 52,51 масс. %); прокаленная скорлупа птичьих яиц при 1000 °С в течение 3 ч (содержание CaO 90,61 масс. %); шамот (содержание SiO ₂ 46,52 масс. %)	Реакционные смеси с мольным соотношением CaO:SiO ₂ , равным 1:1, после гомогенизации подвергали обжигу при температуре 1100 °С в течение 24 ч.	Для всех составов характерно формирование кристаллических фаз волластонита (CaSiO ₃), ларнита (Ca ₂ SiO ₄) и ранкнитита (Ca ₂ SiO ₇), с преобладанием волластонита. Полученные материалы рекомендованы к использованию в качестве теплоизоляционных материалов.	[138]
Яичная скорлупа после обжига при 950 °С в течение 2 ч (содержание CaO 99 масс. %); термообработанная при 700 °С в течение 2 ч зола рисовой шелухи (содержание SiO ₂ 93 масс. %)	Смесь в соотношении CaO:SiO ₂ , равном 1:1, после мокрого шарового помола в водной среде и сушки, подвергалась обжигу при 1100 °С в течение 4 ч.	Получен волластонит моноклинной модификации со средним размером частиц 4,9 мкм. Содержание примесей не более 2 масс. %. Полученный волластонит как альтернатива полевоому шпату использован при получении керамической плитки.	[139]
Яичная скорлупа после обжига при 950 °С в течение 2 ч (содержание CaO 99 масс. %); термообработанная при 700 °С в течение 2 ч зола рисовой шелухи (содержание SiO ₂ 93 масс. %)	Смесь в соотношении CaO:SiO ₂ , равном 1:1, после шарового помола в водной среде и сушки подвергалась обжигу при четырех различных температурах, 1000, 1100, 1150 и 1200 °С, в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Агломераты прокаленных частиц подвергались сухому измельчению, порошок гранулировали с 3 масс. % поливинилового спирта в качестве связующего вещества и прессовали под одноосным гидравлическим прессом при давлении 200 МПа. Спрессованные пластины затем спекались при температурах прокаливании в течение 4 ч.	При 1000 °С формируется β-волластонит, небольшое количество ларнита (Ca ₂ SiO ₄) и непрореагировавший кристобалит (SiO ₂); при 1100 °С формируется только β-волластонит; фазовый состав продукта после прокаливании при 1150 и 1200 °С характеризуется в основном α-волластонитом и незначительной частью неконвертированного β-волластонита. Исследованы диэлектрические свойства волластонита, в результате полученный материал рекомендован для производства электротехнического фарфора.	[140]

Продолжение табл. 3.2

Исходные компоненты (отходы)	Условия синтеза	Характеристика целевого продукта	Литературный источник
Отходы производства борной кислоты (содержание CaO 36,7 масс. %); стеклобой (содержание SiO ₂ 72,38 масс. %)	Сырьевая смесь для синтеза волластонита была приготовлена путем смешивания отходов борного производства в количестве 30 масс. %, стеклобоя в количестве 60 масс. %, и глины в количестве 10 масс. %. Приготовленную смесь перемешивали, формовали под нагрузкой 15 МПа и обжигали при температурах 1050, 1100 и 1150 °С в течение 1 ч.	Получен волластонит моноклинной модификации. Наименьшее водопоглощение и наибольшие прочностные свойства получены для образцов, в результате обжига при 1150 °С.	[141]
Микрокремнезем (отход феррохромного производства, содержание SiO ₂ 84,9 масс. %) и отходы производства мрамора после прокаливания при 900 °С (содержание CaO 49,5 масс. %); отходы производства мрамора (содержание CaO 56,7 масс. %), диатомит (содержание SiO ₂ 73,7 масс. %) с добавкой Na-полевого шпата в количестве 0–20 масс. %.	После прессования сырьевые смеси обжигали при температуре 1100 °С в течение 2 ч.	Получены образцы волластонита, с дальнейшим исследованием возможности применения в глазури.	[48]
Шамот (дефектный обожженный глиняный кирпич, содержание SiO ₂ 46,52 масс. %) и отходы производства мрамора (содержание CaO 52,41 масс. %)	Реакционную смесь с мольным соотношением CaO:SiO ₂ , равным 1:1, после гомогенизации подвергали обжигу при температурах 1000, 1050 и 1100 °С в течение 24 ч.	При всех температурах обжига как основная фаза идентифицирована фаза волластонита и незначительные количества ларнита (Ca ₂ SiO ₄) и ранкинита (Ca ₃ Si ₂ O ₇). Полученные материалы на основе волластонита предложено использовать в качестве теплоизоляционных материалов.	[142]

Продолжение табл. 3.2

Исходные компоненты (отходы)	Условия синтеза	Характеристика целевого продукта	Литературный источник
Цементная пыль – отход производства порландцемента (содержание CaO 44,24 масс. %) и стекольные отходы (натриево-известковое стекло).	К реакционной смеси цементной пыли (до 30 масс. %) и стекольных отходов (до 70 масс. %) добавляли 1–10 масс. % SiC (как вспенивающий агент). Смесь спрессовывали при давлении 50 МПа, в цилиндрические формы и спекали при 850–1000 °С в течение 1 ч.	Основной кристаллической фазой после термообработки при 850–1000 °С является волластонит. Получены стеклянные пенопласты на основе волластонита, которые могут использоваться для строительства, изоляции и других целей.	[143]
Гранитный шлам (содержание SiO ₂ 54,81 масс. %), раковины мидий (содержание CaO 98,01 масс. %) и стеклобой (содержание SiO ₂ 70,83 масс. %).	После измельчения, сушки и просеивания исходного сырья готовили смесь из 80 масс. % гранитного шлама, 10 масс. % раковин мидий и 10 масс. % стеклобоя. После прессования и сушки образцы обжигали при 800 °С в течение 30 мин и при 1100 °С в течение 30 мин.	Конечный продукт представлен совокупностью фаз волластонита, альбита, актинолита, анортита, гематита, магнетита, кварца и рутила. Высокие механические свойства образцов авторы объясняют присутствием частиц волластонита. Керамический материал характеризуется высокой твердостью и вязкостью разрушения, а также высокой степенью стеклования.	[144]
Флоат-стекло от сноса зданий (содержание SiO ₂ 71,2 масс. %) и морские раковины (содержание CaO до 55 масс. %)	Термообработанный порошок морской раковины (CaO) смешивали с порошкообразным стеклом в соотношениях «стекло и (CaO)» = 70:30, 75:25 и 80:20. После прессовки гранулы спекали при температурах 1000, 1100 и 1200 °С в течение 1 ч.	Синтетический волластонит и псевдо-волластонит были успешно получены при температурах 1100 °С и 1200 °С. Оптимальное соотношение для размера частиц 64 мкм составило 75 % стекла и 25 % CaO.	[145]

Исходные компоненты (отходы)	Условия синтеза	Характеристика целевого продукта	Литературный источник
Яичная скорлупа после обжига при 900 °С в течение 2 ч; рисовая шелуха, после обработки разбавленной соляной кислотой при 60 °С в течение 30 мин, промывки и сушки при 110 °С в течение 24 ч и последующего прокаливания при 600 °С в течение 4 ч для получения белой золы кремнезема	Из CaO был получен хлорид кальция, из золы рисовой шелухи – силикат натрия. Растворы перемешивали при молярном соотношении CaO:SiO ₂ = 1:1. Полученный осадок после сушки прокаливали при 600 °С в течение 2 ч. Далее определенным образом готовили керамические гранулы и обжигали при 850 °С в течение 2 ч.	Получен β-волластонит с потенциалом для использования в качестве биоактивного имплантата.	[146]
Карбидный шлак (содержание CaO 59,99 масс. %), кислотный остаток с опытной установки глиноземного производства (содержание SiO ₂ 55,74 масс. %)	Кислотный осадок подвергали предварительной обработке гидроксидом натрия (для удаления глинозема) при 95 °С в течение 2 ч. Карбидный шлак прокаливали при 700 °С (для удаления углерода) в течение 2 ч, затем гидратировали в дистиллированной воде в течение 2 ч (для получения суспензии Ca(OH) ₂). Смесь подвергали гидротермальной обработке: молярное соотношение CaO/SiO ₂ 0,8–1,2, температурный диапазон 200–260 °С, время реакции 12–60 ч.	Хорошо кристаллизованный 11 Å тоберморит Ca ₅ Si ₆ (O, OH) ₁₈ ·5H ₂ O, (PDF № 45-1480) формируется при более низкой температуре, например, 200 °С. При увеличении температуры интенсивность фазы 11 Å тоберморита постепенно исчезает, а интенсивность, связанная с фазой ксонотлита Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂ , (PDF № 23-0125), увеличивается. Найдены оптимальные условия формирования ксонотлита из отходов: гидротермальная обработка при 240 °С в течение 48 ч при соотношении Ca/Si = 1.0.	[147]
Отходы производства фосфорных удобрений (содержание CaO 39–41 масс. %), отходы производства фтористого алюминия (содержание SiO ₂ 80 масс. %) (или кварцевый песок)	Плавление смеси отходов (1250–1300 °С в течение 1 ч) в присутствии серы, углерода, сульфата цинка, фосфата кальция при соотношении CaO:SiO ₂ =0,9:1, C:SiO ₂ =0,1-0,14:1, S:SiO ₂ =0,1-0,2:1, P ₂ O ₅ :SiO ₂ =0,05-0,06:1, ZnO:SiO ₂ =0,02-0,04:1, резкое охлаждение расплава и термическая обработка гранул в окислительной среде при 830–920 °С в течение 80–90 мин.	Предложенный способ позволяет получить игольчатый волластонит с соотношением l/d >30. Выход волластонита достигает 97 %.	[50]

Исходные компоненты (отходы)	Условия синтеза	Характеристика целевого продукта	Литературный источник
Отходы производства белой сажи углекислотным способом (содержание SiO_2 ~90 масс. %), отход производства кальцинированной соды (масс. %: CaCO_3 > 47; Ca(OH)_2 – 11–19; CaCl_2 – 9–12; CaSO_4 – 6–9) и лепидолитовые отходы.	Из смеси отходов готовят пресс-порошок, формируют брикеты и обжигают при 1150 °С в течение 24 ч. Соотношение компонентов шихты, масс. %: отходы производства белой сажи углекислотным способом – 53–59, отход производства кальцинированной соды – 40–45, лепидолитовые отходы – 0,5–2,5.	Выход волластонита достигает 96%. Ортосиликат отсутствует.	[148]
Яичная скорлупа (содержание CaO 98,473 масс. %) и зола рисовой шелухи (содержание SiO_2 99,172 масс. %).	Из исходных компонентов готовили отдельные суспензии на основе дистиллированной воды, которые перемешивали в течение 2 ч, затем суспензии соединяли, перемешивали и подвергали обработке в автоклаве при 135 °С на 24 ч. Высушенные образцы спекались при различных температурах (700–950 °С) для оптимизации кристаллической структуры.	Получен β -волластонит.	[149]
Зола из печей сжигания медицинских отходов (содержание CaO 62,02 масс. %); содово-известковое переработанное стекло (содержание SiO_2 71,87 масс. %).	Стекловидные прекурсоры получали на основе смеси отходов путем замены золы на 45, 50 и 55 вес. % переработанного стекла для достижения массового соотношения SiO_2/CaO , близкого к 52:48. Полученные смеси подвергались совместному измельчению до размера зерен ≤ 90 мкм и обжигались при температуре 1300 °С в течение 1 ч. Полученные прекурсоры измельчали и подвергали рекристаллизации при температуре 950 °С.	Получена стеклокерамика с двумя основными кристаллическими фазами: доминирующая кристаллическая фаза – моноклинный волластонит (β - CaSiO_3) и геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).	[150]

В целом же для получения волластонита из двух и более типов техногенных отходов используют самые различные вариации отходов на основе кальция и кремния, например: отходы производства мрамора и микрокремнезем, шамот и раковины мидии, яичная скорлупа и зола рисовой шелухи, цементная пыль и стекольные отходы, отходы производства белой сажи и отходы производства кальцинированной соды. Таких разработок имеется достаточно большое количество, и данная группа способов по праву должна быть рассмотрена в формате отдельной главы. В рамках данной работы примеры синтеза волластонита с использованием нескольких типов различных отходов были приведены в табл. 3.2.

Таким образом, проведен литературный обзор по проблеме получения синтетического волластонита из техногенных отходов за последние 50 лет. В предлагаемом обзоре авторы попытались классифицировать методы получения волластонита с учетом рассмотрения аспекта возможности вовлечения техногенного сырья, с акцентом на методы, предлагаемые в России и странах бывшего СССР, за достаточно длительный период с 1970-х гг. по настоящее время. Из представленного обзора можно сделать вывод, что перечень техногенного сырья для синтеза волластонита расширяется, а разработка методов синтеза и возможные области его применения не утрачивают своей актуальности и в настоящее время.

При этом специфика использования исходного сырья в виде различных отходов в различных странах несколько отличается, что обусловлено наличием больших запасов минерального сырья в РФ и, соответственно, накапливаемых отходов. Например, для азиатских стран характерна большая доля вовлечения растительных отходов, а также отходов животного происхождения.

Среди рассматриваемых методов можно выделить как высокотемпературные, так и низкотемпературные способы. Предпочтение отдается низкотемпературным с энергетической и экономической точек зрения. При этом исследователями ведется поиск перспективных сырьевых источников, а также способов синтеза волластонита сразу из нескольких техногенных компонентов. На примере использования отходов производства борной кислоты показана определенная перспектива использования техногенного сырья, одновременно содержащего кальций и кремний в соответствующих молярных соотношениях, что обусловлено применяемой технологией переработки исходной датолитовой руды. Показано, что волластонит и материалы на его основе, получаемые из данного вида отходов, являются перспективными для использования в ряде отраслей промышленности и по свойствам не уступают аналогам.

Список источников

1. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева [и др.] // Химическая технология. 2004. № 9. С.4–11.
2. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих [и др.]. Москва: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
3. Saadaldin S.A., Rizkalla A.S. Synthesis and characterization of wollastonite glass-ceramics for dental implant applications // Dental materials. 2014. Vol.30. P. 364–371. DOI: 10.1016/j.dental.2013.12.007

4. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / E.K. Papynov, V.Yu. Mayorov, A.S. Portnyagin [et al.] // *Ceramics International*. 2015. Vol.41. P. 1171–1176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.045
5. Turkmen O., Kucuk A., Akpinar S. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. P. 5505–5512. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.126
6. *In-vitro* evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications / A.M.M. Amin, A.A.M. El-Amir, G. Karunakaran [et al.] // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 18684–18692. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.201
7. Fabrication of porous apatite-wollastonite glass ceramics using a two steps sintering process / Z. Tatli, O. Bretcanu, F. Çalışkan [et al.] // *Materials Today Communications*. 2022. Vol.30.103216. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103216
8. Абдрахимов В.З. Волластонит в керамических материалах // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006. № 7. С. 41–47.
9. The use of wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes / M.A. Wahab, I. A. Latif, M. Kohail [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 152. P. 304–309. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.005
10. Durability studies on concrete containing wollastonite / P. Kalla, A. Rana, Y.B. Chad [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 87. P. 726–734.
11. Yücel H.E., Özcan S. Strength characteristics and microstructural properties of cement mortars incorporating synthetic wollastonite produced with a new technique // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 223. P. 165–176. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.195
12. Recycled ceramic waste high strength concrete containing wollastonite particles and micro-silica: A comprehensive experimental study / S.A. Zareei, F. Ameri, P. Shoaiei [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 201. P. 11–32. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.161
13. Mandrawalia A.K., Gaur A. Compressive and sorptivity characteristic of concrete modified with wollastonite fibre and waste granite fines // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 42, Part 2. P. 1012–1016. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.005
14. Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review / Z. He, A. Shen, Z. Lyu [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 261. 119920. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119920
15. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints / S.M. Somtürk, İ.Y. Emek, S. Senler [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 93. P. 34–40. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.014
16. A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations / M. Bouatrous, F. Bouzerara, A.K. Bhakta [et al.] // *Ceramics International*. 2020. Vol.46, Iss. 8. Part B. P. 12618–12625. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.026
17. Stroganova V.F., Amel'chenko M.O. The Effect of the Mechanical Activation of Silicate Nature Fillers on the Properties of Styrene–Acrylic Polymer Coatings // *Polymer Science. Series D*. 2019. Vol. 12. № 3. P. 227–230. DOI: 10.1134/S1995421219030225
18. Dordane R., Doroodmand M.M. Novel method for scalable synthesis of wollastonite nanoparticle as nano-filler in composites for promotion of anti-corrosive property // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. 2579. DOI: 10.1038/s41598-021-81875-4
19. Superhydrophilic wollastonite-nanoTiO₂ composite photocatalyst prepared by a wet grinding method: The effects of carriers and their application in the self-cleaning coatings / R. Zhou, J. Wang, X. Wang [et al.] // *Ceramics International*. 2022. Vol.48. P. 13770–13779. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.259

20. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol.197. P. 266–271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033
21. Reflective properties and radiation resistance of components of thermal control coatings based on CaSiO_3 – PbSiO_3 / I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov [et al.] // *Materialia*. 2022. Vol. 24.101499. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101499
22. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review / J.X. Chan, J.F. Wong, A. Hassan [et al.] // *Polymer Composites*. 2020. Vol. 41. P. 395–429. DOI: 10.1002/pc.25403
23. UHMWPE/ CaSiO_3 Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, Yu.N. Kulchin [et al.] // *Polymers*. 2021. 13. 570. DOI: 10.3390/polym13040570
24. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers / J. Tong, Y. Ma, R.D. Arnell, L. Ren // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006. 37. P. 38–45. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.023
25. Solid-Lubricant, Polymer – Polymeric and Functionalized Fiber– and Powder Reinforced Composites of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene / S.V. Panin, V.O. Alexenko, D.G. Buslovich [et al.] // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. 115. 012010. DOI: 10.1088/1755-1315/115/1/012010
26. Kangal M.O., Bulut G., Guven O. Physicochemical Characterization of Natural Wollastonite and Calcite // *Minerals*. 2020. 10. 228. DOI: 10.3390/min10030228
27. Cambelová M., Juck A. Fibrogenic effect of wollastonite compared with asbestos dust and dusts containing quartz // *Occupational and environmental medicine*. 1994. Vol. 51. P. 343–346. DOI: 10.1136/oem.51.5.343
28. Daniel Maxim L., McConnell E.E. A Review of the Toxicology and Epidemiology of Wollastonite // *Inhalation Toxicology*. 2005. 17:9. P. 451–466. DOI: 10.1080/08958370591002030
29. Park S.-H. Types and Health Hazards of Fibrous Materials Used as Asbestos Substitutes // *Safety and Health at Work*. 2018. Vol.9. P. 360–364. DOI: 10.1016/j.shaw.2018.05.001
30. Обзор рынка волластонита (метасиликата кальция) в России, СНГ и мире // Исследовательская группа «Инфомайн». Москва, 2021. 133 с.
31. Гусев А.И. Минерально-сырьевая база волластонита Горного Алтая // *Успехи современного естествознания*. 2011. № 2. С. 11–16.
32. Плотникова Е.Н. Оценка освоения волластонитовых месторождений в геопространстве // *Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр. 10–20 апреля 2012 г., Новосибирск: Междунар. науч. конф. «Геопространство в социальном и экономическом дискурсе»: сб. материалов в 2 т. Т. 2. Новосибирск: СГГА, 2012. С. 144–148.*
33. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Перспективы создания производства синтетического волластонита в России // *Химическая технология*. 2007. Т. 8, № 5. С. 201–204.
34. Эйрих Ю.В. Экономическое обоснование целесообразности освоения месторождений волластонитовых руд: автореф. дис. ... канд. экон. наук / Московский государственный горный университет. Москва, 2007. 19 с.
35. Акатьева Л.В., Калинин В.А. Компьютерное моделирование процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов // *Химическая технология*. 2014. Т. 15, № 11. С. 691–697.
36. Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. Волластонит. Получение и применение // *Армянский химический журнал*. 1990. Т. 43. № 5. С. 296–315.

37. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. Томск: Томский гос. ун-т, 2002. 168 с.
38. Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C30B 7/10; C30B 29/34; C30B 29/62; B82Y 3/00; B82Y 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.]. № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
39. Пат. 2090501 Российская Федерация, МПК⁶ C 01 B 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, А.П. Нилов [и др.]. № 96100936/25; заявл. 17.01.96; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
40. А.с. 1465414 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / К.Г. Григорян, О.В. Григорян. № 4249692/31-26; заявл. 27.05.87; опубл. 15.03.1989, Бюл. № 10.
41. Пат. 2205792 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 33/24. Способ получения шихты для синтеза волластонита / Е.А. Никифоров, В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева [и др.]. № 2002103065/12; заявл. 08.02.02; опубл. 10.06.03, Бюл. № 16.
42. А.с. 480676 СССР, С 04 В 35/14. Шихта для синтеза волластонита / Е.Л. Рохваргер, М.К. Гальперина, Н.С. Лыхина. № 2001421/29-33; заявл. 04.03.74; опубл. 15.08.1975, Бюл. № 10.
43. А.с. 525645 СССР, С 04 В 35/14. Шихта для синтеза волластонита / З.А. Ливсон, М.И. Рыщенко, Л.М. Салтвская. – № 2051118/33; заявл. 09.08.74; опубл. 25.08.76, Бюл. № 31.
44. Синтез волластонита из природного диоксида кремния и техногенных отходов / С.Б. Ярусова, М.В. Черепанова, П.С. Гордиенко [и др.] // Экология и промышленность России. 2012. Февраль. С. 24–27.
45. А.с. 927783 СССР, С 04 В 35/14, C01B 33/24. Шихта для синтеза волластонита / В.Ф. Павлов, Е.Н. Веричев, В.С. Митрохин. № 2990691/2933; заявл. 09.07.80; опубл. 15.05.82, Бюл. № 18.
46. А.с. 528261 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / М.Г. Манвелян, Г.Г. Мартиросян. № 2022210/26; заявл. 13.05.74; опубл. 15.09.76, Бюл. № 34.
47. Pat. 3967974 U.S.A., C 01 B 33/24, C 09 C 1/28. Synthetic wollastonite and a process for its manufacture / W. Ohnemuller, A. Solf. – № 542796; заявл. 21.01.75; опубл. 06.07.76.
48. Kartal A., Akpınar S. Synthesis of wollastonite by using various raw materials // Key Engineering Materials. 2004. Vols. 264–268. P. 2469–2472.
49. Emrullohoğlu S.B., Emrullohoğlu C.B., Emrullohoğlu Ö. F. Syntetic wollastonite production from raw and tailing materials // Key Engineering Materials. 2004. Vol. 264–268. P. 2485–2488.
50. Пат. 2091304 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / Л.А. Башаева, И.А. Башаева, В.Д. Гладун [и др.]. – № 96101391/25; заявл. 23.01.9; опубл. 27.09.97, Бюл. № 26.
51. А.с. 885221 СССР, С 04 В 35/14, С 04 В 33/24. Шихта для синтеза волластонита / Ю.И. Бушмина, О.И. Свицерская, В.П. Леньшин [и др.]. № 2844804/29-33; заявл. 07.08.79; опубл. 30.11.81, Бюл. № 44.
52. А.с. 1357352 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / Г.О. Григорян, О.В. Григорян, А.Б. Мурадян, К.Г. Григорян. № 4039063/31-26; заявл. 15.02.86; опубл. 07.12.1987, Бюл. № 45.
53. Синтез волластонита из карбоната кальция и тридимита / Г.О. Григорян, К.Г. Григорян, А.Б. Мурадян [и др.] // Химический журнал Армении. 1996. Т. 49, № 1–3. С. 39–47.
54. А.с. 1028598 СССР, С 01 В 33/24. Шихта для синтеза волластонита / Ф.С. Перес, А.Б. Клигер. № 3306049/23-26; заявл. 16.04.81; опубл. 15.07.83, Бюл. № 26.

55. А.с. 1011514 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, А.Д. Строителев [и др.]. № 3349215/23-26; заявл. 16.10.81; опубл. 15.04.83, Бюл. № 14.
56. Гальперина М.К., Лыхина Н.С. Исследование оптимальных условий синтеза волластонита // *Стекло и керамика*. 1976. № 3. С. 21–24.
57. Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material / T.V. Vakalova, N.P. Karionova, V.M. Pogrebenkov [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2010. Vol. 51, № 4. P.295–301.
58. Синтез волластонита из карбонатсодержащей опоки Республики Литва / Г.О. Григорян, Г.А. Арутюнян, К.Г. Григорян [и др.]. // *Химическая технология*. 2009. № 5. С. 257–260.
59. Morais L.V., Fonseca A.T. Kinetics of isothermal solid state reaction of β -wollastonite synthesis from natural raw materials // *British Ceramic Transactions*. 1997. Vol. 96, № 2. P. 61–65.
60. Obeid M.M. Crystallization of synthetic wollastonite prepared from local raw materials // *International journal of materials and chemistry*. 2014. 4(4). P. 79–87. DOI: 10.5923/j.ijmc.20140404.01
61. Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, Y.C. Sharma [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Development*. 2017. Vol. 8, № 1. P. 1–5. DOI: 10.18178/ijesd.2017.8.1.910
62. Холькин А.И., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // *Химическая технология*. 2011. Т. 12, № 8. С. 449–464.
63. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. Москва: Изд-во «ИРИСБУК», 2011. 232 с.
64. Пат. 2213054 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция / В.Д. Гладун, А.И. Холькин, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева. – № 2002129936/12; заявл. 11.11.02; опубл. 27.09.03.
65. А.с. 827386 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / Г.О. Григорян, Е.М. Хечумян. № 2517256/23-26; заявл. 01.08.77; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.
66. Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш. Отходы производств и потребления – резерв строительных материалов: монография. Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2017. 477 с.
67. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization / S. Zemni, M. Hajji, M. Triki [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol.198. P. 874–881. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.099
68. Pat. RO 93046, C01B 33/24. Procedeu de obținere a silicatului de calciu sub formă de xonolit și wollastonit sintetic / D. Becherescu, I.Lazău, I.Menessy [et al.]. – № 119652, 30.11.87.
69. Иванов А.Н., Каримов О.Х., Исламутдинова А.А. Переработка отходов содового производства с применением СВЧ излучения // *Вестник молодого ученого УГНТУ*. 2015. № 1. С. 38–41.
70. А.с. 1126540 А СССР, С 01 В 33/24. Шихта для синтеза волластонита / И.Д. Зайцев, В.И. Жуковин, Г.А. Ткач [и др.]. № 3522674/23-26; заявл. 13.12.82; опубл. 30.11.84, Бюл. № 44.
71. Патент 2181105 Российская Федерация, МПК C01B 33/24. Синтетический волластонит и способ его получения / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин, Л.И. Кутянин [и др.]. – № 2000122812/12; заявл. 01.09.2000; опубл. 10.04.02.
72. А. с. 1671614 А1 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.Б. Клигер, Н.Т. Окопная, А.Ю. Когос [и др.]. № 4689659/33; заявл. 11.05.89; опубл. 23.08.91, Бюл. № 31.

73. Cement kiln dust – quartz derived wollastonite ceramics / E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed, A.A.M. El-Amir, H. El-Didamony // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2015. Vol. 123. [7]. P. 527–536. DOI: 10.2109/jcersj2.123.527
74. Calcium silicates synthesised from industrial residues with the ability for CO₂ sequestration / V. Morales-Flórez, A. Santos, A. López [et al.] // *Waste Management & Research*. 2014. P. 1–8. DOI: 10.1177/0734242X14542148
75. Anjaneyulu U., Sasikumar S. Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source // *Bulletin of Materials Science*. 2014. Vol. 37, № 2. P. 207–212.
76. Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells / S. Vichaphund, M. Kitiwan, D. Atong [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 2435–2440. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.026
77. An innovative CaSiO₃ dielectric material from eggshells by sol-gel process / N. Tangboriboon, T. Khongnakhon, S. Kittikul [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. Vol. 58. P. 33–41. DOI: 10.1007/s10971-010-2351-1
78. Chantaramee N., Kaewpoomee P., Puntharod R. Utilization of Expanded Perlite as a Source of Silica for Synthesizing Wollastonite by Solid State Reaction // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 690. P. 143–149. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.690.143
79. Felipe-Sesé M., Eliche-Quesada D., Corpas-Iglesias F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. P. 3019–3028. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.05.003
80. Гибридный микроволновой твердофазный синтез волластонита на основе природного возобновляемого сырья / О.О. Шичалин, А.Е. Тарабанова, Е.К. Папынов [и др.] // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 9. С. 1266–1273. DOI: 10.31857/S0044457X22090124
81. Palakurthy S., P A.A., K V.R. In vitro evaluation of silver doped wollastonite synthesized from natural waste for biomedical applications // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. P. 25044–25051. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.169
82. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита: дис. ... канд. хим. наук / Ин-т общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. – Москва, 2003. 233 с.
83. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: дис. ...доктора тех. наук / Ин-т общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. Москва, 2014. 328 с.
84. А.с. 865794 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.К. Гармуте, К.И. Саснаускас. – № 2871321/23-26; заявл. 22.01.80; опубл. 23.09.81, Бюл. № 35.
85. А.с. 597637 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения гидросиликатов кальция / К.И. Саснаускас, А.К. Гармуте, А.А. Развадаскас, М.Ф. Мартусевичус. № 2335516/23-26; заявл. 18.03.76; опубл. 15.03.78, Бюл. № 10.
86. А.с. 816960 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения ксонотлита / А.К. Гармуте. № 2682626/23-26; заявл. 10.11.78; опубл. 30.03.81, Бюл. № 12.
87. Гармуте А.К., Баландис А.А., Аугонис А.И. Получение легковесного силикатного материала на основе гидросиликатов кальция // Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение» (Каунас, 23–24 апреля 1980 г.). Каунас: КПИ, 1980. С.48–52.
88. А.с. 823282 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения гидросиликата кальция – гидрата γ -C₂S / А.К. Гармуте. № 2790080/23-26; заявл. 05.07.79; опубл. 23.04.81, Бюл. № 15.

89. А.с. 986853 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения гидросиликатного продукта / Г.Г. Мартиросян, К.И. Саснаускас, Ю.С. Саркизова [и др.]. № 3314676/23-26; заявл. 15.07.81; опубл. 07.01.83, Бюл. № 1.
90. А.с. 1265143 А1 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения технического гидросиликата кальция / А.К. Гармуте. № 3322254/23-26; заявл. 02.06.81; опубл. 23.10.86, Бюл. № 39.
91. Gineika A., Dambrauskas T., Baltakys K. Synthesis and characterisation of wollastonite with aluminium and fluoride ions // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 22900–22910. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.003
92. Kotsis I., Balogh A. Synthesis of Wollastonite // *Ceramics International*. 1989. Vol. 15. P. 79–85.
93. Патент 2380340 Российская Федерация, МПК С04В 33/24. Способ получения шихты для синтеза волластонита и ее состав / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, Н.П. Шляева. № 2008147453/03; заявл. 01.12.2008; опубл. 27.01.10.
94. Карионова Н.П. Пористые волластонитсодержащие керамические материалы на основе композиций высококремнеземистого сырья с природными и техногенными компонентами: автореф. дис. ... канд. тех. наук / ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Томск, 2013. 22 с.
95. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Karionova N.P. Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 16453–16462. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.060
96. The environmental sustainability of synthetic wollastonite using waste from zirconium oxychloride production / Y. Wang, J. Song, Q. Guo [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 172. P. 2576–2584. DOI: DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.11.153
97. Effect of sintering temperature on physical, structural and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste soda lime silica glasses / K.A. Almasri, Hj.A.A. Sidek, K.A. Matori [et al.] // *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 2242–2247. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.04.022
98. Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash / J. Lu, Z. Lu, C. Peng [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 148. P. 449–456. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.013
99. Лебедева Г.А., Инина И.С. Получение синтетического волластонита на основе горных пород и техногенного сырья // *Обогащение руд*. 2002. № 3. С. 33–36.
100. Суворова О.В., Мотина А.В., Манакова Н.К. Теплоизоляционные материалы на основе микрокремнезема // *Вестник МГТУ*. 2015. Т. 18, № 1. С. 149–155.
101. Effect of calcium compounds on lightweight aggregates prepared by firing a mixture of coal fly ash and waste glass / Y.-L. Wei, S.-H. Cheng, K.-T. Ou [et al.] // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 15573–15579. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.110
102. Переработка флюоритсодержащего минерального сырья и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината: монография / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, Г.Ф. Крысенко [и др.]. Москва: РИОР: ИНФРА-М, 2018. 115 с. DOI: 10.12737/1734-043.
103. Получение экологически безопасных материалов из минерального сырья / П.С. Гордиенко, В.А. Колзунов, С.Б. Ярусова [и др.] // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск (6). Ч. 2. С. 454–457.
104. Nizami M.S. Studies on the synthesis of wollastonite from rice husk ash and limestone. – Pakistan, Lahore: Institute of chemistry, University of the Punjab, 1993. 280 p.
105. Shamsudin R., Ismail H., Abdul Hamid M.A. The Suitability of Rice Straw Ash as a Precursor for Synthesizing β -Wollastonite // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 846. P. 216–222.

106. Antibacterial activity of agricultural waste derived wollastonite doped with copper for bone tissue engineering / S. Azeena, N. Subhadratha, N. Selvamurugan [et al.] // *Materials Science and Engineering*. 2017. С. 71. P. 1156–1165. DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.118
107. Пат. 2770075 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C09C 1/28; C09C 1/02; D21C 1/06. Способ получения волластонита из кремнийсодержащего растительного сырья / С.Б. Ярусова, А.Е. Панасенко, П.С. Гордиенко, Л.А. Земнухова. № 2021119107; заявл. 29.06.2021; опубл. 14.04.22, Бюл. № 11.
108. Синтез волластонита с использованием техногенного сырья / А.М. Погодаев, А.Ф. Шиманский, С.В. Мельников, А.М. Иванова // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2007. № 7. С. 44–46.
109. Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учеб. пособие. Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. 224 с.
110. Корнеев В.И. Синтез и применение гидросиликатов кальция из промышленных продуктов и отходов, содержащих высокоосновные силикаты кальция // Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение» (Каунас, 23–24 апреля 1980 г.). Каунас: КПИ, 1980. С.67–68.
111. Антипина С.А., Верещагин В.И., Егорова С.В. Синтез волластонита на основе нефелинового шлама // *Техника и технология силикатов*. 2010. № 4. С. 28–30.
112. А.с. 681018 СССР, С 04 В 33/02. Шихта для изготовления стеновых керамических изделий и способ ее приготовления / П.А. Иващенко, Н.А. Хренов, В.П. Варламов, А.И. Березин. № 2586191/29-33; заявл. 03.03.78; опубл. 25.08.79, Бюл. № 31.
113. А.с. 682449 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / П.А. Иващенко, Л.А. Кройчук, Н.А. Хренов, В.П. Варламов. – № 2583131/23-26; заявл. 27.02.78; опубл. 30.08.79, Бюл. № 32.
114. А.с. 694480 СССР, С 04 В 35/14; С 04 В 33/13. Шихта для синтеза волластонита / П.А. Иващенко, В.П. Варламов, Н.А. Хренов, А.И. Березин. № 2597027/29-33; заявл. 15.03.78; опубл. 30.10.79, Бюл. № 40.
115. А.с. 1331827 А1 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, Е.Я. Горюхин, В.В. Хахлов. № 4047702/31-26; заявл. 01.04.86; опубл. 23.08.87, Бюл. № 31.
116. Соколенко Л.М. Гидросиликаты кальция. Волластонит: современные аспекты синтеза и перспективная потребительская направленность продуктов: аналитический обзор. Черкассы: Б.и., 1999. 38 с.
117. Производство ЦНВ из техногенных отходов – эффективный путь решения экологических и сырьевых проблем / В.Г. Хозин, И.Р. Сибгатуллин, О.В. Хохряков [и др.] // *Строит. комплекс России. Наука. Образование. Практика: материалы междунар. науч.-практ. конф.*, 11–14 июля 2012 г. Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2012. С. 189–192.
118. Получение моносилката кальция в термолитических условиях из фосфатшлаков / Р.А. Казова, В.Д. Гладун, Х.Т. Сулейманов [и др.] // *Комплексное использование минерального сырья*. 1991. №7. С. 76–81.
119. Патент 21203 Республика Казахстан, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита // В.Ф. Вернер, Т.М. Худякова, В.И. Михайлова. – № 2008/0466.1; заявл. 21.04.2008; опубл. 15.05.09, Бюл. № 5.
120. Патент 27449 Республика Казахстан, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита // Р.И. Батькаев, Л.Р. Батькаева, Н.Р. Батькаева. № 2012/0509.1; заявл. 28.04.2012; опубл. 15.10.13, Бюл. № 10.
121. Вернер В.Ф., Бишимбаев В.К., Худякова Т.М. Физико-химические особенности кристаллизации в фосфорношлаковых шихтах при получении синтетического волластонита // *Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 68–72.

122. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства // *Строительные материалы*. 2002. № 4. С. 40–42.
123. Павлов В.Ф., Шефер А.А., Шабанов В.Ф. Особенности кристаллизации волластонита // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34, № 4. С. 610–615.
124. Керамические строительные материалы с использованием шлаковых отходов чугунолитейного производства / М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Г.В. Лисачук [и др.] // *Экология и промышленность*. 2018. № 2. С.67–73.
125. А.с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В.А. Ершов, Л.В. Юмашев, В.Л. Кузнецова [и др.]. № 4249093/31-33; заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. № 47.
126. Пат. 2601608 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ комплексной переработки борогипса / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.]. № 2015141651/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
127. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция / П.С. Гордиенко, В.В. Баграмян, С.Б. Ярусова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. Вып. 10. С. 1582–1586.
128. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением функциональных материалов с заданными свойствами // *Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: мат-лы Всероссийской науч.-практ. очно-заочн. конф. (г. Дальнегорск, 23–24 мая 2013 г.)*. Владивосток: Изд. дом Дальневост. фед. ун-та, 2013. С. 270–281.
129. The use of ultrasonic treatment in technological processes of complex processing of industrial waste: Energetic insights (Chapter 18) / Yarusova S.B., Gordienko P.S., Buravlev I.Yu. [et al.] // *Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry*. Editor(s): Oualid Hamdaoui, Kaouther Kerboua. Elsevier, 2022. P. 299–313. DOI: 10.1016/B978-0-323-91937-1.00008-6.
130. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением материалов для стройиндустрии / П.С. Гордиенко, А.В. Козин, С.Б. Ярусова [и др.] // *Архитектура и строительство Дальнего Востока: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск)*. 2014. № 12. Москва: Изд-во «Горная книга», 2014. С. 60–66.
131. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.] // *Перспективные материалы*. 2017. № 9. С. 40–48.
132. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.V. Kozin [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 347. 012041. DOI:10.1088/1757-899X/347/1/012041.
133. Переработка промышленных отходов с получением добавки для строительной отрасли / И.А. Балахнин, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // *Человек и биосфера: сб. тез. XVIII Международной молодежной экологической конференции (26–27 марта 2021, г. Владивосток)*. Владивосток: НОКЦ «Живая вода», 2021. DOI: 10.13140/RG.2.2.26823.83365
134. Модифицирование СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев [и др.] // *Полимерные материалы и технологии*. 2021. Т.7. № 1. С. 71–82. DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-71-82
135. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ⁶⁰Co immobilization / O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, A.I. Ivanets [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 912. 165233. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165233
136. Керамические матрицы на основе волластонита, полученные методом искрового плазменного спекания для иммобилизации кобальта-60 / О.О. Шичалин, С.Б. Ярусова,

Е.К. Папынов [и др.] // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина), 18–22 октября, 2021, Москва, Россия: сб. тезисов докладов. Москва: ИФХЭ РАН, 2021. С. 195–198.

137. Nour W.M.N., Mostafa A.A., Ibrahim D.M. Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite // *Ceramics International*. 2008. Vol. 34. P. 101–105. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.08.019

138. Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste / F.H.G. Leite, T.F. Almeida, R.T. Faria Jr [et al.] // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 4674–4679. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.146

139. Hossain SK S., Vikash Ranjan, Pyare R. Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 209. P. 315–325. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.128

140. Hossain SK S., Roy P.K. Study of physical and dielectric properties of bio-waste-derived synthetic wollastonite. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018. Vol. 6:3. P. 289–298. DOI: 10.1080/21870764.2018.1508549

141. Kurtuluş C., Kurtuluş R. Synthesis of Wollastonite from Boron Waste and Glass Scraps by Solid-State Reaction // *Journal of Characterization*. 2021. Vol 1, Iss. 1. P. 26–33. DOI: 10.29228/JCAR.3

142. Thermal study of calcium silicate material synthesized with solid wastes / T.F. Almeida, F.H.G. Leite, R.T. Faria Jr., J.N. F. Holanda // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 128. P. 1265–1272. DOI: 10.1007/s10973-017-6100-3

143. Francis A.A., Abdel Rahman M.K. Manufacturing of wollastonite-based glass from cement dust: Physical and mechanical properties // *Cogent Engineering*. 2016. Vol. 3. 1170750. DOI: 10.1080/23311916.2016.1170750

144. Ferrimagnetic wollastonite ceramics based on waste valorization / I. González-Triviño, M. Benítez-Guerrero, B. Moreno [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2018. Vol. 15. P. 1484–1489. DOI: 10.1111/ijac.13014

145. Heriyanto, Pahlevani F., Sahajwalla V. Synthesis of calcium silicate from selective thermal transformation of waste glass and waste shell // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 172. P. 3019–3027. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.11.109.

146. In vitro bioactivity and degradation behaviour of β -wollastonite derived from natural waste / S. Palakurthy, V.G.R. K., R.K. Samudrala, A. Azeem P. // *Materials Science & Engineering*. 2019. C 98. P. 109–117. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.101

147. Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag / J. Zou, C. Guo, Y. Jiang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 172. P. 121–128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.050

148. А.с. 1126540 А СССР, С 01 В 33/24. Шихта для синтеза волластонита / И.Д. Зайцев, В.И. Жуковин, Г.А. Ткач [и др.]. № 3522674/23-26; заявл. 13.12.82; опубл. 30.11.84, Бюл. № 44.

149. Facile Green Synthesis for the Formation of β -wollastonite from Agro-food-waste Materials / M.K. Raju, P. Srinath, R.K. Samudrala [et al.] // *Silicon*. 2022. DOI: 10.1007/s12633-022-01909-y

150. Synthetic wollastonitic glass ceramics derived from recycled glass and medical waste incinerator fly ash / S. Papamarkou, C. Sifaki, P.E. Tsakiridis [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. P. 5812–5819. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.006

Глава 4. МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ КЕРАМИКА СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАДИОНУКЛИДА СТРОНЦИЯ-90 И ПРОТОТИП РАДИОИЗОТОПНОЙ ПРОДУКЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.А. Белов, И.Ю. Буравлев,
А.Г. Козлов, Е.А. Гридасова, И.Г. Тананаев**

*Дальневосточный федеральный университет
Владивосток. Россия*

А.П. Завъялов

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
Новосибирск. Россия*

С.Б. Ярусова

*Владивостокский государственный университет
Владивосток. Россия*

В.И. Сергиенко

*Президиум Дальневосточного отделения РАН
Владивосток. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/070-091>

Аннотация. Перспектива развития атомной энергетики и современных радиационных технологий определяется их безопасностью, как на стадии генерации энергии радиоактивного распада, так и при обращении с радиоактивными отходами. В работе представлен способ синтеза минералоподобной керамики на основе SrTiO_3 со структурой перовскита, перспективной для иммобилизации высокоэнергетических радионуклидов стронция-90, с применением технологии реакционного искрового плазменного спекания (Р-ИПС). Проведено детальное исследование кинетики фазовых превращений во времени в зависимости от температуры разогрева компонентов реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) методом РФА с использованием синхротронного излучения в условиях *in situ* при ее разогреве, в том числе совместно с ТГА и РФА. Методами РЭМ и ЭДС изучены структура, состав, а также исследована динамика консолидации реакционной смеси в диапазоне температур 900–1300 °С. Определены температурные условия высокоскоростного формирования керамики SrTiO_3 с достижением плотности до 4,49 г/см³, микротвердостью по Виккерсу до 600 НВ, прочностью при сжатии до 279 МПа и скоростью выщелачивания стронция в пределах 10^{-5} г·см⁻²·сутки⁻¹, включая расчет коэффициента диффузии стронция из матрицы. Впервые проведено исследование и предложен оригинальный способ получения тестового образца изделия источника ионизирующего излучения открытого типа по технологии реакционного ИПС на основе SrTiO_3 кера-

мики в виде активной зоны, армированной каркасом из титанового сплава, полученной аддитивным производством. Результаты исследования новые и представляют перспективу для технологий кондиционирования радиоактивных отходов и производства радиоизотопных изделий.

Ключевые слова: керамические материалы, перовскиты, титанат стронция, стронций, радионуклиды, твердофазный синтез, реакционное спекание, искровое плазменное спекание, радиоактивные отходы, источники ионизирующего излучения.

Chapter 4. MINERAL-LIKE CERAMICS OF PEROVSKITE STRUCTURE FOR IMMOBILIZATION OF HIGH-ENERGY STRONTIUM-90 RADIONUCLIDE AND PROTOTYPE OF RADIOISOTOPE PRODUCTS BASED ON IT

E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.A. Belov, I.Yu. Buravlev, A.G. Kozlov, E.A. Gridasova, I.G. Tananaev

*Far Eastern Federal University
Vladivostok. Russia*

A.P. Zavyalov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences
Novosibirsk. Russia*

S.B. Yarusova

*Vladivostok State University
Vladivostok. Russia*

V.I. Sergienko

*Presidium of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
Vladivostok. Russia*

Abstract. The prospects for the development of nuclear energy and modern radiation technologies are determined by their safety, both at the stage of generating radioactive decay energy and when handling radioactive waste. The paper presents a method for the synthesis of mineral-like ceramics based on SrTiO_3 with a perovskite structure, promising for the immobilization of high-energy strontium-90 radionuclides, using the technology of reactive spark plasma sintering (SPS-RS). A detailed study of the kinetics of phase transformations in time depending on the heating temperature of the components of the reaction mixture (SrCO_3 and TiO_2) by the XRD method using synchrotron radiation under in situ conditions during its heating, including in conjunction with TGA and XRD. The structure, composition, and dynamics of consolidation of the reaction mixture in the temperature range of 900–1300 °C were studied using DEM and EDS methods. The temperature conditions of high-speed formation of SrTiO_3 ceramics with a density of up to 4.49 g/cm³, Vickers microhardness up to 600 HV, compressive strength up to 279 MPa and strontium leaching rate within 10⁻⁵·g·cm⁻²·day⁻¹, including calculation of the strontium diffusion coefficient from matrices, were determined. For the first

time, a study was conducted and an original method was proposed for obtaining a test sample of an ionizing radiation source product-an open type using reaction SPS-RS technology based on SrTiO₃ ceramics in the form of an active zone reinforced with a titanium alloy frame obtained by additive manufacturing. The results of the study are new and represent a perspective for technologies for conditioning radioactive waste and the production of radioisotope products.

Keywords: *ceramic materials, perovskites, strontium titanate, strontium, radionuclides, solid-phase synthesis, reaction sintering, spark plasma sintering, radioactive waste, ionizing radiation sources.*

Введение

Минералоподобная керамика представляет интерес в качестве одного из элементов многобарьерной защиты от радиационного воздействия при обращении с опасными радионуклидами [1], которые представляют основу радиоактивных отходов и ценного сырья для радиоизотопного производства. В частности, минералоподобная керамика используется в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов для обеспечения надежного захоронения радиоактивных отходов на длительный срок или для производства активных зон (сердечников) в конструкции источников ионизирующего излучения, в том числе для создания радионуклидных термоэлектрогенераторов и радионуклидных тепловых установок (РИТЕГи, РТУ). Так, например, специальную иммобилизацию проводят для радионуклида стронция-90, обладающего высокой энергией радиоактивного бета-распада 0,546 МэВ) и энергией распада дочернего радионуклида иттрия-90 (2,28 МэВ) [2]. Такая комбинация бета-излучателей обуславливает дуализм областей применения долгоживущего (28,9 лет) стронция-90 в качестве излучателя в бета-источниках ионизирующего излучения [2] и источниках энергии [3, 4], а также в роли родительского радионуклида для генераторов на основе короткоживущего (64,1 ч) иттрия-90 в ядерной медицине [5–7].

Перспективным керамическим материалом для иммобилизации стронция-90 является SrTiO₃ [8–11]. Данное соединение имеет структуру, подобную перовскиту с общей химической формулой ABO₃ в виде трехмерного каркаса октаэдров BO₆ с общими вершинами, где в межкаркасное пространство включены большие катионы [12]. Перовскит может быть простой или сложной структуры, в зависимости от катионов А и В. В простом перовските с формулой ABO₃, в роли катиона А выступают: Ce⁴⁺, Nd³⁺, Sm⁴⁺, La³⁺, Yb³⁺ или Gd³⁺, а В может быть: Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ или Ga³⁺. Сложный перовскит имеет смешанную структуру A₂B'V"O₆ и A₃B'V"O₉, где катионы В' и В" аналогичны катионам В. Идеальный перовскит по типу SrTiO₃ имеет кубическую решетку, где ионы Ti⁴⁺ шестикратно координированы ионами O²⁻, а каждый из ионов Sr²⁺ окружен четырьмя октаэдрами TiO₆. SrTiO₃ обладает смешанными ионно-ковалентными связующими свойствами. Такая природа химической связи приводит к уникальной структуре, перспективной для химического связывания катионов стронция.

Получение SrTiO₃ проводят способами твердофазного синтеза, золь-гель синтеза, гидротермальным синтезом, микроволновым синтезом и др., которые описаны в обзоре [13]. Данные методы обеспечивают получение дисперсных форм SrTiO₃, на основе которых могут быть изготовлены объемные керамические мате-

риалы в виде твердотельных матриц с применением традиционных способов термомоноконсолидации [14–16], в том числе основанных на реакционном твердофазном спекании [17]. Наряду с этим, с целью повышения эффективности, доступности и безопасности традиционных технологий, ученые исследуют возможности современных электрофизических технологий консолидации порошковой шихты, содержащей стронций, путем разогрева постоянным и переменным электрическим током. А именно, уделяют внимание технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [18–20], которая способна обеспечить высокоскоростную (мины) консолидацию порошковой шихты в керамику с высокой относительной плотностью и прочностью, пригодную для иммобилизации различных радионуклидов, как описано в обзоре [21] и продемонстрировано в наших недавних исследованиях [22–24]. Например, на настоящий момент различными исследователями по технологии ИПС проведен синтез стронциевой керамики структуры пироклора $\text{La}_{1,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Zr}_2\text{O}_{6,975}$ [25], шеелита $\text{Na}_x(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01$ и $0,2$) [26], SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ [27, 28], $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ [29], различные твердые растворы по типу NZP керамики системы $\text{ZrO}_{2-x}\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) [30], $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0,5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ [31], а также предложена стеклокерамическая матрица $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [32–36]. Кроме этого, в наших ранних исследованиях впервые была продемонстрирована высокая перспектива ИПС при изготовлении керамических матриц в виде активных зон в конструкциях источников ионизирующего излучения (ИИИ) закрытого [37] и открытого [38] типов. Уникальность указанного подхода обоснована одностадийностью процесса, который реализуется за короткий цикл (мины) при низких температурах (менее 1000°C), что является ключевым превосходством по сравнению с известными традиционными технологиями.

Наряду с этим, более привлекательным является процесс синтеза таких керамик путем реакционного искрового плазменного спекания (Р-ИПС). В этом случае формирование керамики требуемого состава происходит за счет твердофазного реакционного *in situ* взаимодействия исходных порошков при искровом плазменном разогреве. В литературе представлено ограниченное число исследований по применению Р-ИПС для получения керамик, пригодных для иммобилизации радионуклидов. Изучены только системы на основе шабазита [39], апатита $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(1-x)(\text{PO}_4)_6x\text{I}_2$ [40], цирконата ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) [41], цирконолита [42, 43] ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_7$), а также недавно полученные нашим коллективом стронциевые керамики структуры шеелита SrWO_4 [44] и полевого шпата $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [45]. Также нами проведена попытка синтеза керамики на основе SrTiO_3 структуры перовскита [46], где было выявлено, что Р-ИПС обеспечивает высокую скорость инициирования реакционного взаимодействия компонентов за счет быстрого локального межзеренного разогрева частиц порошков импульсным током, что позволяет снизить общую температуру процесса, а также достичь гомогенности состава формируемой монофазы сложного оксида. Однако по результатам исследования было установлено, что, во-первых, использование в качестве исходного компонента реакционной смеси оксида стронция как сырьевого источника стронция-90, является нецелесообразным в виду того, что его наработка при переработке радиоактивных отходов потребует дополнительной технологической стадии кальцинации, что неприемлемо для таких задач

с точки зрения обеспечения безопасности при обращении с радиоактивными отходами. Поэтому в качестве сырья необходимо использовать карбонат стронция, нарабатываемый прямым технологическим путем в радиохимической промышленности. Во-вторых, указанное исследование показало, что динамика протекания *in situ* реакции между сырьевыми компонентами в условиях ИПС очень высокая, и важным является применение высокоточных методов исследования кинетики фазовых превращений во времени в зависимости от температуры разогрева реакционной смеси исходных компонентов. Это позволит оптимизировать температурные условия полноты протекания химической реакции, с учетом выявления образования промежуточных соединений и наличия непрореагировавших исходных компонентов в составе конечного изделия, которые снижают его качественные характеристики.

В дополнение к этому, подобный подход синтеза SrTiO₃ высокого эксплуатационного качества имеет высокий интерес для получения активных зон с иммобилизованным стронцием-90 в конструкциях ИИИ. Однако возможность создания изделия ИИИ-открытого типа на основе SrTiO₃ керамики в виде активной зоны по технологии ИПС не была никем исследована ранее.

В этой связи, целью данной работы явился синтез минералоподобной керамики SrTiO₃ структуры перовскита для иммобилизации стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания, с применением РФА синхротронного излучения в условиях *in situ* разогрева для детального изучения кинетики фазовых превращений при твердофазном взаимодействии компонентов исходной реакционной смеси, а также разработка способа получения тестового образца изделия ИИИ-открытого типа по технологии реакционного ИПС на основе SrTiO₃ керамики в виде активной зоны, армированной матрицей титанового сплава, полученной аддитивным производством. Подобные исследования для обоснования эффективности Р-ИПС при получении данного типа керамики отсутствуют, что определяет научную новизну исследования. Разработанный научный результат может представлять новое высокотехнологическое решение по изготовлению соответствующей радиоизотопной продукции.

4.1. Реагенты и методика синтеза исходного порошка реакционной смеси

Для подготовки реакционной смеси (РС) использовали порошки карбоната стронция (SrCO₃ – Sigma-Aldrich, чистота 99,9 %) массой 15,8 г и оксида титана (TiO₂ – Sigma-Aldrich, чистота 99,9 %) массой 8,56 г, которые механически перемешивали на планетарной мельнице производства Changsha Tianchuang Powder Technology Co. LTD (Китай) в размольных стаканах (на основе ZrO₂) со скоростью 870 об./мин и длительностью цикла 10 мин. Количество шаров: 10 шт. – Ø 10 мм и 20 шт. – Ø 5 мм. Армирующая матрица титанового сплава Ti-Al-V (соотношение 90:6:4 масс. %) изготовлена по технологии селективного лазерного плавления на приборе Concept Laser M2 setup (Германия).

Соотношение компонент смеси соответствовало стехиометрическому количеству для получения SrTiO₃ в соответствии с реакцией (1):



4.2. Реакционный синтез керамик SrTiO₃

Синтез матриц проводили методом реакционного искрового плазменного спекания (SPS-RS) на установке SPS-515S фирмы «Dr.Sinter-LAB™» (Япония) по следующей схеме: 4 г порошка РС помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 15 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10⁻⁵ атм), затем спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39,6 мс и пауза 6,6 мс. Температура спекания: 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С, скорость нагрева составляла ~300 °С/мин в диапазоне до ~650 °С, затем в рабочей области пирометра 50 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее проводилось естественное охлаждение до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования на протяжении всего процесса составляло 21,5 МПа. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр 15 мм, высота 4–10 мм.

4.3. Характеристика методов исследования

Гранулометрический состав порошка реакционной смеси определяли на приборе G3-ID «Malvern Instruments Ltd.» (Великобритания). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на приборе CrossBeam 1540 XB «Carl Zeiss» (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) «Bruker» (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance «Bruker AXS» (Германия). Микротвердость по Виккерсу (HV) определяли при нагрузке 0,2 Н на микротвердомере HNV-G-FA-D «Shimadzu» (Япония). Прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) изучали на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 кН «Shimadzu» (Япония). Удельную плотность образцов ($\rho_{уд}$) измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer™ «OHAUS Corporation».

Гидролитическую устойчивость матриц оценивали по скорости выщелачивания ионов стронция при длительном контакте (30 сут) с дистиллированной водой (pH 6,8) при комнатной температуре (25 °С) в статическом состоянии по ГОСТ Р 52126-2003, аналог ANSI/ANS 16,1, который был обновлен в соответствии с более ранней версией, рекомендованной МАГАТЭ (ISO 6961:1982). Концентрацию ионов стронция определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре iCAP 7600 Duo «Thermo Scientific» (США).

4.4. In situ синхротронное исследование SrTiO₃

Рентгенодифракционные эксперименты *in situ* с нагревом проводились с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции 5-Б «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 [47] в ЦКП СЦСТИ базе комплекса ВЭПП-4–ВЭПП-2000 в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН [48]. Дифрактограммы регистрировали однокоординатным детектором ОД-3 [49]. Длина волны монохроматического излучения составляла 1,51 Å в диапазоне углов сканирования 2θ 18–50 град. Образцы помещали в специальную печь, которую нагревали с постоянной скоростью 15 °С/мин до 400 °С и 5 °С/мин до 1000 °С. Время экспозиции ОД-3 было установлено 60 сек.

4.5. Методика получения прототипа изделия ИИИ-открытого типа

Исходную реакционную смесь (РС) порошка SrCO₃ и TiO₂ для получения SrTiO₃ керамики готовили механическим перемешиванием на планетарной мельнице производства Changsha Tianchuang Powder Technology Co. LTD (Китай) со скоростью 870 об./мин и длительностью цикла 10 мин. Соотношение компонентов смеси соответствовало стехиометрическому количеству для получения SrTiO₃ в соответствии с реакцией (1).

Синтез SrTiO₃ керамики в составе с армирующей матрицей титанового сплава проводили по технологии реакционного искрового плазменного спекания (SPS-RS) на установке SPS-515S фирмы “Dr. Sinter·LAB™” (Япония) по следующей схеме: 2г порошка РС помещали в объем армирующей титановой матрицы с использованием вибрмельницы CISA RP-200-N (Испания), далее заготовку помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 15,5 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа) и затем устанавливали в вакуумную камеру (10⁻⁵ атм.), после этого спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39,6 мс и пауза 6,6 мс. Температура спекания составила 1100 °С, скорость нагрева составляла ~300 °С/мин в диапазоне до ~650 °С, затем в рабочей области пирометра 50 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 20 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования на протяжении всего процесса составляло 21,5 МПа. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученного образца изделия: диаметр 15 мм, высота 5 мм.



Рис. 4.1. Общая схема получения тестового изделия ИИИ-открытого типа по технологии реакционного ИПС: а – заготовки и конечное изделие; б – схема ИПС процесса; в – разогрев пресс-формы с образцом

4.6. Обсуждение результатов

В работе исследован гранулометрический состав реакционной смеси (РС), приготовленной механическим помолотом (рис. 4.2а). Определено, что РС представляет собой полидисперсный порошок с двумя различными фракциями распределения частиц по размерам в диапазонах: 0,1–1 мкм (~20 об. %) и остальной объем частицы размером 0,1–5 мкм, что также подтверждено данными РЭМ (рис. 4.2б). При этом определено, что крупные частицы РС состоят из агломератов наноразмерных частиц размером менее 100 нм (рис. 4.2б). Карты распределения элементов по поверхности частиц РС по данным ЭДС (рис. 4.2в) указывают на то, что состав размолотых частиц равномерен и не содержит посторонних примесей.

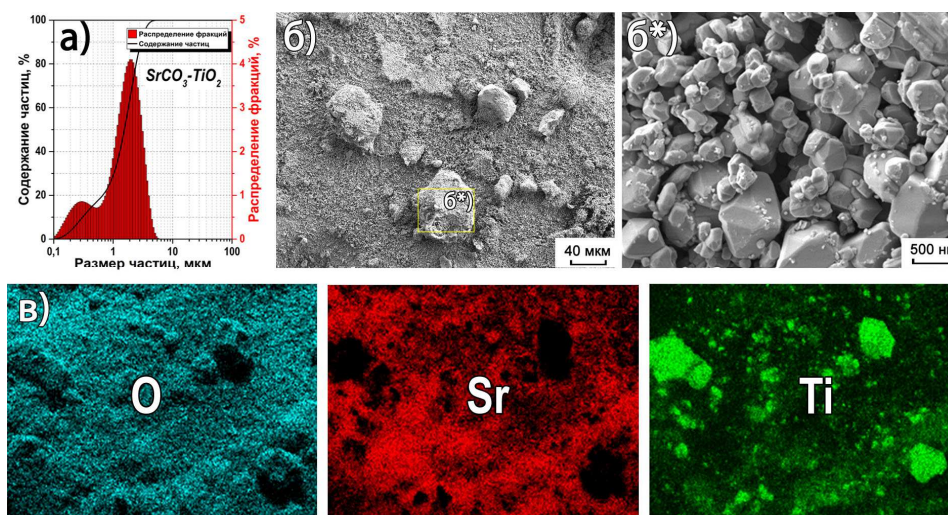


Рис. 4.2. Гранулометрический состав (а), РЭМ изображения (б; б*) и ЭДС карты распределения элементов порошка исходной реакционной смеси ($\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$)

Согласно результатам термогравиметрического исследования (рис. 4.3), выявлено, что в образце исходной РС (SrCO_3 и TiO_2) слабо связанная адсорбированная вода отсутствует. Убыль массы РС начинается при температуре около 800 °С, переходит в активную стадию при 941 °С и завершается при 1041 °С, как показано на кривой ТГ и отмечено двумя пиками на ДТА в виде эндоэффектов. Согласно литературным данным [50, 51], первый пик (~941 °С) связан со структурным переходом для SrCO_3 orthorhombic \rightarrow hexagonal, второй пик (~1041 °С) обусловлен деструкцией SrCO_3 с образованием SrO , который далее вступает в реакцию с TiO_2 и формирует SrTiO_3 , согласно уравнению (1). Общая потеря массы образца составила 20% для исходного образца РС, что полностью согласуется с расчетной величиной для полного прохождения реакции.

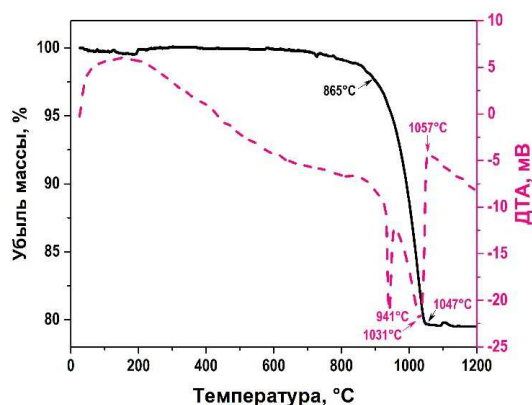


Рис. 4.3. Дериватограмма реакционной смеси ($\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$) при разогреве на воздухе

Для более полного представления о фазовых превращениях проведено *in situ* синхротронное РФА исследование при нагреве для реакционной смеси (рис. 4.4). Угасание основных пиков SrCO_3 происходит около $850\text{--}900^\circ\text{C}$. В этом же температурном интервале возникают не идентифицированные пики около 29 и 34 градусов, которые достигают своего максимума при $\sim 900\text{--}950^\circ\text{C}$. Это коррелирует с возникновением эндотермического пика на ДТА с максимумом при $\sim 941^\circ\text{C}$, а потому эти дифракционные пики следует ассоциировать с переходом *orthorhombic* \rightarrow *hexagonal* для SrCO_3 . При этом в этой же области имеются яркие пики SrO , но разложение SrCO_3 предполагается только при более высокой температуре, поэтому можно предположить, что проведение *in situ* синхротронного РФА исследования при нагреве в воздушной атмосфере могло ускорить этот процесс. Кроме этого, в этом температурном диапазоне (около $850\text{--}900^\circ\text{C}$) возникают пики конечной фазы перовскита SrTiO_3 , что согласуется с литературными данными [51]. Также указано, что происходит формирование промежуточной фазы Sr_2TiO_4 , дифракционные пики которой находятся в рассматриваемой области не идентифицированных пиков, полученной в нашем исследовании дифрактограммы на рис. 4.2б. Таким образом, *in situ* синхротронное РФА исследование при нагреве динамики преобразования фаз демонстрирует то, что формирование SrTiO_3 начинается уже при 850°C , хотя и не может идти интенсивно, а самые яркие пики фазы TiO_2 прослеживаются и после некоторой выдержки при 1000°C , указывая о наличии некоторого количества оксида в смеси, что трудно понять из данных ТГА.

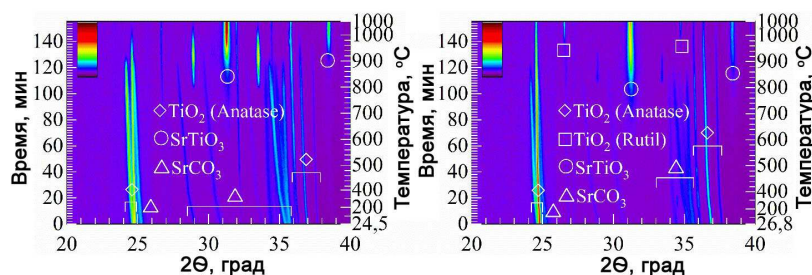


Рис. 4.4. Дифракционная картина синхротронного исследования *in situ* взаимодействия реакционной смеси ($\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$) при разогреве на воздухе двумя циклами

Анализ дилатометрических зависимостей (рис. 4.5), полученных в ходе исследования процесса консолидации РС в условиях ИПС, позволил установить, что синтез SrTiO_3 в интервале исследуемых температур 900–1300 °С протекает с одновременным его спеканием в три стадии уплотнения исходной РС. Стадия I начинается со второй минуты процесса разогрева и прессования вплоть до 7,5 мин процесса (до 900 °С). В первую очередь, это обусловлено перегруппировкой и упаковкой частиц под механическим воздействием прессования, а также, вероятно, частично связано с пластичностью SrCO_3 , который планомерно размягчается при постепенном увеличении температуры разогрева. Стадия II основана на уплотнении при термическом воздействии на спекаемый порошок наряду с приложенным давлением прессования, так как ее температурный интервал составляет 970–1200 °С, а временной промежуток 9–14 мин от начала процесса. Очевидно, что для образца, полученного при 900 °С, стадия II отсутствует. Стадия II соответствует процессу разложения SrCO_3 , образованию SrTiO_3 и возможных промежуточных продуктов по уравнению (1). Кроме этого, наблюдается возникновение стадии III с дополнительной усадкой порошка после 14,5 мин процесса при температуре выше 1270 °С. Это связано с более полным химическим взаимодействием компонентов РС, а также характеризуется вкладом процессов диффузии, пластической деформации и вязкого течения в твердом теле при высоком нагреве.

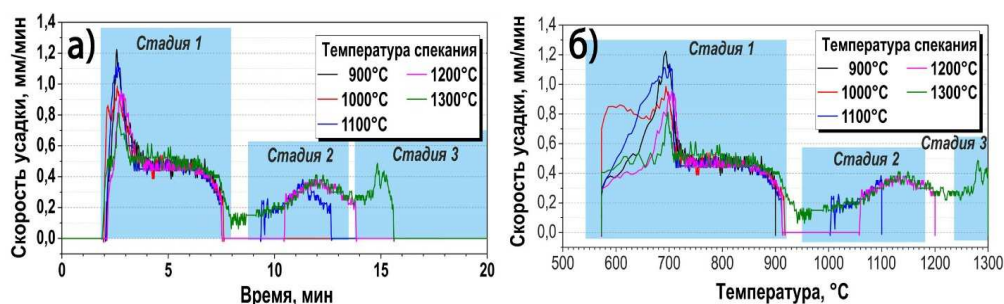


Рис. 4.5. Дилатометрические зависимости кинетики консолидации образца реакционной смеси ($\text{SrCO}_3\text{--TiO}_2$) по технологии реакционного искрового плазменного спекания при различных температурах: а – зависимость скорости усадки порошка от времени; б – зависимость скорости усадки порошка от температуры

По данным РФА (рис. 4.6), определено, что при температуре спекания 900 °С происходит инициирование образования кристаллической фазы SrTiO_3 , наряду с наличием исходных компонентов РС в составе полученной керамики. Это хорошо коррелирует с выделенными по динамике спекания границами стадий уплотнения при спекании – стадия II с активным взаимодействием компонентов не наступила полноценно для этого образца. При увеличении температуры разогрева 1000–1200 °С, идет интенсификация реакции разложения SrCO_3 и взаимодействие компонентов с образованием фазы SrTiO_3 как конечного продукта реакции. Достижение температуры спекания 1300 °С приводит к полной реакции компонентов РС с образованием SrTiO_3 . Все это согласуется с представленными выше данными ТГА, синхротронного РФА и динамики консолидации

(рис. 4.3–4.5). Проведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы керамики, полученной при 1300 °С, с теоретическими данными. Установлено, что параметры элементарной ячейки экспериментально полученного SrTiO₃ совпадают с расчетными данными и соответствуют кубической форме, где $a = b = c = 3,90500 \text{ \AA}$, гамма 90,000 – примитивная – Pm-3m (221) с использованием программы VESTA по аналогии с методикой, представленной в работе [52].

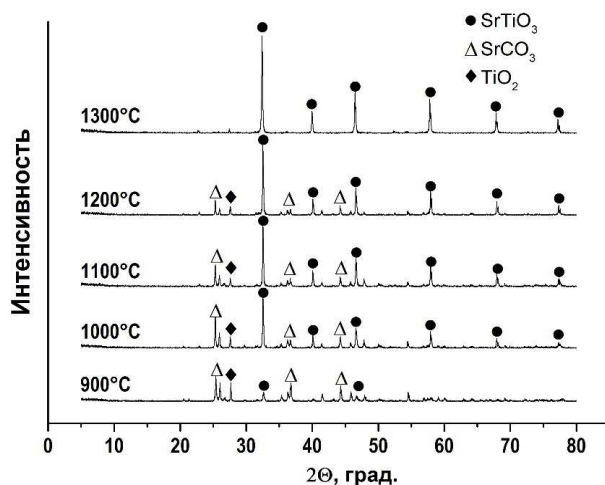


Рис. 4.6. Рентгенограммы образцов твердотельных матриц, полученных при различных температурах Р-ИПС

На РЭМ изображениях структуры поверхности поперечного среза образцов видно, что при 900 °С, когда инициируется начальная стадия химического взаимодействия компонентов РС, в объеме образца присутствуют как спеченные области в виде монолитных вкраплений, так и рыхлые в виде спрессованных и частично спеченных частиц исходных компонентов (рис. 4.7а). В объеме керамики наблюдаются межзеренная пористость, которая формируется из-за неполного спекания материала. При последующем повышении температуры 900–1100 °С площадь монолитных агломератов значительно увеличивается, что, очевидно, связано с активацией процессов спекания (рис. 4.7г). Однако отмечено наличие крупных дефектов в объеме образцов (рис. 4.7б–г), что, вероятно, связано с разложением SrCO₃ и образованием CO₂, который при выделении формирует дефекты в плохо спеченных локальных областях объема образца. При достижении температуры 1300 °С керамический образец имеет более плотную упаковку частиц с крупными монолитными агломератами. При этом в данных высокотемпературных образцах наблюдается формирование зерна более крупного размера, что связано с пластической деформацией и рекристаллизацией зерен (рис. 4.7г, д).

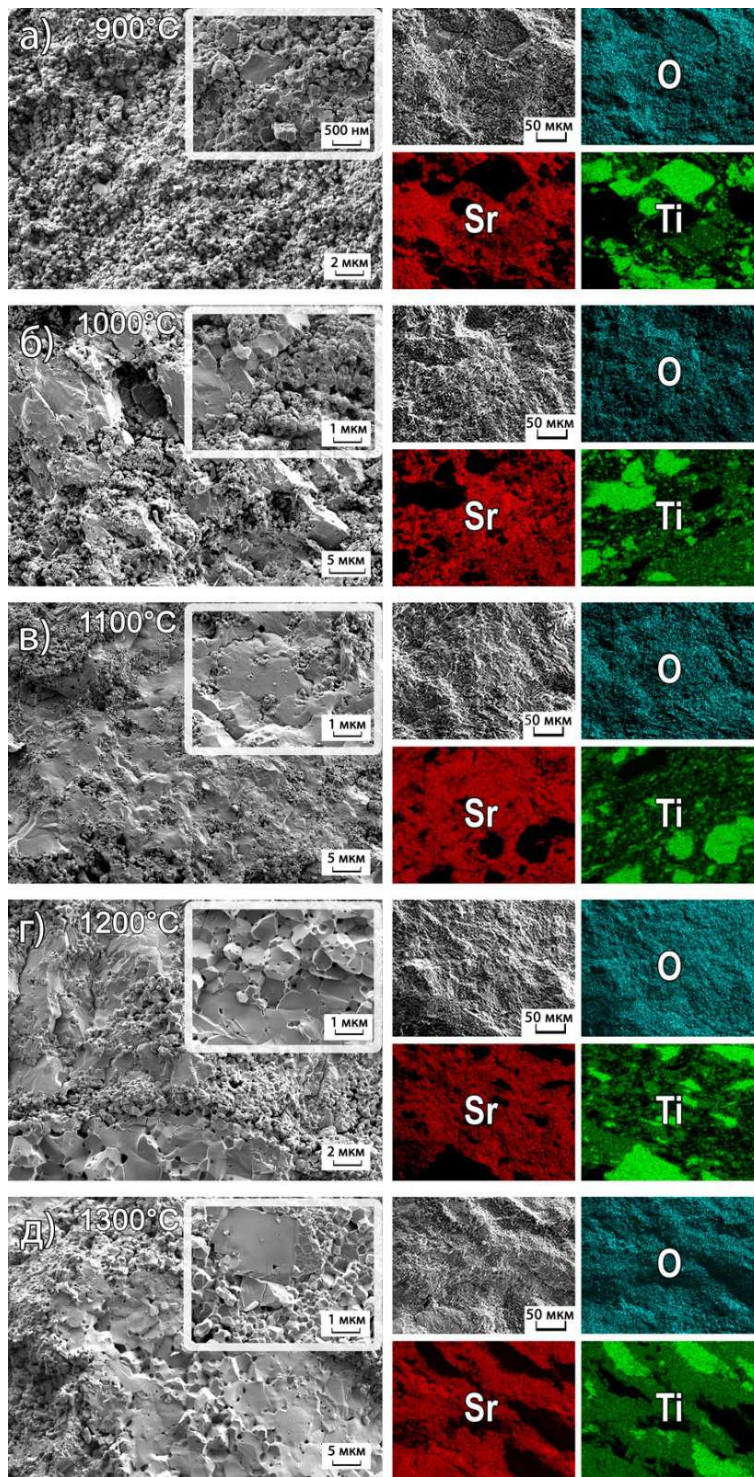


Рис. 4.7. РЭМ-изображения и ЭДС-анализ распределения элементов по поверхности керамических образцов, полученных при различных температурах Р-ИПС

Установлено, что физико-механические характеристики образцов SrTiO_3 матриц прямо пропорционально зависят от температуры ИПС. Плотность, прочность при сжатии и микротвердость по Виккерсу увеличиваются с повышением температуры спекания (рис. 4.8а, б). Указанные параметры возрастают при повышении температуры спекания более 1000°C , что, вероятно, связано с эффективностью формирования фазы SrTiO_3 и его спеканием, что согласуется с ранее отмеченной динамикой усадки порошка и РФА (рис. 4.3–4.5).

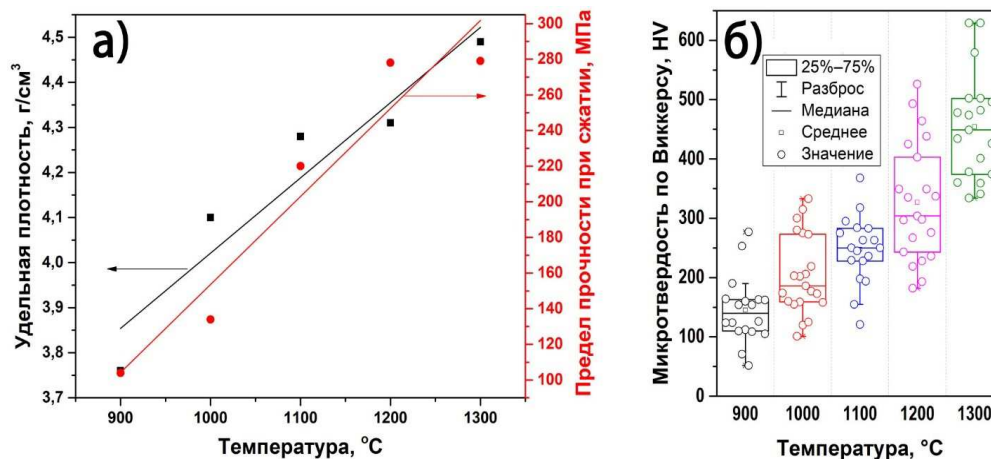


Рис. 4.8. Физико-химические характеристики образцов керамики, полученных при различных температурах Р-ИПС

Для анализа микротвердости была построена диаграмма размаха значений, что является косвенной оценкой прочностной микронеоднородности материала (рис. 4.8б). По полученным данным видно, что с повышением температуры спекания твердость керамических материалов растет от 100–650 HV. Это связано с рядом уже отмеченных выше факторов: (1) полнота протекания реакции с образованием фазы SrTiO_3 , более прочной по сравнению с исходными компонентами РС; (2) эффективность консолидации спекаемого порошка в более плотный компакт; (3) рост зерна и образование монолитного объема керамики. При этом для каждого образца наблюдается некоторый разброс значений микротвердости, что обусловлено имеющейся анизотропией характеристик в локальных областях объема материала.

Проведена оценка гидролитической устойчивости полученных образцов SrTiO_3 керамических матриц, которая является основным показателем их эффективности для иммобилизации радионуклидов. Наиболее низкая скорость выщелачивания Sr^{2+} наблюдается у образцов, полученных при 1300°C (рис. 4.9а). Этот показатель составляет $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

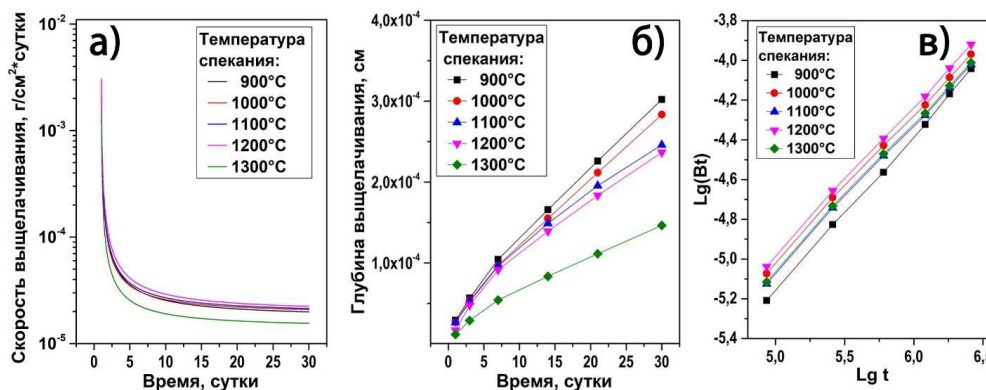


Рис. 4.9. Гидролитическая стойкость образцов SrTiO₃ керамических матриц, полученных при различных температурах Р-ИПС: а – скорость выщелачивания ионов стронция из объема керамики от времени, б – глубина выщелачивания от времени, в – зависимость логарифма выщелоченной доли стронция из керамики от логарифма времени выщелачивания

Расчеты эффективного коэффициента диффузии (D_e) Sr²⁺ в образце консолидированной керамики, показателя выщелачивания и глубины выщелачивания матрицы были произведены путем математических преобразований второго закона Фика по методике, описанной в работе [24], результаты представлены в табл. 4.1. Также согласно работам [24, 53] была произведена оценка доминирующего механизма выщелачивания. Согласно модели de Groot и der Slot [53] была построена зависимость тангенса угла наклона касательной к линии зависимости логарифма выщелоченной доли компонента от логарифма времени (рис. 4.9б), который связан с механизмом выщелачивания из матрицы. Согласно литературным данным [53, 54], значения тангенса угла наклона соответствуют: 0,5 указывает на диффузионный вынос элемента; 1 соответствует растворению поверхности образца; 0 характеризует эффект поверхностной смывки элемента. Величина рассчитанного тангенса угла наклона по результатам проведенных в работе экспериментов для всех исследуемых образцов идентична и составляет 0,7387 (рис. 4.9б). Таким образом, можно утверждать о наличии смешанного механизма выщелачивания Sr²⁺ из образцов. Дополнительно были рассчитаны глубины проникновения выщелачивающего агента (рис. 4.9в), в данном случае дистиллированной воды, в керамические SrTiO₃ матрицы в зависимости от времени эксперимента. Параметр глубины проникновения выщелачивающего агента может быть использован в качестве характеристики растворимости матрицы. Показано (табл. 4.1), что полученные материалы характеризуются высокой степенью устойчивости в водной среде. Степень устойчивости растет пропорционально росту температуры спекания, наиболее низкой глубиной выщелачивания характеризуется образец керамики, полученный при температуре выдержки 1300 °С, что связано с полным превращением исходных компонентов в SrTiO₃. Показатель выщелачиваемости (L) всех образцов выше 8, что позволяет сделать заключение о надежной фиксации Sr²⁺ в объеме, что характеризует образцы как перспективные для применения в качестве иммобилизирующих матриц [55].

Показатели выщелачивания на 30-й день

Температура	Коэффициент диффузии, см ² /с	$R_{Sr^{2+}}$, г/(см ² ·сут)	Показатель выщелачивания	Глубина выщелачивания, см
900	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	9,07	$4,42 \cdot 10^{-4}$
1000	$4,73 \cdot 10^{-10}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	9,32	$2,61 \cdot 10^{-4}$
1100	$4,52 \cdot 10^{-10}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	9,34	$2,41 \cdot 10^{-4}$
1200	$6,14 \cdot 10^{-10}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	9,21	$2,37 \cdot 10^{-4}$
1300	$4,25 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	9,37	$1,47 \cdot 10^{-4}$

В ходе реализации эксперимента по получению образца тестового изделия ИИИ-открытого типа с применением описанного выше Р-ИПС способа синтеза SrTiO₃ керамики в объеме металлической (Ti-Al-V) матрицы, был успешно получен образец металлокерамического композита целостной формы (рис. 4.1а). Выбранные температурные режимы ИПС процесса были выбраны как оптимальные для протекания твердофазной реакции по уравнению 1 с учетом ограничения по температуре плавления Ti-Al-V сплава (не более 1100 °С). По данным РФА, установлено, что состав керамики в композите соответствует кристаллической фазе SrTiO₃, с некоторым содержанием примесной фазы TiO₂ и незначительной части SrCO₃ (рис. 4.2в).

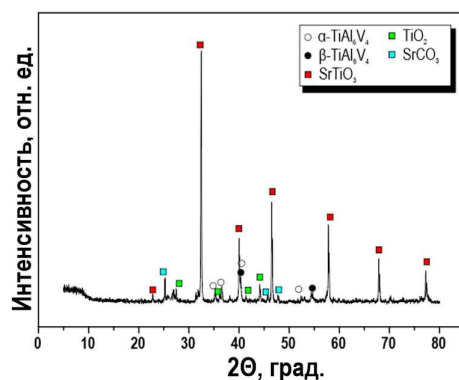


Рис. 4.10. Дифрактограмма образца SrTiO₃ керамики в составе металлокерамического композита (в объеме армирующей Ti-Al-V матрицы)

По данным РЭМ показано, что армирующая матрица с равномерной по размеру ячеистой структурой из плотного Ti-Al-V сплава (рис. 4.11а–а*) после заполнения реакционной смесью и ИПС разогрева плотно интегрирована в объем сформированной SrTiO₃ керамики (рис. 4.11б). Форма, конфигурация и размер структуры ячеек на поверхности образца практически не изменяются несмотря на то, что весь объем претерпевает определенную деформацию и усадку (рис. 4.11б, врезка). Видно, что на границе контакта керамики с металлом дефекты отсутствуют (4.11б**, б***). Структура керамики близка к монолитной,

не имеет крупной открытой пористости и проникающих в объем дефектов (рис. 4.11б*). Это указывает на высокую эффективность спекания исходного порошка и его гомогенную интеграцию с армирующим сплавом. Наблюдаются вкрапления фазы TiO_2 (рис. 4.11б*).

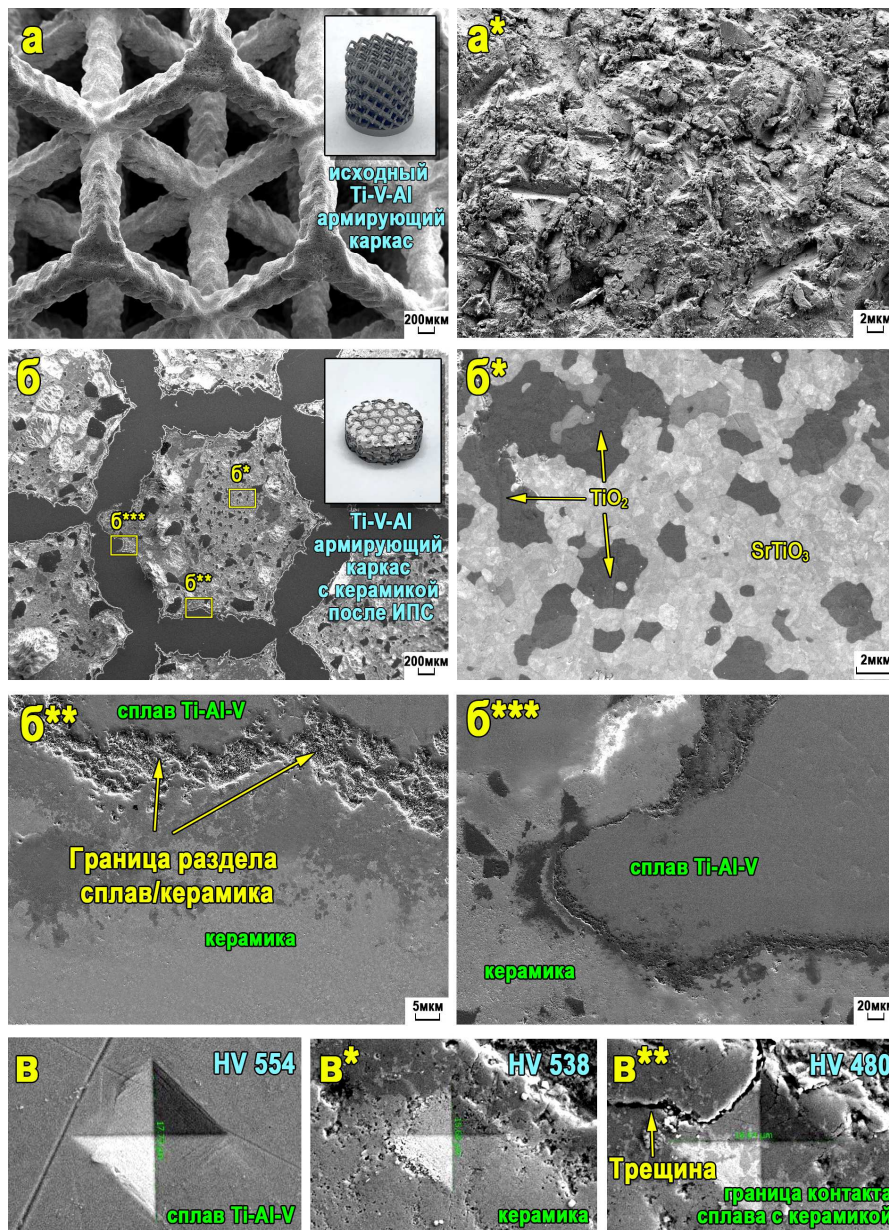


Рис. 4.11. РЭМ-изображения поверхности образцов: (а, а*) – армирующая матрица Ti-Al-V сплава; (б, б*, б**, б***) – особенности микроструктуры и границ раздела сплав/керамика тестового изделия ИИИ-открытого типа, а также (в, в*, в**) – изображения отпечатков индентора на поверхности образцов при определении микротвердости по Виккерсу

Результаты определения микротвердости по Виккерсу достигают достаточно высоких значений, и подтверждается высокая трещиностойкость сплава (554 HV) и керамики (538 HV). Однако данная величина области контакта между керамикой и сплавом ниже, что приводит к образованию трещины, но остается в высоких пределах (480 HV) (рис. 4.11в).

По данным ЭДС-анализа (рис. 4.12а), установлено, что диффузия стронция, как основного иммобилизованного компонента, за пределы керамики отсутствует. Диффузия в армирующий сплав наблюдается в минимальном количестве, только в приграничном (промежуточном) контактном слое. Активная диффузия компонентов сплава в объем керамики не наблюдается. В промежуточном слое на границе контакта керамики и сплава наблюдается наличие Al (рис. 4.12а*). Это обусловлено невысокой температурой плавления данного металла и его частичным расплавлением. Также наблюдаются следовые количества V и Ti в приграничном контактном слое с керамикой, что связано с механическим переносом данных металлов при механической обработке (полировки) поверхности образца перед анализом. Сформированный промежуточный слой имеет отличие по морфологии от керамики и сплава, но без видимых проникающих дефектов и пор. Морфологическое изменение вызвано, вероятно, некоторым локальным перегревом в области контакта керамики и сплава. Локальный перегрев обусловлен разницей в электропроводности разнородных материалов, на границе которых возникает большое количество тепла за счет электрического сопротивления, возникающего при пропускании импульсного тока в условиях ИПС.

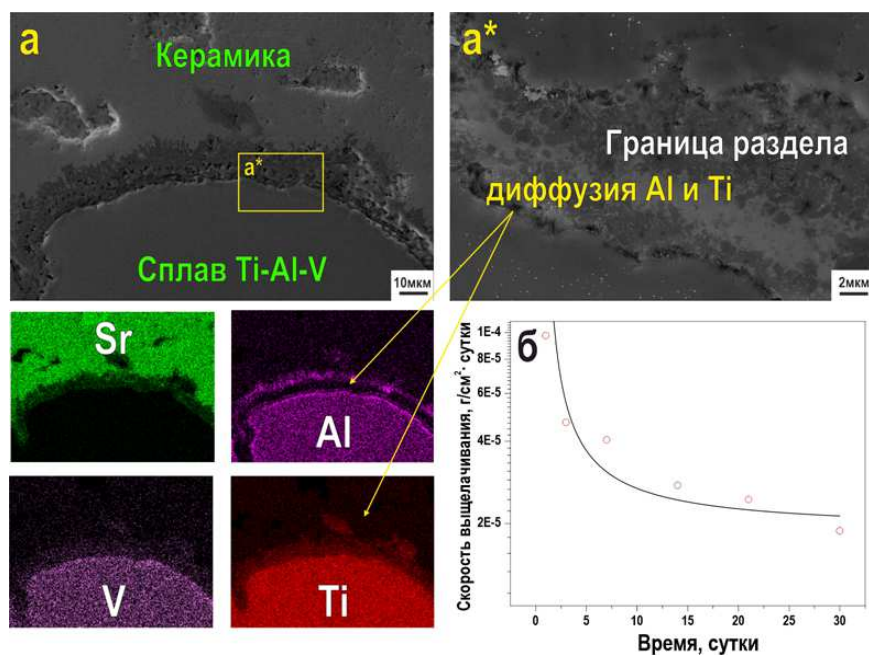


Рис. 4.12. РЭМ-изображения (а, а*) и ЭДС-анализ с поверхности образца тестового изделия ИИИ-открытого типа и скорость выщелачивания (б) ионов стронция из его объема

Высокая эффективность химического связывания стронция в составе керамики также подтверждается исследованиями гидrolитической стойкости образца. Определено, что скорость выщелачивания ионов стронция при длительном (30 суток) контакте с водой очень низкая и не превышает 10^{-5} г см⁻²·сутки⁻¹ (рис. 4.12б), что соответствует нормативным требованиям согласно ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

Выводы

В работе реализован метод реакционного искрового плазменного спекания минералоподобной керамики на основе SrTiO₃ со структурой перовскита, как перспективных матриц для иммобилизации радионуклидов стронция-90. Кинетика фазовых превращений во времени в зависимости от температуры разогрева реакционной смеси исходных компонентов (SrCO₃ и TiO₂) была изучена методом РФА с использованием синхротронного излучения в условиях *in situ* при ее разогреве и ТГА анализом. Установлено, что формирование SrTiO₃ начинается уже при 850 °С (хотя и не может идти интенсивно при этой температуре), с образованием промежуточной фазы Sr₂TiO₄ в интервале 850–900 °С, что не было определено по данным РФА. При этом фаза исходного TiO₂ прослеживается и после некоторой выдержки образца смеси при 1000–1200 °С, что указывает на возможность его присутствия в образцах керамики, что не было выявлено из данных ТГА. Динамика уплотнения смеси исследовалась в условиях искрового плазменного нагрева в диапазоне температур выдержки 900–1300 °С, где было показано, что реакционное *in situ* взаимодействие и одновременное спекание исходной смеси порошков протекает через три стадии уплотнения: (1) перегруппировка и упаковка частиц исходного порошка под воздействием прессования; (2) разложение SrCO₃ и образование SrTiO₃ через возможные промежуточные продукты при термическом воздействии свыше 850 °С; (3) активизация диффузии, пластической деформации и вязкого течения в твердом теле при высоком нагреве образца выше 1270 °С. Определены физико-механические свойства SrTiO₃ матриц, которые обусловлены достижением плотности до 4,49 г/см³, микротвердости по Виккерсу до 650 НV, прочности при сжатии до 279 МПа. Доказано, что данные керамические матрицы характеризуются низкой скоростью выщелачивания стронция в дистиллированной воде (10^{-5} г·см⁻²·сутки⁻¹).

Впервые проведено исследование и предложен оригинальный способ получения тестового образца изделия ИИИ-открытого типа по технологии реакционного ИПС на основе SrTiO₃ керамики в виде активной зоны, армированной каркасом из титанового сплава, полученной аддитивным производством. Методами РФА и РЭМ установлено, что разогрев при температуре 1100 °С в условиях ИПС в течение 20 мин обеспечивает формирование монофазной SrTiO₃ керамики кристаллической структуры перовскита, в объеме которой плотно интегрирован армирующий каркас сплава Ti-Al-V. По данным ЭДС и гидrolитической стойкости доказано, что диффузия ионов стронция из объема керамики отсутствует и скорость его выщелачивания составляет не более 10^{-5} г см⁻²·сутки⁻¹, что соответствует нормативным требованиям согласно ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

Результат исследования новый и представляет перспективу для технологий кондиционирования радиоактивных отходов и создания высокотехнологичного производства отечественной радиоизотопной продукции.

Благодарность

Физико-химические исследования образцов были проведены на оборудовании междисциплинарного центра коллективного пользования ДВФУ (г. Владивосток). Определение механических характеристик прочности образцов были реализованы на испытательном оборудовании в Политехническом институте ДВФУ (г. Владивосток). Исследования с применением синхротронного излучения выполнены в центре коллективного пользования «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» (г. Новосибирск).

Финансирование работы

Синтез и физико-химические исследования керамических материалов выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-00304. Исследования с применением источников синхротронного излучения и аналитическая обработка соответствующих экспериментальных данных выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, тема № 00657-2020-0006.

Список источников

1. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // *Materials*. 2019. V. 12, № 16. P. 2638.
2. Semenishchev V.S. Isotopes of Strontium: Properties and Applications / под ред. P. Pathak, D.K. Gupta. Switzerland: Springer Nature, 2020. P. 25–42.
3. Steinfelds E.V. A comparison of the performance capabilities of radioisotope energy conversion systems, betavoltaic cells, and other nuclear batteries // *Proceedings of the 2006 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP'06*, 2006. P. 2696–2706.
4. Theoretical maximum efficiencies of optimized slab and spherical betavoltaic systems utilizing sulfur-35, strontium-90, and yttrium-90 / O.H. Kyuhak, M.A. Prelas, J.B. Rothenberger [et al.] // *Nuclear Technology*. 2012. V. 179, № 2. P. 234–242.
5. DeNardo S.J., DeNardo G.L. Targeted radionuclide therapy for solid tumors: An overview // *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*. 2006. V. 66. P. 89–95.
6. Synthesis and comparative biological evaluation of bifunctional ligands for radiotherapy applications of ^{90}Y and ^{177}Lu / H.S. Chong, X. Sun, Y. Chen [et al.] // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2015. V. 23, № 5. P. 1169–1178.
7. Low cost electron irradiator using $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ sources / R.M.V. Silva, W. Belinato, W.S. Santos [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 167. Article number: 108235.
8. Consolidation of High-Level Radioactive Wastes into Strontium Titanate by CS Method / R.Z. Zhang, J. Yang, D.K. Yan [et al.] // *Materials Science Forum*. 2011. V. 704–705. P. 625–630.
9. Leaching properties of immobilization of HLW into SrTiO_3 ceramics / R. Zhang, Y. Gao, J. Wang [et al.] // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 332–334. P. 1807–1811.
10. Preparation and aqueous durability of Sr incorporation into rutile TiO_2 / K. Zhang, G. Wen, D. Yin [et al.] // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2015. V. 30, № 6. P. 1179–1183.

11. Crystal structure stability of simulated $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.12$) waste forms / W. Mu, Q. Yu, X. Li [et al.] // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. 2017. V. 32, № 1. P. 89–93.
12. Influence of the sintering temperature on the Sr content in a $\text{Ca}_{(1-x-y)}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{Al}_z\text{Ti}_{(1-z)}\text{O}_3$ perovskite ($x = 0.04-0.16$) co-doped with Ce / N.E.H. Kamel, Y. Mouheb, Z. Kamel [et al.] // Journal of Nuclear Materials. 2016. V. 477. P. 139–148.
13. A review of synthesis and morphology of SrTiO_3 for energy and other applications / B.L. Phoon, C.W. Lai, J.C. Juan [et al.] // International Journal of Energy Research. 2019. V. 43, № 10. P.5151–5174.
14. Chang H.Y., Liu K.S., Lin I.N. Conventional and microwave sintering studies of SrTiO_3 // Journal of Materials Research. 1995. V. 10, №. 8. P. 2052–2059.
15. Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO_3 / L.C. Yan, J. Hassan, M. Hashim [et al.] // World Applied Sciences Journal. 2011. V. 14, № 7. P. 1091–1094.
16. Synthesis of non-uniformly pr-doped SrTiO_3 ceramics and their thermoelectric properties / A.M. Dehkordi, S. Bhattacharya, T. Darroudi [et al.] // Journal of Visualized Experiments. 2015. V. 2015, № 102. P.1–9.
17. Liou Y.C., Wu C.T., Chung T.C. Synthesis and microstructure of SrTiO_3 and BaTiO_3 ceramics by a reaction-sintering process // Journal of Materials Science. 2007. V. 42, № 10. P. 3580–3587.
18. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications / под ред. S. Somiya // Elsevier. 2013. № 2. P. 1149–1177.
19. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng [et al.] // Materials & Design. 2020. V. 191. P. 108–662.
20. Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-Assisted Sintering // Cham: Springer International Publishing. 2018. № 1. 425 c.
21. Orlova A.I. Crystalline phosphates for HLW immobilization – composition, structure, properties and production of ceramics. Spark Plasma Sintering as a promising sintering technology // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 559 Article number: 153407.
22. Papynov E.K., Narang K. Spark plasma sintering of ceramic and glass-ceramic matrices for cesium radionuclides immobilization. New York: Nova Science Publisher, Inc. 2018. P. 107–153.
23. Spark Plasma Sintering of Aluminosilicate Ceramic Matrices for Immobilization of Cesium Radionuclides / O.O. Shichalin, E.K. Papynov, V.Y. Maiorov [et al.] // Radiochemistry. 2019. V. 61, № 2. P. 185–191.
24. Synthesis of amorphous KAlSi_3O_8 for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / S.B. Yarusova, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // Ceramics International. 2022. V. 48, № 3. P. 3808–3817.
25. Influence of sintering methods on microstructure and ionic conductivity of $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{6.975}$ synthesized by co-precipitation / D. Huo, D. Gosset, D. Siméone [et al.] // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 181–185.
26. Characterization of $\text{Na}_x(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-2x}\text{Nd}_x\text{WO}_4$ complex tungstates fine-grained ceramics obtained by Spark Plasma Sintering / E.A. Potanina, A.I. Orlova, A.V. Nokhrin [et al.] // Ceramics International. 2018. V. 44, № 4. P. 4033–4044.
27. Spark Plasma Sintering of fine-grained SrWO_4 and $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ tungstates ceramics with the scheelite structure for nuclear waste immobilization / E.A. Potanina, A.I. Orlova, D.A. Mikhailov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 774 P. 182–190.

28. Fine-grained tungstates SrWO_4 and $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ with the scheelite structure prepared by spark Plasma Sintering / E.A. Potanina, A.I. Orlova, A.V. Nokhrin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. V. 64, № 3. P. 296–302.
29. Thermal Expansion of Scheelite-Like Molybdate Powders and Ceramics / M.G. Tokarev, E.A. Potanina, A.I. Orlova [et al.] // *Inorganic Materials*. 2019. V. 55, № 7. P. 730–736.
30. A study of fine-grained ceramics based on complex oxides $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = Sm, Yb) obtained by Spark Plasma Sintering for inert matrix fuel / D.A. Mikhailov, A.I. Orlova, N.V. Malanina [et al.] // *Ceramics International*. 2018. V. 44, № 15. P. 18595–18608.
31. Synthesis, Thermal Expansion Behavior and Sintering of Sodium Zirconium Nickel and Calcium Zirconium Nickel Phosphates / D.O. Savinykh, S.A. Khainakov, M.S. Boldin [et al.] // *Inorganic Materials*. 2021. V. 57, № 5. P. 529–540.
32. Rapid synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ glass-ceramics using spark plasma sintering / X. Shu, S. Chen, C. Hou [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. V. 103, № 1. P. 597–603.
33. Rapid fabrication and phase transition of Nd and Ce co-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics by SPS / L. Wang, X. Shu, F. Yi [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38, № 7. P. 2863–2870.
34. Effect of improved trialkyl phosphine oxides waste content on phase composition and density of spark plasma sintered $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics / N. He, W. Gei, P. Wen [et al.] // *International Journal of Energy Research*. 2021. V. 45, № 6. P. 8724–8734.
35. Immobilization of simulated An^{3+} into synthetic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic by SPS without occupation or valence design / F. Luo, H. Tang, X. Shu [et al.] // *Ceramics International*. 2021. V. 47, № 5. P. 6329–6335.
36. Rapid immobilization of complex simulated radionuclides by as-prepared $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics without structural design / X. Shu, Q. Qing, B. Li [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. 2019. V. 526. P. 151782.
37. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 369. P. 25–30.
38. Synthesis of Mineral-Like SrWO_4 Ceramics with the Scheelite Structure and a Radioisotope Product Based on It / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66, № 9. – P. 1434–1446.
39. Reactive spark plasma sintering of Cs-exchanged chabazite: characterisation and durability assessment for Fukushima Daiichi NPP clean-up / L.C. Harnett, L.J. Gardner, S.K. Sun [et al.] // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2019. V. 56, № 9–10. P. 891–901.
40. Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite / S. Le Gallet, L. Campayo, E. Courtois [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. 2010. V. 400, № 3. P. 251–256.
41. Rapid synthesis of high densified single phase ceramic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by spark plasma sintering / L. Wang, X. Shu, X. Lu [et al.] // *Materials Letters*. 2017. V. 196. P. 403–405.
42. Reactive spark plasma synthesis of $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ zirconolite ceramics for plutonium disposition / S.K. Sun, M.C. Stennett, C.L. Corkhill [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. V. 500. P. 11–14.
43. Synthesis and Characterisation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_7$: Analogue Zirconolite Wasteform for the Immobilisation of Stockpiled UK Plutonium / L.R. Blackburn, S. Sun, S.M. Lawson [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. V. 40, № 15. P. 5909–5919.

44. Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO₄ ceramic matrices for ⁹⁰Sr immobilization / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev [et al.] // *Vacuum*. 2020. V. 180. Article number: 109628.
45. SrAl₂Si₂O₈ ceramic matrices for ⁹⁰Sr immobilization obtained via spark plasma sintering-reactive synthesis / E.K. Papynov, A.A. Belov, O.O. Shichalin [et al.] // *Nuclear Engineering and Technology*. 2021. V. 53, № 7. P. 2289–2294.
46. Synthesis of Perovskite-Like SrTiO₃ Ceramics for Radioactive Strontium Immobilization by Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis / E.K. Papynov, A.A. Belov, O.O. Shichalin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66, № 5. P. 645–653.
47. Evdokov O.V., Titov V.M., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 603, № 1–2. P. 194–195.
48. Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4 / P.A. Piminov, G.N. Baranov, A.V. Bogomyagkov [et al.] // *Physics Procedia*. 2016. V. 84. P.19–26.
49. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V.M. Aulchenko, O.V. Evdokov, V.D. Kutovenko [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 603, № 1–2. P. 76–79.
50. Formation and properties of some Nb-doped SrTiO₃-based solid solutions / A. Ianculescu, A. Brăileanu, M. Zaharescu [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. V. 72, № 1. P. 173–180.
51. High-Temperature Gravimetric Study on the Kinetics of the Formation of SrTiO₃ by Solid State Reaction of SrCO₃ and TiO₂ / E. Niwa, K. Sato, K. Yashiro [et al.] // *ECS Transactions*. 2019. V. 16, № 44. P.205–210.
52. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / O.O. Shichalin, E.K. Papynov, V.A. Nepomnyushchaya [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. V. 42, № 6. P. 3004–3014.
53. Groot G. de Determination of Leaching Characteristics of Waste Materials Leading to Environmental Product Certification 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1992. 149-149–22P.
54. Kosson D.S., van der Sloot H.A., Eighmy T.T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues // *Journal of Hazardous Materials*. 1996. V. 47, № 1–3. P. 43–75.
55. Evaluation of Mechanical and Leaching Properties of Cement-Based Solidified Materials Encapsulating Cd-Exchanged Natural Zeolites / R. Cioffi, M. Pansini, D. Caputo [et al.] // *Environmental Technology*. 1996. V. 17, № 11. P. 1215–1224.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДООЧИСТКИ

А.В. Перфильев

*Владивостокский государственный университет
Владивосток. Россия*

А.А. Юдаков

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/092-107>

***Аннотация.** В настоящее время мембранные технологии широко применяются в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. В главе рассмотрены методы получения и применения керамических мембран как элемента систем водоочистки. Рассмотрены структурные и технологические характеристики керамических мембран, материалы и технологии для изготовления композитных мембран. Приведены технологические решения использования керамических мембран в сочетании с различными химическими и физико-химическими методами извлечения загрязняющих веществ из водных сред.*

***Ключевые слова:** водоподготовка, мембранные технологии, керамические мембраны, пористые материалы, очистка сточных вод.*

Chapter 5. APPLICATION OF CERAMIC MATERIALS IN WATER TREATMENT AND WATER PURIFICATION PROCESSES

A.V. Perfilev

*Vladivostok State University
Vladivostok. Russia*

A.A. Yudakov

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

***Abstract.** Currently, membrane technologies are widely used in water treatment and wastewater treatment processes. The chapter discusses methods for obtaining and using ceramic membranes as an element of water treatment systems. The structural and technological characteristics of ceramic membranes, materials and technologies for the manufacture of composite membranes are considered. Technological solutions for the use of ceramic membranes in combination with various chemical and physico-chemical methods for the removal of pollutants from aqueous media are presented.*

Keywords: water treatment, membrane technologies, ceramic membranes, porous materials, wastewater treatment.

5.1. Применение мембранных технологий в процессах водоподготовки и очистки сточных вод

В настоящее время актуальнейшими задачами промышленной экологии являются вопросы сохранения качества природных вод, в том числе очистка попадающих в них промышленных сточных вод. Горнодобывающая, пищевая, целлюлозно-бумажная, текстильная, нефтехимическая и другие отрасли промышленности неизбежно генерируют сточные воды, которые оказывают неблагоприятное воздействие на каждый компонент окружающей среды.

Все многообразие загрязнений природных и промышленных вод объединено в ограниченное количество групп с общим для каждой группы набором методов водоочистки. Данная классификация носит условный характер и может быть конкретизирована для конкретного типа вод [1].

Методы очистки сточных вод можно классифицировать следующим образом (рис. 5.1) [2]:

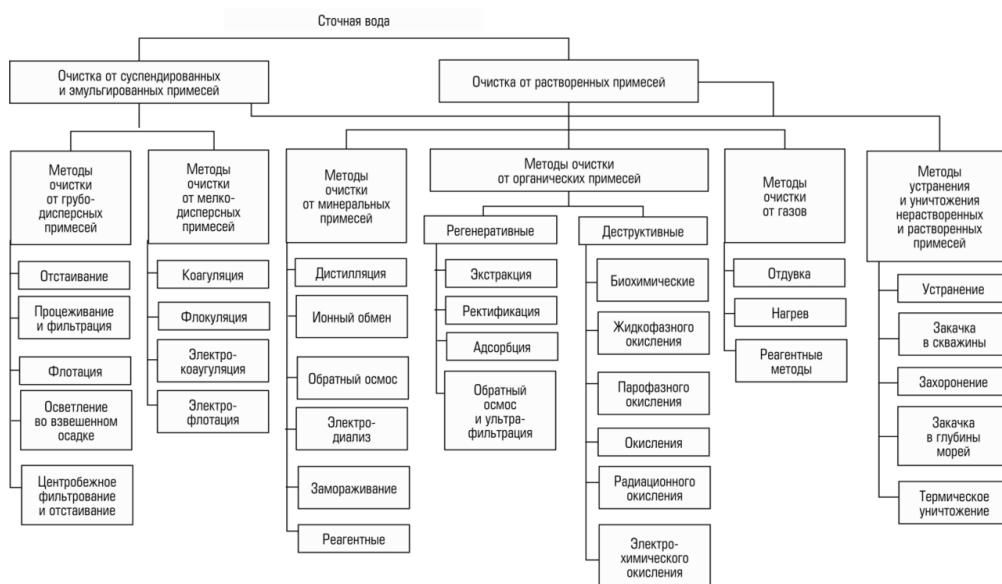


Рис. 5.1. Методы очистки сточных вод

Для априорного выбора метода очистки вод на практике широко применяется известная классификация Л.А. Кульского, в основе которой лежит связь между состоянием примесей в промышленных водах и способами очистки вод. Это классификация примесей воды с учетом особенностей физико-химического состояния компонентов (взвешенные вещества, коллоидные вещества, молекулярно-растворенные вещества, ионорастворенные вещества), влияющих на выбор метода очистки воды [1].

Деминерализация воды ионным обменом и термическая деминерализация (дистиляция) позволяют опреснять воду, почти полностью обессоливать ее. Однако применение этих методов выявило наличие недостатков: необходимость регенерации, громоздкое и дорогое оборудование, дорогие иониты и др. В связи с этим быстрое распространение получили баромембранные методы обработки воды. Группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, микрофильтрацию, ультрафильтрацию и нанофильтрацию [3].

Обратный осмос (размеры пор 0,1–1,5 нм, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99 %, а при двухступенчатой системе и до 99,9 %.

Нанофильтрация (размеры пор 1,0–7,0 нм, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) используется для отделения красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.

Ультрафильтрация (размеры пор 3,0–100,0 нм, рабочее давление 0,2–1,0 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов (кремния, например), вирусов (в том числе полиомиелита), угольной сажи и др.

Микрофильтрация (размеры пор 50 нм – 2,0 мкм, рабочее давление от 0,01 до 0,2 МПа) используется для отделения некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водо-масляных эмульсий и т.п.

Чем более крупные поры образованы в мембране, тем более понятен процесс фильтрации через мембрану, тем более он по физическому смыслу приближается к так называемому механическому фильтрованию.

Основное отличие мембранной фильтрации от традиционных методов очистки, например, обычной объемной фильтрации, заключается в нанесении тонкого мелкопористого слоя на поверхность крупнопористого фильтра (получение мембраны). Поэтому подавляющая часть всех задержанных примесей скапливается не во всем объеме, а только на поверхности мембраны, образуя дополнительный фильтрующий слой осадка [4].

По сравнению с традиционными методами очистки применение мембран имеет следующие преимущества [5]:

- может быть обеспечено более высокое качество воды;
- сведение к минимуму потребности в дезинфицирующих средствах;
- мембраны более компактны;
- обеспечивается более простой операционный контроль и обслуживание;
- образуется меньше шлама.

В зависимости от материала, мембраны можно классифицировать [6]:

- полимерные;
- керамические;
- жидкие;
- ионообменные.

В последние годы керамические мембраны привлекают все большее внимание из-за их преимущественных характеристик по сравнению с традиционными полимерными мембранами, таких как: более высокая механическая, термическая и химическая стабильность, более высокая устойчивость к загрязнению и более

длительный срок службы мембраны. Кроме того, в системах с керамическими мембранами потери или повторная обработка воды ниже из-за менее частой необходимости обратной промывки по сравнению с полимерными мембранами. Неизбежное загрязнение мембран, сокращающее срок их службы и увеличивающее эксплуатационные расходы, сдерживает широкое применение мембранных технологий. Поэтому в ряде исследований сообщалось о механизмах загрязнения мембран и стратегиях контроля загрязнения для полимерных мембран, способствующих применению мембранных технологий [7]. Имеются данные, что керамические мембраны меньше подвержены загрязнению по сравнению с полимерными аналогами из-за химического состава поверхности мембраны, но фундаментальный механизм загрязнения керамических мембран для микро- и ультрафильтрации требует дальнейшего изучения [8, 9].

В последние годы было опубликовано несколько обзорных работ по керамическим мембранам [9–12]. В этих обзорах рассматривались методы изготовления мембран и их характеристики для очистки промышленных сточных вод, а также получение и применение нанокompозитных мембран.

Также были синтезированы различные полимер-керамические композитные мембраны с очень хорошей структурной целостностью, устойчивостью к загрязнению и высокой селективностью. Эти мембраны состоят из различных типов тонких полимерных слоев, таких как полисульфон или стирол-акрилонитрил с керамическими носителями с размером пор около 0,2 мкм, изготовленными из оксида алюминия или из каолина, гончарной глины и кварца. В ряде работ приводятся данные о получении и применении полимер-керамических композитных мембран для ультра- и микрофильтрации [13].

5.2. Характеристики керамических (композиционных) мембран

5.2.1. Классификация мембранных материалов

Керамические мембраны изготавливаются с использованием неорганических материалов, таких как: оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана и т.д. [14].

В статье [14] приводятся данные о применении мембран, полученных с использованием различных оксидов и цеолита.

В соответствии с размером пор алюмооксидные мембраны нашли применение в микро-, ультра- и нанофильтрации при обработке природных и сточных вод [15].

Одним из наиболее важных применений мембраны из диоксида циркония является очистка сточных вод. При разделении системы «масло–вода» мембрана из диоксида циркония показала лучшие характеристики, чем мембрана из оксида алюминия, с точки зрения более высокой производительности, меньшего загрязнения и более высокой разделяющей способности [14].

При очистке природной и сточной воды диоксид титана использовался в качестве подложки, промежуточного слоя и активного слоя для ультра- и нанофильтрации вместе с их дополнительными фотокаталитическими функциями [16].

Мембраны на основе диоксида кремния применялись авторами работы [17] для обработки природных и сточных вод.

Цеолитовые мембраны могут быть использованы для очистки природных и сточных вод, а также для обессоливания с помощью микро- и ультрафильтрации, обратного осмоса и первапорации [18].

Высокие затраты на производство керамических мембран, связанные с высокой стоимостью сырья и процесса спекания, являются ограничением для их коммерциализации. Поэтому в технологиях мембранного разделения целесообразно изготавливать керамические мембраны на основе недорогих, распространенных материалов [19]. Существует множество природных глинистых материалов, доступных по всему миру, которые не связаны друг с другом и являются местными для каждого региона из-за различий в условиях образования, преобладающих в земной коре. К хорошо известным и дешевым природным глинам относятся монтмориллонит, иллит, муллит, каолин и др. В последнее время в ряде исследований сообщалось о получении недорогих керамических мембран на основе каолина [20]. Авторы работы [21] использовали смесь таких природных глин, как: кварц, каолин, шаровая глина, пиррофиллит, полевои шпат, вместе с карбонатом кальция для изготовления недорогих керамических мембран. В работе [22] авторы изготовили круглые керамические мембраны в форме диска, используя ограниченное количество прекурсоров, таких, как кварц, каолин и карбонат кальция, следуя методу одноосного сухого уплотнения.

Зола уноса является побочным продуктом, образующимся при сжигании сырого угля на теплоэлектростанциях, что вызывает серьезные проблемы, связанные с утилизацией и загрязнением окружающей среды. Таким образом, эффективная переработка золы уноса не только снижает загрязнение окружающей среды, но и позволяет получать полезный продукт. Поскольку основными компонентами золы уноса являются Al_2O_3 и SiO_2 , внимание исследователей было сосредоточено на получении плотного муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и его композитов с добавлением других компонентов, содержащих алюминий, таких как глинозем, гидроксид алюминия и боксит. Некоторые предыдущие исследования показывают, что зола уноса вполне пригодна для изготовления пористых муллитовых мембран [23].

В таблице 5.1 приведены обобщенные данные о применении различных материалов при изготовлении керамических мембран [24].

Таблица 5.1

Материалы, применяемые для изготовления керамических мембран

Основной материал	Порообразователь	Температура спекания, °С	Размер пор, мкм	Пористость, %	Применение
Каолин, кварц, TiO_2	Активный уголь	850–950	1,58–2,56	5,6–19	Отделение масла из эмульсий «масло-в-воде»
Зола уноса	Карбонат кальция	900	1,2–2,3	35–40	Разделение систем «масло-вода»

Основной материал	Порообразователь	Температура спекания, °С	Размер пор, мкм	Пористость, %	Применение
Зола уноса, кварц	Карбонат кальция	1100	1,75–2,0	30–43	Разделение систем «масло–вода»
Каолин, зола уноса	Карбонат кальция	900	0,885	42,7	Извлечение гумму- совых кислот
Глина, каолин	Карбонат натрия	1000	4,58	38	Извлечение хрома- тов
Каолин	Карбонат кальция	900	0,3–0,8	37	Разделение систем «масло–вода»
Каолин, кварц	Карбонат кальция	850	0,55	42	Обработка сточных вод, загрязненных нефтепродуктами
Природный бентонит	Тонкодисперсный фосфат	950	1,8	34,1	Обработка сточных вод
Марокканская красная глина	Природный фосфат	1100	3	28,1	Обработка сточных вод
Порошок оксида алюминия	Активный уголь	700	0,04–0,51	40,9–78,6	Обработка минерализованных и масслосодержащих вод
Каолин, кварц, полевой шпат, пирофиллит	Карбонат натрия	900	0,26	40,2	Обработка сточных вод текстильной промышленности
Каолин, кварц, гончарная глина, полевой шпат, пирофиллит	Карбонат кальция	950	0,39	53	Обработка городских сточных вод
Каолин, альфа-глинозем	Природный цеолит	1100	0,57–0,65	34,0–46,6	Обработка сточных вод, загрязненных нефтепродуктами
Монтмориллонит	Крахмал	950–1100	0,8–2,3	-	Обработка сточных вод, содержащих бактерии
Вулканический туф	Крахмал	950	5,14	41,2	Предварительное обессоливание морской воды

5.2.2. Характеристики применяемых керамических мембран

Керамические мембраны представляют собой тип неорганических мембран с многослойной структурой (рис. 5.2), состоящей из макропористого опорного слоя, промежуточного слоя и селективного микропористого верхнего слоя [11].



Рис. 5.2. Схематическое изображение структуры керамической мембраны

Керамические мембраны можно классифицировать по размеру пор, природе мембраны (гидрофобная или гидрофильная) и их применению. Размер пор керамических мембран имеет решающее значение для определения их применения. Например, керамические мембраны с макропорами (>50 нм) и мезопорами (2–50 нм) широко исследуются во многих приложениях микро- и ультрафильтрации. Новый класс загрязнений – микрозагрязнения – можно удалить с помощью нанофильтрационных мембран (размер пор 0,2–2 нм). Гидрофобные макропористые мембраны (0,1–0,5 мкм) подходят для мембранной дистилляции [11].

Геометрия и конфигурация керамических мембран определяются носителями, которые позволяют им быть как в виде цилиндрической конфигурации (а именно полволоконной и капиллярной), так и в виде плоской геометрии (т.е. плосколистовой) с различной плотностью укладки [25]. Среди различных геометрических форм (рис. 5.3) пластинообразные и полволоконные керамические мембраны хорошо подходят для применения в системах очистки сточных вод. Это связано с тем, что пластинообразные и полволоконные керамические мембранные модули имеют более высокую механическую прочность и плотность упаковки, а также лучшую управляемость при высоких скоростях поперечного потока по сравнению с плосколистовой керамической мембраной [10].

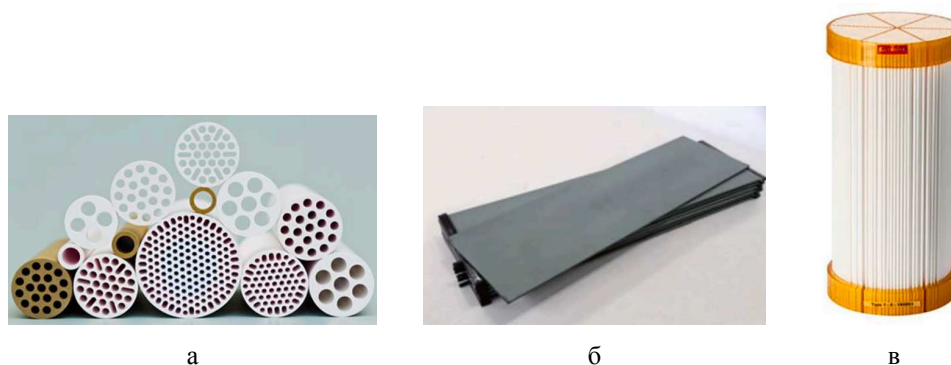


Рис. 5.3. Примеры конфигурации керамических мембран [10]:
а – полволоконная, б – плосколистовая, в – мембрана из холлофайбера

Для практического применения мембраны должны быть сконфигурированы в пакеты (мембранные модули). Они обеспечивают большую площадь поверхности для эффективной фильтрации исходного потока. Керамические мембраны имеют либо плоскую геометрию, либо цилиндрическую форму, а также различную упаковку, объемное соотношение и тип материалов для решения различных

рабочих ситуаций. Из-за хрупкости керамики оптимизация плотности упаковки керамических модулей с целью уменьшения общей площади, занимаемой очистной установкой в рабочей среде, является одной из основных задач исследователей и производителей керамических мембран [24].

Разделительные характеристики мембраны в первую очередь определяются физико-химическими свойствами материалов, из которых она состоит, а также ее микроструктурой, в основном включающей пористость, размер пор и распределение пор по размерам [26].

Пористость и объем пор мембраны рассчитывается по формуле (5.1) [27]:

$$\varepsilon = \frac{V_{пор}}{V_{общ}} = \frac{V_{пор}}{V_{пор} + \frac{m}{\rho}} = \frac{v_{пор}}{v_{пор} + \frac{1}{\rho}} = \frac{\rho v_{пор}}{\rho v_{пор} + 1}, \quad (5.1)$$

где ε – пористость; $V_{пор}$ – объем пор; $V_{общ}$ – общий объем; m – общая масса; $v_{пор}$ – объем пор; рассчитанный по методу БЭТ; ρ – плотность материала мембраны.

Средний радиус пор мембраны рассчитывается по формуле (5.2) [28]:

$$K = 2,133 \frac{r_2 v \varepsilon}{l q^2} + 1,6 \frac{r_2^2 \varepsilon}{l \eta q^2} P, \quad (5.2)$$

где r_2 – средний радиус пор; P – среднее давление на мембрану; v – средняя скорость молекул газа, м/с; l – длина поры, м; q – кривизна; η – вязкость газа, Па·с; K – коэффициент эффективной проницаемости, м/с, рассчитываемый по формуле (5.3) [28]:

$$K = \frac{Q P_2}{S \Delta P}, \quad (5.3)$$

где Q – объемный расход, м³/с; P_2 – давление на мембрану со стороны пермеата, Па; ΔP – трансмембранный перепад давления, Па; S – проницаемая площадь мембраны, м².

На водопроницаемость пористой структуры влияет ряд переменных в соответствии с уравнением Хагена-Пуазейля (5.4) [29]:

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{\tau 8 \eta \Delta x}, \quad (5.4)$$

где J – поток воды через мембрану, л/м²·ч; ε – пористость; r – радиус пор, м; ΔP – трансмембранный перепад давления, Па; τ – кривизна; η – вязкость воды, Па·с; Δx – толщина мембраны, м.

Потери при фильтрации через мембрану можно оценить по формуле (5.5) [30]:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_{общ}} = \frac{\Delta p}{\mu (R_{вн} + R_{пр} + R_{обр} + R_{хим.об.} + R_{хим.необ.})}, \quad (5.5)$$

где J – поток воды через мембрану, м/с; Δp – приложенное трансмембранное давление, Па; $R_{общ}$ – общее сопротивление; $R_{вн}$ – внутреннее сопротивление мембраны, м⁻¹; $R_{пр}$ – сопротивление, снимаемое промывкой, м⁻¹; $R_{обр}$ – сопротивление, снимаемое обратной промывкой, м⁻¹; $R_{хим.об.}$ – химически обратимое сопротивление, м⁻¹; $R_{хим.необ.}$ – химически необратимое сопротивление, м⁻¹.

Пористые материалы с иерархической пористостью имеют много потенциальных применений в адсорбции, катализе и преобразовании энергии из-за большой площади поверхности и уникальных свойств массопереноса. В последнее время все большее внимание привлекает получение и применение каталитических мембран с иерархической пористой структурой в комбинированных процессах мембранной фильтрации и интенсивного окисления. Например, авторы [31, 32] приводят данные, что специфическая структура иерархической пористой мембраны демонстрирует повышенную эффективность массопереноса. Авторы [33] предложили одностадийный метод получения оксидов металлов с контролируемой иерархической архитектурой пор путем получения коллоидной дисперсии *in situ*. Авторы [34] улучшили каталитическую эффективность за счет создания иерархических пористых материалов с высокоупорядоченной архитектурой пор.

Иерархическая пористая каталитическая мембрана, функционализированная мезопористым катализатором Ti-Mn, продемонстрировала уникальные свойства, включая хороший массоперенос, высокую удельную площадь поверхности и способность энергичного каталитического озонирования. Интеграция иерархической пористой каталитической мембраны с озоном показывает синергетический эффект для защиты от обрастания мембраны, отделение и разложение органических загрязнителей и каталитическое озонирование [35].

Химическая стойкость керамических мембран выше, чем у полимерных, и уменьшается в ряду TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , а их гидротермическая устойчивость уменьшается в ряду ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Стабильность также зависит от структуры мембраны, при этом более тонкие структуры менее стабильны. Гидрофильность полимерных мембран зависит от используемых полимеров и может быть высокой; некоторые полимерные мембраны имеют контактный угол с водой 10° . Для керамических мембран гидрофильность зависит от используемых материалов. Контактный угол воды для керамических мембран охватывает широкий диапазон, и то же самое можно сказать о полимерных мембранах, что затрудняет определение того, действительно ли керамические мембраны более гидрофильны, чем полимерные [36].

Обратимая загрязняющая нагрузка уменьшается в следующем порядке: $(\text{Al}_2\text{O}_3 > (\text{ZrO}_2 \approx \text{TiO}_2)) \approx \text{SiC} >$ полимер; необратимая загрязняющая нагрузка после 5 ч работы уменьшается в следующем порядке: $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 \approx \text{SiC}$. Однако нагрузка обратимого и необратимого загрязнения не сильно отличалась для мембран Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и SiC , что позволяет предположить, что эти параметры нельзя использовать в качестве индикатора увеличения трансмембранного давления [36].

5.2.3. Способы получения мембранных материалов

Этапы изготовления керамических мембран следующие [11]:

- формование;
- спекание;
- модификация поверхности (путем осаждения или функционализации).

«Процесс формования» можно дополнительно разделить на шликерное литье, ленточное литье, прессование, экструзию и методы литья замораживанием. На этих этапах керамический материал формируется в требуемую конфигурацию/геометрию мембраны. Как правило, керамические мембраны бывают трех

основных конфигураций, таких как плоские (или дисковые, толщиной 1–2 мм), трубчатые (диаметр ~5–25 мм) и полые волокна (диаметр ~0,04–3 мм).

Контроль пористой структуры керамической мембраны может быть достигнут путем подбора производственных условий, включающих как исходные материалы, так и параметры обработки, с одной стороны, или путем постмодификационной обработки предварительно синтезированных или коммерческих мембран, с другой стороны [37].

Таким образом, керамические мембраны с порами разного размера могут быть изготовлены путем использования частиц оксида разного размера и температуры спекания. Однако для производства мембран с узкими размерами пор требуется многократный процесс спекания, в котором частицы оксида с постепенно уменьшающимися размерами должны быть нанесены и повторно спечены для получения, как правило, многослойной структуры, имеющей переходный слой, отделяющий верхний селективный слой и подложку. Кроме того, в этих методах практически сложно установить достоверную количественную корреляцию между параметрами изготовления мембран и микроструктурой мембран. В отличие от органических мембран, керамические мембраны относительно химически инертны, и существует очень мало методов, позволяющих эффективно регулировать размер пор существующих керамических мембран [26].

Для изготовления полимер-керамических мембран путем нанесения полимерного верхнего слоя поверх керамической подложки сообщалось о многих методах, таких как: напыление, прививка, центрифугирование, самосборка, покрытие погружением и осаждение из паровой фазы [13]. Среди этих методов покрытие погружением является простым и недорогим, что делает его наиболее желательным выбором для промышленных целей. Было опубликовано много статей с использованием метода погружения для изготовления полимер-керамических композитных мембран. В исследовании [38] авторы изготовили композиционную мембрану из сульфированного полисульфона и керамики для ультрафильтрации. В статье [39] получены композитные мембраны из ацетата целлюлозы и керамики методом погружения с широким диапазоном размеров пор (485–25 нм), которые применялись как для микрофильтрации, так и для ультрафильтрации. Точно так же авторы в исследовании [40] изготовили различные полимер-керамические композитные мембраны, используя свои полимерные прекурсоры и коммерческие керамические подложки для получения мембран для применения в ультрафильтрации и первапорации.

В настоящее время при изготовлении мембран активно применяются нанотехнологии для улучшения проницаемости мембран, селективности и уменьшения обрастания.

Использование наночастиц в производстве мембран позволяет как в высокой степени контролировать загрязнение мембран, так и создавать желаемую структуру, а также влиять на их функциональные возможности. Мембраны на основе наночастиц могут быть разработаны путем сборки искусственных наночастиц в пористые мембраны или их смешивания с полимерными или неорганическими мембранами [13].

Наиболее часто используемыми наночастицами для создания наноструктурированных керамических мембран при очистке воды являются оксиды металлов, также используемые в полимерных структурах, например, оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид титана (TiO_2). Наночастицы серебра также использовались для изготовления функциональных мембран для предотвращения биологического обрастания. Более специфичен для керамических мембран оксид железа (Fe_2O_3). Изготовление керамических мембран с использованием наночастиц оксидов металлов обеспечивает дополнительные функциональные возможности, которые могут катализировать реакции разложения загрязняющих веществ в окислительных условиях. В этом отношении керамические мембранные материалы открывают широкие возможности для изготовления мембран на основе наночастиц. Имобилизация наночастиц на керамические материалы позволяет получить поры большего размера, чем обычное спекание керамики [12]. В таблице 5.2 приведены характеристики наносимых наночастиц [12].

Таблица 5.2

Характеристики наночастиц как материала для покрытия мембран

Тип наночастиц	Размер, нм	Функциональное назначение
Диоксид титана	20–30	Химическая стойкость
Оксид железа	4–6	Сорбент Катализ
Серебро	1–70	Предотвращение биообрастания
Алюмоксан	10–21	Высокая водопроницаемость Узкое распределение размеров
Ферроксан	100	Устойчивость к кислотам, коррозионной среде и окислителям
Углеродные нанотрубки	1–9	Уникальная структура, сорбент, электро- и теплопроводность

Интеграция функциональных наночастиц с керамическими мембранами, очевидно, лежит в основе технологий гибридных керамических мембран [41]. Однако для изготовления керамических мембран на основе наночастиц необходимо преодолеть несколько технических трудностей. Это делает использование наночастиц в керамических мембранах менее простым, чем полимерные мембраны, на которые легче воздействовать.

5.3. Технологические решения для применения керамических мембран в схемах очистки природных и сточных вод

Авторы [5] использовали мембраны из диоксида титана с отсечкой по молекулярной массе 15 кДа в системе озонирования/мембрана, в которую подавалась озерная вода, предварительно профильтрованная через фильтр из стекловолокна

0,45 мм. Применение газообразного озона перед фильтрацией привело к значительному снижению загрязнения мембраны. Эффект озонирования не может быть объяснен физическим размыванием фильтрационной корки. Снижение pH привело к одновременному увеличению концентрации растворенного озона в питательной воде и улучшению восстановления потока пермеата. Увеличение концентрации озона выше порогового значения не оказало положительного влияния на восстановление потока пермеата. Считается, что разложение озона, приводящее к образованию ОН или других радикалов на поверхности мембраны, приводит к разложению органических загрязнителей на поверхности и уменьшает степень загрязнения мембраны.

В работе [42] эффективность озонирования была исследована с точки зрения борьбы с загрязнением мембраны при очистке питьевой воды *in situ*. Компактная установка производительностью 120 м³/сутки была построена путем интеграции методов коагуляции, озонирования и керамической мембраны в одном резервуаре. Была выбрана плоская керамическая мембрана с размером пор 60 нм. Количество загрязняющих веществ измеряли по общему органическому углероду и растворенному органическому углероду. Свойства органических обрастаний характеризовались гидрофобностью и удельным поглощением ультрафиолета. Результаты показали, что загрязнение мембраны было уменьшено за счет озонирования *in situ* с дозировками озона 2,0 ~ 2,5 мг/л; время рабочего цикла мембраны может быть удвоено в испытанных условиях. Тем не менее, мембранное загрязнение постепенно накапливалось при наличии растворенного органического углерода в качестве основного загрязняющего вещества. Озонирование *in situ* могло преобразовать органические молекулы в более мелкие и образовать больше карбоксильных групп, что сделало их более гидрофильными в процессе окисления. Сделан вывод, что внутри пор мембраны произошло озонирование, что привело к изменению молекулярной структуры органики. Считается, что озонирование «*in situ*» имеет существенное значение для улучшения ультрафильтрации при очистке питьевой воды.

В статье [43] описан гибридный процесс удаления As(III) и As(V) из питьевой воды, основанный на двух последовательно соединенных керамических мембранных модулях. Первый модуль служит эффективным распределителем озона в поток воды и использует функционализированные ультрафильтрационные мембраны. Второй модуль служит адсорбером As(V) и использует микрофильтрационные мембраны с осажденными в порах наночастицами оксида железа. Описаны синтез мембранных материалов и оценка процесса обработки сырьевого потока, содержащего 70 ppb As(III) + As(V). Как показали результаты, можно было добиться полного удаления всех ионов мышьяка. Регенерация мембраны и восстановление фильтрующей способности могут быть достигнуты путем термообработки мембраны при 110 °С в течение 24 ч.

В работе [44] исследовано применение керамических мембран для обработки пластовой воды на нефтяных месторождениях с целью обратной закачки в морские установки. Нефтепромысловая пластовая вода содержит не только сложную смесь органических и неорганических соединений, но и значительное количество взвешенных твердых частиц и нефти и жира, которые необходимо почти полностью удалить перед закачкой (повторным использованием) в нефте-

промысловых пластах. Для отделения обоих загрязняющих веществ от нефтепромысловой пластовой воды была описана мембранная технология как потенциальное решение. Для данного исследования в экспериментах использовалась капиллярная ультрафильтрационная керамическая мембрана (ZrO_2). Пермеат, полученный с помощью мембран, не содержал взвешенных твердых частиц и имел концентрацию нефти и жира менее 5 мг/л. На основании полученных результатов можно выделить процесс сепарации с керамической мембраной как перспективную технологию обработки нефтепромысловых пластовых вод на морских установках, способную генерировать поток пермеата, пригодный для обратной закачки в ограниченные пласты нефтяных месторождений.

Как показано в обзоре [10], многие факторы влияют на загрязнение мембран. Взаимодействие этих факторов при очистке природных и сточных вод обобщено на рис. 5.4.

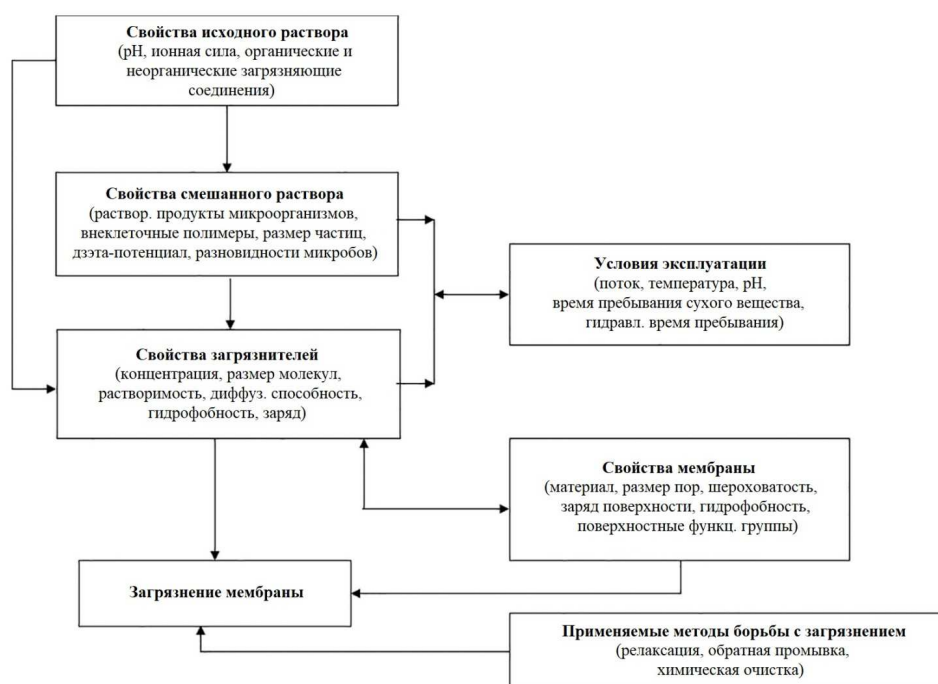


Рис. 5.4. Схема взаимодействия факторов, влияющих на загрязнение мембран при очистке природных и сточных вод

Заключение

Таким образом, анализ рассмотренных работ показывает, что керамические мембраны перспективны для решения ряда проблем промышленной экологии, связанных с очисткой вод различного происхождения, состава и назначения. Показаны преимущества керамических мембран по сравнению с полимерными. В частности, керамические мембраны имеют более высокую механическую прочность, термическую и химическую стойкость, более высокую устойчивость к загрязнению и более длительный срок службы. Рассмотрены эксплуатационные характеристики мем-

бран. Охарактеризованы материалы, применяемые для изготовления керамических (композиционных) мембран. Керамические мембраны изготавливаются с использованием неорганических материалов (оксидов алюминия, циркония, титана, природных глин, цеолита, туфа, золы уноса и др.), наночастиц, а также путем создания полимер-керамических композитов. Рассмотрены этапы и технологии получения керамических мембран. Приведены технологические решения использования керамических мембран для водоподготовки и очистки сточных вод.

Список источников

1. Орехова Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: дис. ... д-ра техн. наук / ФГБОУ ВПО «Магнитогорск. гос. техн. ун-т». Магнитогорск, 2014. – 388 с.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Москва: Химия, 1989. 512 с.
3. Водоподготовка: справочник / под ред. С.Е. Беликова. Москва: Аква-Терм, 2007. 240 с.
4. Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O. Nanoporous high-temperature filters based on Ti–Al ceramic SHS materials // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46(14). P. 23180–23185. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.098
5. Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes / S. Bhavana Karnik, H.R. Simon Davies, C.Kuan Chen [et al.] // *Water Research*. 2005. Vol. 39. P. 728–734. DOI: 10.1016/j.watres.2004.11.017
6. Seyed M. S., Shirley G.-T., Ali Al. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 200. P. 198–220. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.04
7. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies / P.S. Goh., W.J. Lau, M.H.D. Othman [et al.] // *Desalination*. 2018. Vol. 425. P. 130–155. DOI: 10.1016/j.desal.2017.10.018
8. Characterization of fouling processes in ceramic membranes used for the recovery and recycle of oil sands produced water / Yv.Thibault, J. Gamage McEvoy, S. Mortazavi [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 540. P. 307–320. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.065
9. Chen Li, Wenjun Sun, Zedong Lu et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review // *Water Research*. 2020. Vol. 175. P. 115674. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115674
10. Muhammad B.A., Zhenghua Z. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 418. P. 129481. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129481
11. Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: A review / A. Thanigaivelan, J.K. Noel, G. Sruthi [et al.] // *Journal of Environmental Management*. 2021. Vol. 293. P. 112925. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112925
12. Kim J., Van der Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment // *Environmental Pollution*. 2010. Vol. 158. P. 2335–2349. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.03.024
13. Piyush M., Somen J., Kaustubha M. Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic-polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater // *Desalination*. 2011. Vol. 282. P. 54–62. DOI: 10.1016/j.desal.2011.06.071

14. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment / Z. He, Z. Lyu, Q. Gu [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 578. P. 123513. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.05.074
15. One-step preparation of high-performance bilayer α -alumina ultrafiltration membranes via co-sintering process / D. Zou, M. Qiu, X. Chen [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. Vol. 524. P. 141–150. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.025
16. High-Performance Multifunctional TiO₂ Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment / X. Zhang, T. Zhang, J. Ng [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2009. Vol. 19(23). P. 3731–3736. DOI: 10.1002/adfm.200901435
17. Preparation of bridged silica RO membranes from copolymerization of bis(triethoxysilyl)ethene/(hydroxymethyl)triethoxysilane. Effects of ethylene-bridge enhancing water permeability / T. Zheng, K. Yamamoto, M. Kanezashi [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 546. P. 173–178.
18. Mansoor K. New nanopore zeolite membranes for water treatment // *Desalination*. – 2010. Vol. 251(1-3). P. 176–180. DOI: 10.1016/j.desal.2009.11.036
19. Recovery of lignin from water and methanol using low-cost kaolin based tubular ceramic membrane / P. Singh, N.A. Manikandan, M. Purnima [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 38. P. 101615. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101615
20. Vasanth D., Pugazhenti G., Uppaluri R. Performance of Low Cost Ceramic Microfiltration Membranes for the Treatment of Oil-in-water Emulsions // *Separation Science and Technology*. 2013. Vol. 48(6). P. 849–858. DOI: 10.1080/01496395.2012.712598
21. Elaboration of new ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash applied to waste water treatment / I. Jedidi, S. Saïdi, AndréLarbot [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 172(1). P. 152–158. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.151
22. New clay–alumina porous capillary supports for filtration application / S. Sarkar, S. Bandyopadhyay, S. Khemakhem et al. // *Journal of Membrane Science*. 2012. Vol. 392–393. P. 130–136. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.12.010
23. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity / J. Cao, X. Dong, L. Li [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. Vol. 34(13). P. 3181–3194. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011
24. Malik N., Bulasara V.K., Basu S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46(5). P. 6889–6898. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.184
25. Lee M., Wu Z., Li K. Advances in ceramic membranes for water treatment // *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. 2015. P. 43–82. DOI: 10.1016/B978-1-78242-121-4.00002-2
26. Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route / F. Li, Y. Yang, Y. Fan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2012. Vol. 397–398. P. 17–23. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.01.005
27. Novel pore size tuning method for the fabrication of ceramic multi-channel nanofiltration membrane / X. Chen, Y. Zhang, J. Tang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 552. P. 77–85. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.01.056
28. Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and application to remove Hg(II) and As(III) using polymer enhanced ultrafiltration / S. Jana, A. Saikia, M.K. Purkait [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 170(1). P. 209–219. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.056
29. Bissett H., Zah J., Krieg H.M. Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports // *Powder Technology*. 2008. Vol. 181. P. 57–66. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.06.005
30. Lee S.-J., Kim J.-H. Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes // *Water Research*. 2014. Vol. 48. P. 43–51. DOI: 10.1016/j.watres.2013.08.038

31. Catalytic membrane materials with a hierarchical porosity and their performance in total oxidation of propene / C. Yacou, A. Ayrat, A. Giroir-Fendler [et al.] // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 156. P. 216–222. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.04.025
32. Bosc F., Lacroix-Desmazes P., Ayrat A. TiO₂ anatase-based membranes with hierarchical porosity and photocatalytic properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 304. P. 545–548. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.09.064
33. One-pot synthesis of structured ceramic monoliths with adjustable porosity / G.L. Drisko, A. Zelcer, V. Luca [et al.] // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 4379–4385. DOI: 10.1021/cm100764e
34. Formation of interpenetrating hierarchical titania structures by confined synthesis in inverse opal / B. Mandlmeier, J.M. Szeifert, D. Fattakhova-Rohlfing [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 17274–17282. DOI: 10.1021/ja204667e
35. Hierarchical porous ceramic membrane with energetic ozonation capability for enhancing water treatment / Y. Zhu, S. Chen, X. Quan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2013. Vol. 431. P. 197–204. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.048
36. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water / B. Hofs, J. Ogier, D. Vries [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – Vol. 79(3). – P. 365–374. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.03.025
37. Preparation of TiO₂/SiO₂ ceramic membranes via dip coating for the treatment of produced water / S.S. Marzouk, V. Naddeo, F. Banat [et al.] // *Chemosphere*. 2021. Vol. 273. P. 129684. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129684
38. Matsumoto Y., Sudoh M. Suzuki Y. Preparation of composite UF membranes of sulfonated polysulfone coated on ceramics // *J. Membr. Sci.* 1999. Vol. 158. P. 55. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00032-0
39. Nandi B.K., Uppaluri R., Purkait M.K. Effects of dip coating parameters on the morphology and transport properties of cellulose acetate–ceramic composite membranes // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 330. P. 246. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.071
40. Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology / F. Xiangli, W. Wei, Y. Chen, W. Jin [et al.] // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 311. P. 23. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.11.054
41. Lee H.J., Yeo S.Y., Jeong S.H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38. – P. 2199. DOI: 10.1166/jbn.2007.022
42. In situ ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment / X. Zhang, J. Guo, Li. Wang [et al.] // *Desalination*. 2013. Vol. 328. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.desal.2013.08.010
43. Ceramic membrane materials and process for the removal of As(III)/As(V) ions from water / S. Sklari, A. Paganaa, L. Nalbandiana [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. 2015. Vol. 5. P. 42–47. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.12.010
44. Weschenfelder S.E., Ana M.T. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015. Vol. 131. P. 51–57. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.04.019

Глава 6. МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Е. Панасенко, И.А. Ткаченко

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток, Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/108-143>

Аннотация. *Описаны композиционные материалы состава $Fe_2O_3-SiO_2$ и $CoFe_2O_4-SiO_2$, полученные из различных видов сырья, в том числе с использованием биогенного диоксида кремния из шелухи риса в качестве носителя. Показано, как варьирование условий синтеза позволяет получать материалы различного состава и морфологии, размер частиц оксидов железа и феррита кобальта варьирует от 5 до 800 нм. Приведены данные рентгенофазового анализа, мёссбауэровской и ИК-спектроскопии, ДТА, магнитные характеристики и сорбционные свойства по отношению к модельному красителю метиленовому синему.*

Ключевые слова: *оксиды железа, феррит кобальта, диоксид кремния, композиционные материалы, магнитные свойства, сорбенты.*

Chapter 6. MAGNETICALLY ACTIVE COMPOSITE SORBENTS FROM AGRICULTURAL AND MINERAL RAW MATERIALS

A.E. Panasenko, I.A. Tkachenko

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

Abstract. *Composite materials of the composition $Fe_2O_3-SiO_2$ and $CoFe_2O_4-SiO_2$ obtained from various types of raw materials, including using biogenic silicon dioxide from rice husks as a carrier, are described. It is shown how varying the synthesis conditions makes it possible to obtain materials of different composition and morphology, the particle size of iron oxides and cobalt ferrite varies from 5 to 800 nm. The data of X-ray phase analysis, Mössbauer and FTIR spectroscopy, DTA, magnetic characteristics and sorption properties with respect to the model dye methylene blue are presented.*

Keywords: *iron oxides, cobalt ferrite, silicon dioxide, composite materials, magnetic properties, sorbents.*

Магнитоактивные материалы привлекают внимание исследователей, и особый интерес вызывают композиционные магнитные материалы, преимуществами которых является возможность совмещать магнитные свойства с другими полезными характеристиками, например, сорбционными [1–3].

Получение эффективных сорбентов по отношению к загрязнителям различной природы (красители, тяжелые металлы, радионуклиды и др.) является весьма актуальной задачей для очистки биосферы, водных объектов или поверхности суши. Сорбенты, обладающие магнитными свойствами, могут быть перемещены путем приложения внешнего магнитного поля, что позволяет облегчить их отделение после сорбции от элюата, и может быть использовано для адресной доставки сорбированных лекарственных препаратов, а также создания материалов с магнитооптическими свойствами [4], магниточувствительных сорбентов [5], сенсорных материалов и для применения их в биомедицинских технологиях [6].

Сочетание пористого кремнезема и магнитных наночастиц – один из способов получения новых магнитных композитных материалов [7]. В зависимости от области применения на используемые материалы накладывается ряд требований, в частности, к химической чистоте, магнитным и сорбционным свойствам, составу и морфологии [8–12].

Пористый кремнезем является хорошо изученным материалом, который находит широкое применение в качестве сорбента [12, 13]. К его преимуществам относятся хорошие сорбционные свойства, нетоксичность, химическая инертность и возможность модификации поверхности. Его морфологию и размер частиц можно легко контролировать по сравнению с другими материалами, он обладает упорядоченной структурой, высокой удельной поверхностью, регулируемой пористостью и узким распределением пор по размерам, а также высокой термической стабильностью и механической прочностью [14].

Для создания композиционных материалов на основе пористого кремнезема и магнитоактивных частиц преимущественно используют частицы оксидов железа. Существуют различные методы синтеза таких композитных материалов [8, 15], а их свойства, в том числе сорбционные, зависят от исходного материала, способа получения, химического и фазового состава и структуры материала.

Для оптимальной управляемости композитного материала внешним магнитным полем его намагниченность насыщения (M_s) и магнитная восприимчивость (χ) в слабых полях должны быть максимальными. Напротив, остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c) должны быть минимальными, чтобы упростить диспергирование и избежать агрегации частиц. Низкая остаточная намагниченность способствует агрегативной устойчивости частиц; с этой точки зрения, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает оптимальными магнитными свойствами среди других оксидов железа.

Также для получения магнитных сорбентов перспективно использование наноразмерных ферритов металлов, которые обладают более высокой химической и термической устойчивостью по сравнению с оксидами железа, а их свойства в виде наноразмерных частиц значительно отличаются от объемных магнитных материалов [16]. В работах [6, 17–19] для получения магнитоактивных сорбционных материалов был использован феррит кобальта CoFe_2O_4 со структурой шпинели. Существует много методов получения частиц феррита кобальта, таких как соосаждение, золь-гель синтез, гидротермальный метод [20, 21]. Используют также различные ПАВ [22], олеиновую кислоту [23, 24], лимонную кислоту [25], полиакрилат [26], ацетилацетонаты метал-

лов с лауриновой кислотой [27], олеиновой кислотой [28] и комплексы без ПАВ [29]. Магнитные композиционные сорбенты, частицы которых образованы ядром из феррита кобальта, покрытым оболочкой из диоксида кремния, нетоксичны, химически устойчивы и обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим красителям [1, 28].

Феррит кобальта обладает специфическим свойством – высокочастотной релаксацией суперпарамагнетик/ферромагнетик, которая зависит от размера и состава частиц [19]. Он представляет собой магнитожесткий материал с высокими значениями коэрцитивной силы и обладает высокой химической стабильностью [30, 31]. Такое сочетание свойств делает его перспективным для использования в магнитных жидкостях [32], постоянных магнитах [33], системах хранения цифровых данных с высокой плотностью записи [34], адресной доставке лекарств [35] и катализе [36]. Композиционные материалы на основе феррита кобальта, в том числе с диоксидом кремния (SiO_2), представляют большой интерес [37, 38]. При этом физические и химические свойства CoFe_2O_4 сильно зависят от способа получения, который определяет расположение катионов в тетраэдрических или октаэдрических позициях шпинельной структуры, кристалличность, морфологию и размер частиц.

Успешное применение магнитных наночастиц в значительной степени зависит от их стабильности при воздействии различных внешних факторов. Наночастицы часто химически высокоактивны из-за высокой площади поверхности, что, как правило, приводит к потере магнетизма. Кроме того, необходимо учитывать, что термическая обработка магнитного материала, например, для регенерации сорбента, может изменить его магнитные свойства, включая необратимый фазовый переход. Для химической стабилизации магнитных наночастиц они могут быть покрыты защитным слоем кремнезема. Подобные материалы типа «ядро-оболочка» привлекают все большее внимание [9, 39, 40].

Используемые методы получения магнитоактивных материалов на основе кремнезема обычно заключаются в двухстадийном синтезе композиционного материала из диоксида кремния и оксидов железа. Такие методы часто предполагают использование кремнийорганических прекурсоров, что приемлемо для лабораторного синтеза, но значительно сужает их масштабное применение в промышленности [41]. Также существующие магнитные композиционные материалы отличаются химической нестабильностью в случае использования Fe_3O_4 [42] и высокой стоимостью из-за сложной технологии получения или использования дорогостоящих реагентов, например, золь-гель метода с ПАВ-темплатами [43, 44].

Один из подходов к созданию оболочки из диоксида кремния на поверхности магнитных частиц – гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии феррита кобальта, в качестве темплата используется додецилфенилсульфонат натрия [1]. Образование оболочки из SiO_2 оказывает стабилизирующее действие на агрегатную устойчивость частиц феррита кобальта. Феррит кобальта в этом случае может быть синтезирован при соосаждении нитратов металлов в присутствии NaOH [22], либо из стехиометрической смеси ацетилацетонатов железа(III) и

кобальта(II) в среде гексадекандиола, олеиновой кислоты, олеинамина и бензилового эфира.

Используются и другие подходы к синтезу подобных нанокompозитов [20, 21, 24, 45], в результате которых получаются материалы со структурой: ядро CoFe_2O_4 – оболочка SiO_2 , смесь наночастиц CoFe_2O_4 и SiO_2 , или частицы SiO_2 , покрытые наночастицами CoFe_2O_4 . В целом известные магнитные композиционные материалы либо отличаются сложной технологией получения, либо требуют использования дорогостоящих реагентов [12, 43, 46–48]. Такое положение вещей существенно ограничивает практическое использование данных материалов.

Выходом может стать использование альтернативных источников сырья, например, аморфного биогенного кремнезема из шелухи риса [49, 50]. К преимуществам биогенного диоксида кремния относятся его аморфное состояние, высокая чистота, развитая пористость и высокая удельная поверхность, что позволяет использовать материалы на их основе в качестве высокоэффективных сорбентов [51, 52]. Поскольку рисовая шелуха является отходом производства, такой подход решает одновременно вопрос удешевления синтеза композиционных материалов и задачу утилизации сельскохозяйственных отходов.

Данная глава посвящена композиционным материалам Fe_2O_3 – SiO_2 и CoFe_2O_4 – SiO_2 , полученным авторами, описанию методов их синтеза, морфологии, состава, магнитных и сорбционных свойств.

6.1. Получение композиционных материалов

Среди многообразия известных магнитных материалов различные оксидные соединения железа сочетают в себе высокую магнитную восприимчивость, химическую устойчивость и простоту получения, наряду с доступностью исходных реагентов. К таким веществам можно отнести как собственно оксиды железа – магнетит Fe_3O_4 и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и феррит кобальта CoFe_2O_4 , изоструктурный магнетиту, но обладающий большей химической стабильностью.

Характеристики магнитоактивных материалов и возможность их практического использования в значительной степени определяются их морфологией и фазовым составом, которые, в свою очередь, задаются методикой синтеза и конкретными условиями получения. Существуют несколько принципиальных схем получения композиционных магнитоактивных железосодержащих материалов, которые задают количественный и фазовый состав, сорбционные и магнитные свойства получаемых материалов.

Метод I. Методика соосаждения заключается в одновременном взаимном гидролизе кислого раствора Fe^{3+} и щелочного раствора SiO_3^{2-} при фиксированном значении pH реакционной смеси, с образованием соосажденного неструктурированного композитного материала [53].

Количественный состав полученных композиционных материалов существенно зависит от кислотности реакционной среды, при этом зависимость нелинейная и трудно прогнозируемая. Так, при увеличении pH от 1,3 до 1,9 (при исходном молярном соотношении Si:Fe = 1:0,1) содержание Fe_2O_3 увеличилось с 13,9 до 34,4%. Однако дальнейшее увеличение pH не приводит к росту содер-

жания железа. Варьирование соотношения реагентов позволяет получить композиционные материалы с содержанием железа до 63,9%. При этом материал содержит от 11,8 до 26,4% воды, химически связанной как с диоксидом кремния, так и с оксигидроксидами железа.

В соосажденном композиционном материале $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, по данным СЭМ, размер частиц составляет около 100–150 нм. Изометричные частицы без граней образуют агрегаты размером 3–5 мкм.

Преимуществами такого способа являются его максимальная простота и высокая скорость получения продукта, к недостаткам относятся низкая химическая устойчивость полученного материала к кислотному выщелачиванию и сложность получения материала заданного состава.

Метод II состоит в осаждении слоя кремнезема на железосодержащие частицы коллоидного размера с образованием структуры «ядро-оболочка» [53]. Принцип метода заключается в том, что гидролиз аниона SiO_4^{2-} протекает не только в кислой среде с образованием геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но и в основной – с образованием особой коллоидной формы поликремниевой кислоты, так называемого «активного кремнезема», который находится в динамическом равновесии между жидкой и твердой фазами. Добавление избыточного количества силиката натрия при контроле ионной силы реакционной среды (т.е. заданной концентрации ионов Na^+) приводит к смещению данного равновесия и регулируемому осаждению слоя SiO_2 на поверхности частиц твердой фазы. Осаждение кремнезема на поверхности взвешенных твердых частиц происходит несколько медленнее, но позволяет получить желаемую морфологию, например, покрытие кремнеземом частиц другого вещества [54]. Данный метод был использован в нескольких вариациях.

Оболочка из диоксида кремния была нанесена таким способом на взвешенные заранее синтезированные частицы ферригидрита коллоидного размера. Содержание железа в полученном композитном материале составляет 25,7%. Частицы материала изометричные, имеют неправильную форму, размером около 10–30 нм (рис. 6.1). Из ТЭМ-изображения (рис. 6.1б) видно, что частицы состоят из темного ядра (оксид железа), покрытого более светлой оболочкой (кремнезем).

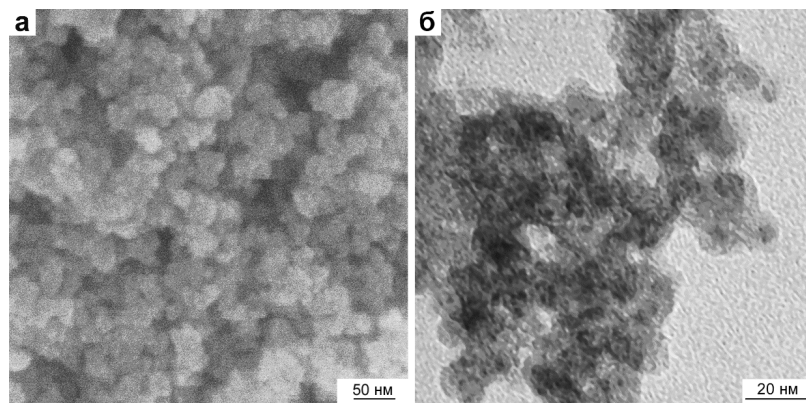


Рис. 6.1. СЭМ (а) и ТЭМ (б) микрофотографии композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом осаждения (II)

Если при получении композиционного материала по методу II в реакционной среде повышают концентрацию ионов Na^+ , это приводит к компенсации и уменьшению поверхностного заряда отрицательно заряженных частиц образовавшейся кремниевой кислоты и их агрегации, т.е. коагуляции коллоидного раствора. При этом если сохраняются условия для дальнейшего осаждения диоксида кремния, образуются полиядерные частицы, включающие несколько железосодержащих ядер в единой глобуле из диоксида кремния [55, 56].

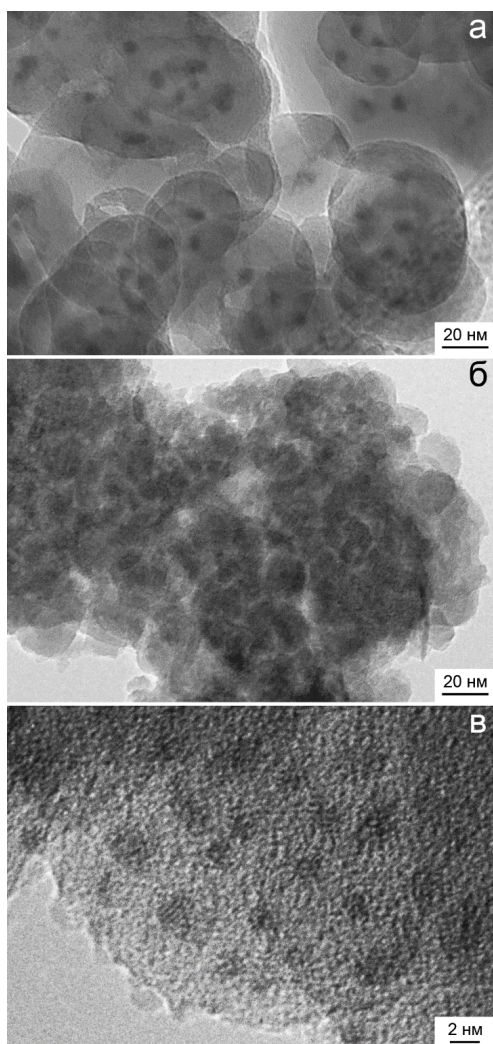


Рис. 6.2. Микрофотографии полиядерных частиц в композиционных материалах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методом осаждения (II)

На просвечивающих электронных микрофотографиях (рис. 6.2) видно, что такие частицы представляют собой глобулы размером 50–150 нм, каждая из которых включает несколько темных железосодержащих ядер размером 5–15 нм, рассредоточенных в более светлой матрице из диоксида кремния (рис. 6.2а). Такое строение частиц обусловлено способом их получения, включающим медленное наращивание оболочек из диоксида кремния на железосодержащих ядрах, сопровождающееся их срастанием, с последующим ростом общего кремнеземного слоя и формированием единой полиядерной частицы округлой формы.

Полиядерные частицы имеют размер от 20 до 50 нм (рис. 6.2б), при большом увеличении внутри просматриваются темные железосодержащие образования размером 2–3 нм (рис. 6.2в). Следует отметить, что видимые на фотографии железосодержащие частицы имеют более однородные размеры, чем в образце материала с моноядерными частицами (рис. 6.1), каждая из которых содержит только одно железосодержащее ядро.

Аналогичным образом оболочка из SiO_2 была нанесена на поверхность заранее синтезированных взвешенных коллоидных частиц феррита кобальта CoFe_2O_4 , с варьированием кратности нанесения, концентрации реагентов и их соотношения [57].

По данным электронной микроскопии, композиционные материалы, полученные методом осаждения, состоят из агломератов размером 10–50 мкм (рис. 6.3а). Отдельные частицы имеют размер 150–200 нм (рис. 6.3б) и представляют собой диоксид кремния (светло-серые округлые образования) с включениями отдельных частиц феррита кобальта размером 10–20 нм (многочисленные темные частицы).

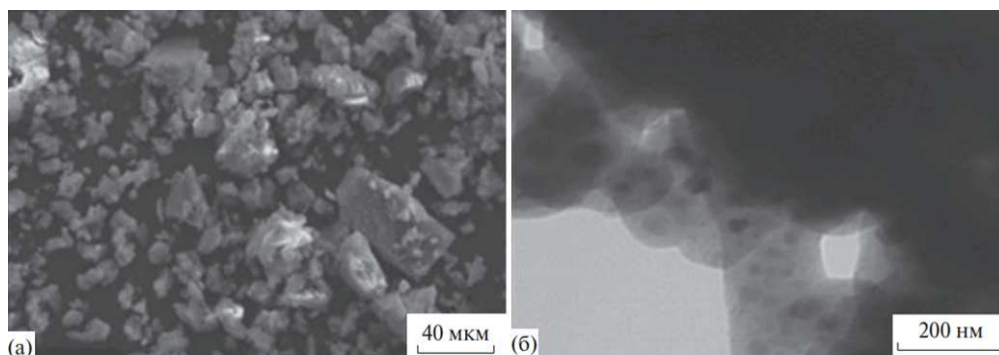


Рис. 6.3. Микрофотографии композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных методом осаждения (II)

Метод III, в отличие от предыдущих, основан на получении оксидов железа не при гидролизе растворов солей Fe^{3+} , а при термическом разложении нестойких соединений железа. Одним из таких прекурсоров может быть оксалат железа. При этом структура материала задается твердым темплатом – биогенным диоксидом кремния, предварительно полученным из плодовых оболочек (шелухи) риса по методике [49], содержание основного вещества $\geq 99\%$. Кремнезем растительного происхождения пропитывали 6%-ным и 2%-ным водным раствором оксалата железа (III) с последующим прокаливанием при 400°C [55].

Строение материалов, полученных методом III, определяется структурой биогенного кремнезема, которая, в свою очередь, зависит от клеточного строения растительных тканей риса. На рис. 6.4 представлены микрофотографии материала, полученного на основе биогенного кремнезема методом пропитки с последующей термической обработкой при 400°C . Исследуемые материалы состоят как из сферических частиц диаметром около 50–100 нм, с неровной поверхностью (рис. 6.4а, б), в которых, по данным микронного анализа, от 0,5 до 6% железа, так и из частиц кремнезема, сохраняющих структуру растительных тканей, с порами диаметром около 5 мкм (рис. 6.4в). Наличие двух различных типов частиц кремнезема связано с различными формами кремния в исходном растительном материале. Известно, что в рисовой шелухе (РШ) кремний содержится в виде двух неэквивалентных форм [58]: около 75% находится в форме диоксида, и эта часть сохраняет клеточную структуру растительных тканей при выделении чистого SiO_2 путем прокаливании растительного материала при 600°C . Остальная часть кремния, около 25%, находится в форме кремний-органических соединений, которые при прокаливании рисовой шелухи образуют агломераты мелкодисперсных сферических частиц кремнезема [59, 60]. В ком-

позиционном материале избыточное количество оксалата железа, не проникающего в поры между сферическими частицами, при прокаливании по методу III (400 °C) образует хлопьевидные частицы оксидов железа, объединенные в группы размером около 2 мкм (рис. 6.4г).

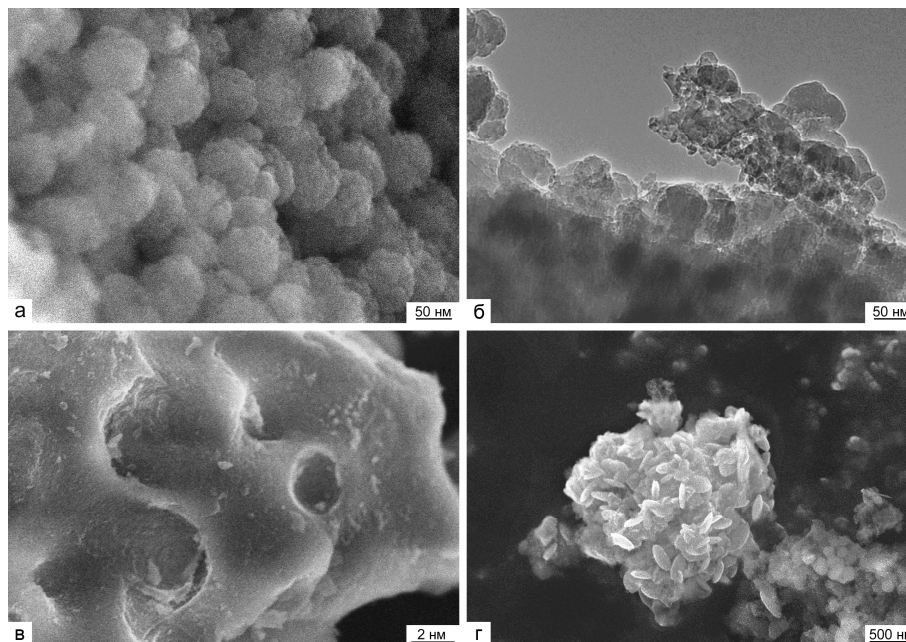


Рис. 6.4. Микрофотографии композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методом пропитки (III)

Аналогичным образом биогенный аморфный диоксид кремния был пропитан растворами ацетилацетонатов железа и кобальта с последующим прокаливанием при 400 °C. Материалы, полученные методом пропитки на основе биогенного диоксида кремния, сохраняют структуру растительной ткани (рис. 6.5а). В их структуре видны пустоты, повторяющие форму растительных клеток (рис. 6.5б) размером 5–10 мкм, в которых присутствуют включения частиц феррита кобальта размером 100–200 нм.

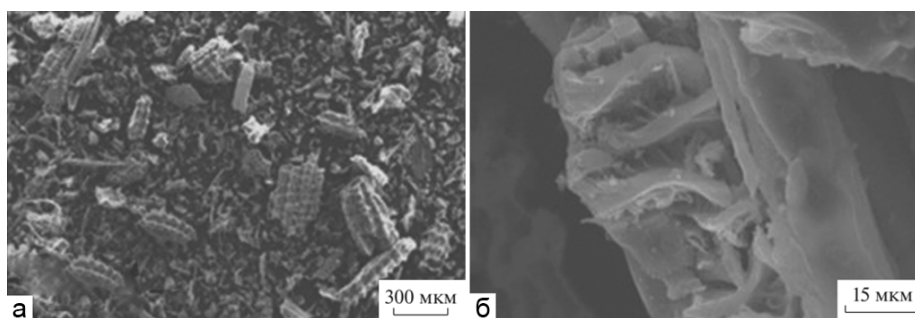


Рис. 6.5. Микрофотографии композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных методом пропитки (III)

Метод IV. В качестве структурообразующей кремнийсодержащей матрицы был использован природный минерал вермикулит Ковдорского месторождения состава $(MgFe_{0,8})Ca_{0,9}Al_{0,4}Si_3O_{11,7} \cdot H_2O$. Его суспендирование в соляной кислоте приводит к выщелачиванию катионов металлов из межслоевого пространства и частичной эксфолиации алюмосиликатных пакетов. Введение в такую суспензию готовых частиц феррита кобальта $CoFe_2O_4$ или смеси растворов ацетилацетонатов кобальта $Co(acac)_2$ и железа $Fe(acac)_3$ с последующим прокаливанием при $600^\circ C$ приводит к образованию сложного композиционного материала, который содержит от 9,7 до 20,2% оксидных фаз железа и кобальта [61].

Материал частично сохраняет кристаллическую структуру слоистого алюмосиликата и его морфологию. Частицы кристаллических алюмосиликатов состава $MAiSi_xO_y$ ($M - Na, K, Mg$) имеют плоскую форму и слоистую структуру, их поверхность покрыта конгломератами оксидов кремния и металлов со средним размером от 100 до 800 нм (рис. 6.6).

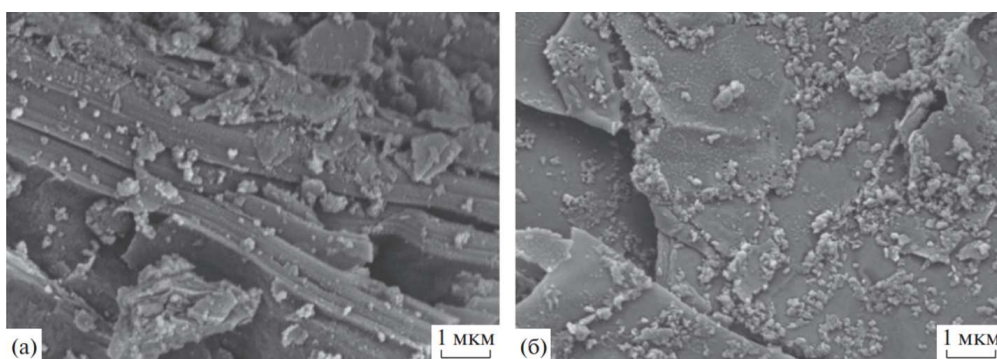


Рис. 6.6. Микрофотографии композиционных материалов на основе вермикулита, полученных методом IV

Таблица 6.1

Состав композиционных магнитоактивных материалов, полученных разными методами

Метод получения	Fe_2O_3 , %	H_2O , %
Материалы $Fe_2O_3-SiO_2$		
I	13,9–63,9	11,8–26,4
II	3,1–29,8	2,5–18,7
III	1,9–29,3	6,1–13,4
Материалы $CoFe_2O_4-SiO_2$		
Метод получения	$CoFe_2O_4$, %	H_2O , %
II	21,1–59,2	н/о
III	3,8–4,1	н/о
IV	9,7–20,2	н/о

Образцы сравнения		
Реактив $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	11,5
Биогенный SiO_2	–	2,6
Ферригидрит [52]	69,0	29,1

6.2. Фазовый состав

Различные оксидные соединения железа существенно различаются по своим магнитным свойствам. Поэтому для практического использования магнитоактивных композиционных материалов на их основе необходимо твердо знать фазовый состав и иметь возможность им управлять. Обычно метод рентгенофазового анализа дает достаточно полную картину о фазовом составе материала. Однако в случае наноразмерных частиц или аморфных материалов он оказывается малоинформативным. Вследствие этого исследователям приходится прибегать и к другим физическим методам изучения состава материала.

6.2.1. Композиционные материалы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Согласно данным рентгенофазового анализа, композиционные материалы, полученные методами I и II, являются аморфными, на рисунке 6.7 представлены типичные рентгенограммы для образцов с содержанием оксида железа 64 % (а) и 26 % (б). Видны два широких пика при $2\theta \approx 35^\circ$ и 63° , характерные для слабо кристаллизованных оксидов железа (ферригидрит, маггемит и гематит) с размерами кристаллов менее 3 нм [52, 62]. При низком содержании железа виден еще один максимум при $2\theta \approx 24^\circ$ (рис. 6.7б), характерный для аморфного SiO_2 [12]. Для наноразмерных частиц идентификация конкретного оксида железа на основе данных РФА затруднена из-за значительного уширения пиков вследствие размерного эффекта.

Как известно, гидролиз кислых растворов солей железа может привести к образованию различных оксидов и оксогидроксидов железа, в зависимости от исходных соединений и условий реакции. Однако при быстром гидролизе растворов Fe^{3+} обычно образуется аморфный нестехиометрический гидратированный оксогидроксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который также известен как ферригидрит. Его кристалличность, т.е. размер и упорядоченность кристаллов, в основном ниже, чем в других оксидных соединениях железа. Для слабо кристаллизованного ферригидрита характерно наличие двух широких пиков на рентгеновских дифрактограммах [52], что и наблюдается для полученных нами образцов (рис. 6.7а), следовательно, мы можем предположить, что синтезированные нами композиционные материалы содержат ферригидрит.

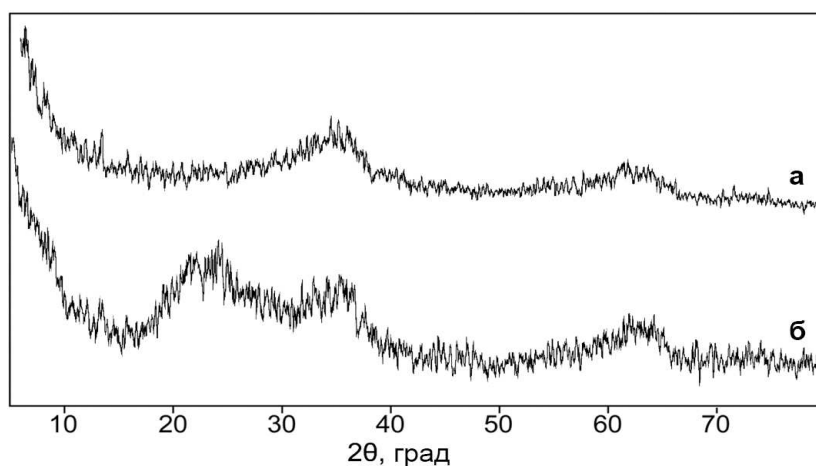


Рис. 6.7. Рентгенограммы композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методами I (а) и II (б)

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа не позволили однозначно определить фазовый состав образцов, полученных методами I и II. Поэтому для однозначного определения состава были применены другие физические методы исследования.

Вопрос идентификации фазового состава полученных материалов может быть частично освещен с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Среди спектроскопических методов мёссбауэровская спектроскопия (ядерная резонансная γ -спектроскопия поглощения) имеет то преимущество, что она специфична конкретно для железа, поскольку ^{57}Fe является удобным мёссбауэровски активным изотопом. Данный метод предоставляет информацию о магнитном поле на ядре, валентности Fe, типе координации и порядка в оболочке лиганда.

Как известно, мёссбауэровский изомерный сдвиг, δ , зависит от волновой функции электрона и отличается в различных ядерно-физических или химических условиях, поэтому он может дать информацию о степени окисления элемента. Квадрупольное расщепление, ϵ , в мёссбауэровском спектре отвечает квадрупольному взаимодействию между ядром и градиентом внешнего электрического поля. Его величина дает информацию о координационной симметрии ядра и количестве неэквивалентных атомных позиций [47, 52].

Мёссбауэровский спектр типичных образцов материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом II, представляет собой дублет (табл. 6.2), что согласуется с наличием иона железа (Fe^{3+}) в парамагнитном или суперпарамагнитном состоянии. Наличие, при комнатной температуре, в мёссбауэровском спектре только дублета является характерным для плохо кристаллизованных маггемита и гематита нанометрового размера, а также ферригидрита, независимо от кристалличности; для всех них мёссбауэровские параметры практически одинаковы [62, 63]. Другими словами, использование метода мёссбауэровской спектроскопии не позволило однозначно ответить на вопрос о фазовом составе полученных композиционных материалов.

Мёссбауэровские параметры композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Материал	δ , mm/s	ϵ , mm/s	Источник
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, метод II	0,34	0,68	
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, метод II, после 300 °С	0,35	0,72	
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, метод II, после 800 °С	дублет 1 (73,16 %)		
	дублет 2 (26,84 %)	0,34 0,31	0,65 1,10
Образцы сравнения			
ферригидрит	0,35	0,62	[39, 63]
	0,35	0,78	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	$\leq 0,02$	[39, 48]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (наночастицы)	0,32–0,35	0,75–0,90	[48]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37–0,39	0,02–0,09	[64]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (наночастицы)	0,30–0,35	0,66–0,78	[62, 64]

К сожалению, использование ИК-спектроскопии для анализа композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ также затруднено, поскольку спектр кремнезема имеет сильную полосу поглощения около 470 см^{-1} и ряд средних полос при 546 , 800 и 964 см^{-1} , которые перекрываются с характеристическими полосами поглощения связи Fe-O , тем более что последние выражены тем слабее, чем ниже степень кристалличности оксидного соединения железа. Из-за этого ИК-спектры композиционных материалов, полученных методами I и II, практически идентичны спектру чистого осажденного кремнезема и не являются информативными. Типичный спектр приведен на рис. 6.8.

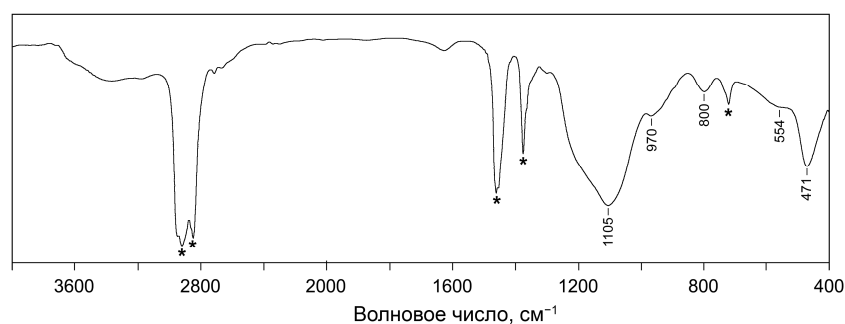


Рис. 6.8. ИК-спектр композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом осаждения (II). * – полосы поглощения вазелина

Таким образом, совокупность физических методов исследования позволила определить, что в состав композитных материалов, полученных с помощью методов I и II, входит, помимо диоксида кремния, ферригидрит.

Фазовый состав композитных материалов, полученных осаждением диоксида кремния на поверхность железосодержащих частиц, с образованием поли-

ядерной структуры и с использованием метода III, достаточно однозначно определялся с помощью рентгенофазового анализа и использование других физических методов не требовалось.

На рисунке 6.9 приведена рентгенограмма, характерная для материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного осаждением диоксида кремния на поверхность железосодержащих частиц, с образованием полиядерной структуры. Наблюдается набор широких максимумов, положение которых соответствует акагениту $\beta\text{-FeO(OH)}$ [65]. Большая ширина максимумов отражения говорит о слабой степени кристаллизованности, что является типичным для оксидных соединений железа нанометровой размерности.

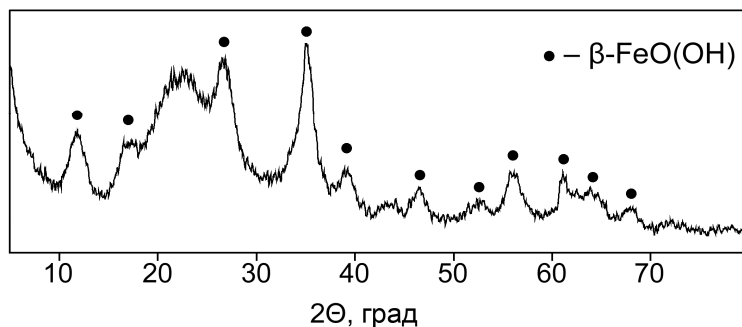


Рис. 6.9. Рентгенограмма композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с полиядерными частицами, полученного методом осаждения (II)

На рисунке 6.10 приведен пример рентгенограммы образцов, полученных по методу III. Согласно представленным данным, на рентгенограмме присутствуют выраженные рефлексы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Образование данной кристаллической модификации оксида железа (III), наблюдаемое при синтезе композиционных материалов по методу III, характерно для процессов разложения оксигидроксидов железа(III) при температуре выше 350°C [52].

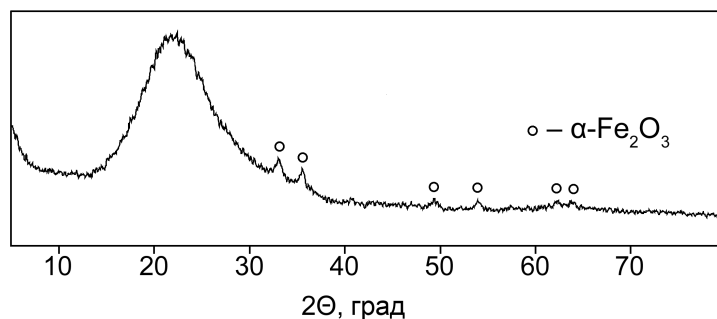


Рис. 6.10. Рентгенограмма композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом пропитки биогенного кремнезема (метод III)

Кроме указанных максимумов, на рентгенограммах всех образцов присутствует широкое гало (при 23°) от аморфного диоксида кремния, которое затрудняет разрешение пиков железосодержащих соединений.

6.2.2. Влияние прокаливания на фазовый состав

Отличительной особенностью магнитных сорбентов является возможность управлять (управления) ими (например, извлекать из реакционной среды) с помощью внешнего магнитного поля. Именно поэтому подобные материалы должны иметь в своем составе вещества с высокой магнитной восприимчивостью и намагниченностью насыщения, одним из которых является маггемит, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Маггемит метастабилен, обладает ферримагнитными, ферромагнитными или суперпарамагнитными (для частиц менее 10 нм) свойствами и может быть получен в результате термического разложения ферригидрита при 120–280 °С [39, 66, 67].

При дальнейшем нагревании маггемит превращается в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Температура превращения зависит от размера частиц, содержания воды, стехиометрии, наличия других фаз (в композиционных материалах) или примесных ионов, например, Mg^{2+} и Fe^{2+} , и составляет от 300 до 450 °С [52, 68–73].

Для того, чтобы установить термическое поведение оксидов железа в конкретных полученных нами материалах, был использован метод термического анализа. На кривых ДТА материалов, полученных методами I и II (рис. 6.11), наблюдаются эндотермические пики при 120–160 °С, которые свидетельствуют об испарении физически поглощенной воды. Экзотермические пики при 200–360 °С связаны с рекристаллизацией мелких кристаллов в более крупные [52]. В зависимости от условий синтеза композиционных материалов положение и интенсивность экзотермических пиков может меняться. На термограмме материала, полученного методом II, пики более широкие и при более высоких температурах, что связано с инкапсуляцией оксидов железа в структуру «ядро-оболочка». В целом, термическое поведение образцов в диапазоне 200–360 °С аналогично ферригидриту. Нагрев до температуры более 360 °С приводит к постепенной потере массы, что связано с удалением химически связанной воды. При более высокой температуре, до 800 °С на термограмме больше не наблюдается никаких эффектов. Общая потеря массы при 800 °С достигает от 22,4 % и 9,1 % для материалов, полученных методами I и II, соответственно.

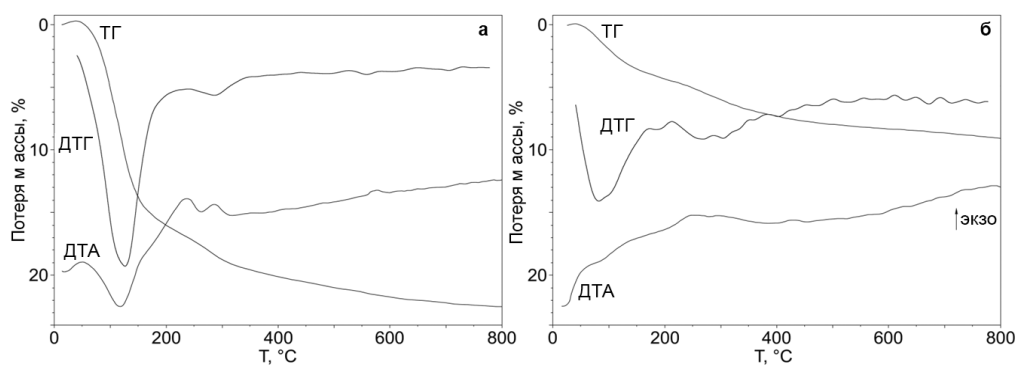


Рис. 6.11. Термограммы композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методами I (а) и II (б)

Таким образом, по данным ДТА, дегидратация оксигидроксидов железа в синтезированных композиционных материалах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при нагревании должна пройти в основном до 400°C и полностью закончиться к 800°C , без дополнительных фазовых переходов. Исходя из этого, для того чтобы превратить гидроксиды в композиционных материалах в оксиды, часть полученных образцов прокаливали при температуре 800°C , по методике [74], с последующей идентификацией их фазового состава.

Как и в случае с непрокаленными образцами, полученными с помощью методов I и II, применение рентгенофазового анализа не позволило установить фазовый состав образцов, прокаленных при 800°C , поскольку рентгенограмма образцов I и II после прокаливания при 800°C практически не изменяется (см. рис. 6.7), все максимумы остаются широкими и не появляются новые рефлексы, которые позволили бы определить фазовый состав оксидов железа в данных материалах.

В связи с этим для решения задачи идентификации фазового состава термически обработанного образца были применены методы мёссбауэровской и ИК-спектроскопии.

После нагрева композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 300°C его мёссбауэровские параметры не изменяются. После 800°C спектр представляет собой суперпозицию двух дублетов: первый с параметрами, близкими к дублету в спектре исходного материала до нагревания, а второй дублет с существенно более высоким $\epsilon = 1,1029$ (см. табл. 6.2). Поскольку квадрупольное расщепление положительно связано с градиентом электрического поля вблизи ядра, то, по видимому, нагрев приводит к уменьшению симметрии ядерного зарядового окружения. Наиболее вероятной причиной этого является образование агрегатов кристаллической структуры с не только октаэдрическими, но и тетраэдрическими участками Fe. Такой характер мёссбауэровского спектра свидетельствует о том, что в материале $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ после прокаливания при 800°C образуется маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющий структуру шпинели с двумя подрешетками.

Хорошо закристаллизованный маггемит в мёссбауэровском спектре демонстрирует секстет, возникающий в результате зеемановского расщепления, происходящего в магнитном поле, что характерно для магнитоупорядоченных материалов [52]. В исследованном материале $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ после прокаливания при 800°C , вследствие его тонкой дисперсности, магнитный порядок низок и внутреннее поле близко к нулю ($M_p = 4,73 \cdot 10^{-3}$ э.м.е./Г); таким образом, расщепление спектральных линий не происходит.

После нагрева композиционного материала при 800°C в его ИК-спектре появляется широкая полоса поглощения в области $573\text{--}594\text{ см}^{-1}$ (рис. 6.12). Положение данной полосы позволяет связать ее с колебаниями связи Fe–O в маггемите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, результаты мёссбауэровской и ИК-спектроскопии позволили установить, что в результате прокаливания композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ со структурой «ядро-оболочка», полученного методом II, при 800°C , в нем образуется требуемый нам маггемит.

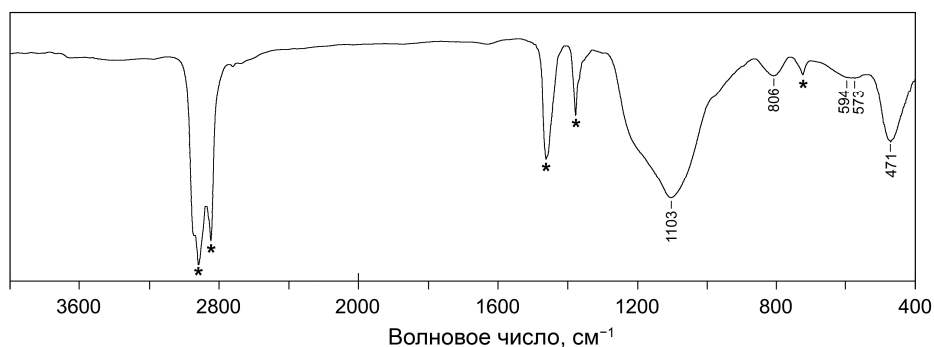


Рис. 6.12. ИК-спектр композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом осаждения (II), после прокаливания при 800°C , * – полосы поглощения вазелина

В случае материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученного методом II, но с полиядерными частицами, как показали результаты рентгенофазового анализа, прокалывание приводит к дегидратации оксигидроксидов железа и образованию гематита (рис. 6.13). Данная фаза оксида железа за счет низкой магнитной восприимчивости не пригодна для использования в составе магнитоактивных материалов.

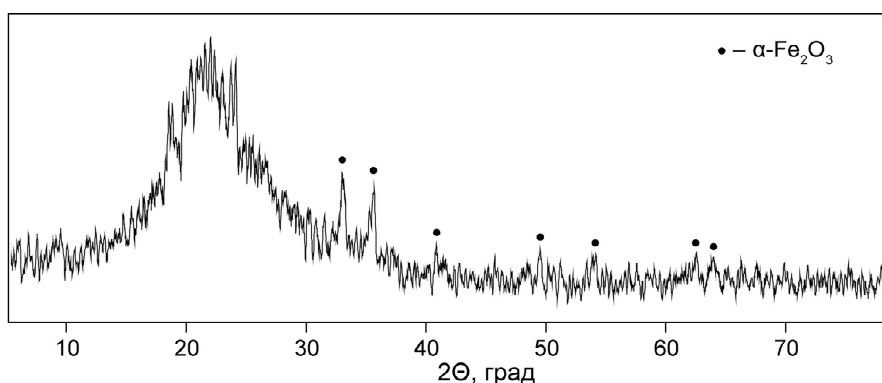


Рис. 6.13. Рентгенограмма композиционного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с полиядерными частицами, полученного методом осаждения (II), после прокаливания при 800°C

6.2.3. Композиционные материалы $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ и другие

В композиционных материалах $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, по данным рентгенофазового анализа (рис. 6.14), на рентгенограммах наблюдается набор рефлексов, который соответствует ферриту кобальта CoFe_2O_4 [75], и их интенсивность напрямую зависит от содержания CoFe_2O_4 в материале. Так, при получении композиционного материала методом II содержание феррита кобальта составляет 21,1–59,2% и на рентгенограмме отчетливо видны его рефлексы, а также наблюдается гало в области $2\theta = 22^\circ$, типичное для аморфного диоксида кремния (рис. 6.14). При использовании метода III – разложения смеси ацетилацетонатов кобальта и железа на матрице из биогенного диоксида кремния – содержание CoFe_2O_4 ниже, от 3,8 до 4,1%, и на рентгенограммах отсутствуют рефлексы CoFe_2O_4 , присутствует только гало SiO_2 .

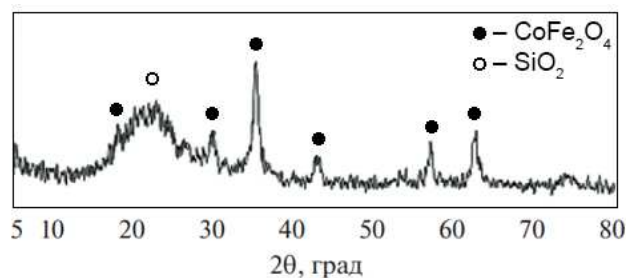


Рис. 6.14. Типичная рентгенограмма композиционного материала $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученного методом осаждения (II)

При использовании вермикулита для получения на его основе магнитоактивных материалов (метод IV), продукты синтеза имеют несколько более сложный фазовый состав (рис. 6.15). В зависимости от соотношения реагентов и условий синтеза, наблюдаются кристаллические фазы различных силикатов и алюмосиликатов, что говорит о сложных процессах кристаллизации слоистой структуры после эксфолиации вермикулита и последующей обработки дополнительными реагентами. Несмотря на то, что элементный анализ показывает присутствие в материале железа и кобальта, соответствующих содержанию CoFe_2O_4 от 9,7 до 20,2%, рентгенофазовый анализ не обнаруживает рефлексов, соответствующих ферриту кобальта, что связано с низкой степенью его кристалличности.

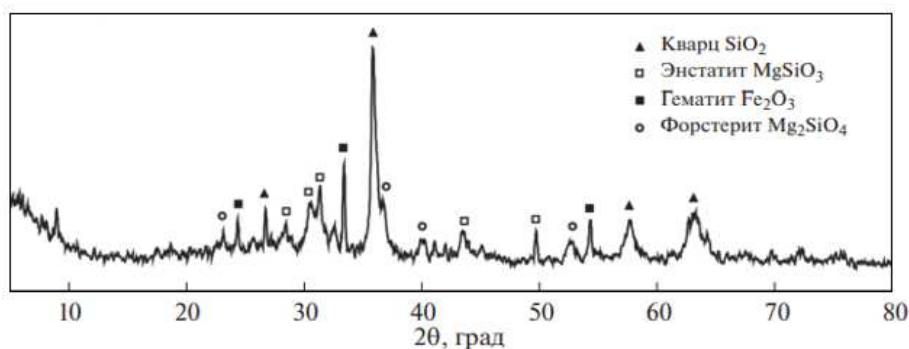


Рис. 6.15. Рентгенограмма композиционного материала на основе вермикулита, полученного методом IV

Для уточнения строения композитных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ был применен метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных как методом осаждения, так и методом пропитки, наблюдаются полосы поглощения, типичные для силикатных материалов (рис. 6.16). Полосы при 1094 и 464 см^{-1} отвечают симметричным и асимметричным колебаниям связей группы Si-O-Si . Полоса поглощения при 600 , которая отвечает колебаниям связей M-O (металл-кислород), выражена в разной степени в спектрах разных образцов, в зависимости от содержания феррита кобальта. Также в спектрах образцов, полученных методом осаждения (III), наблюдается полоса при 959 см^{-1} , которая отвечает колебаниям силанольных связей Si-OH [76].

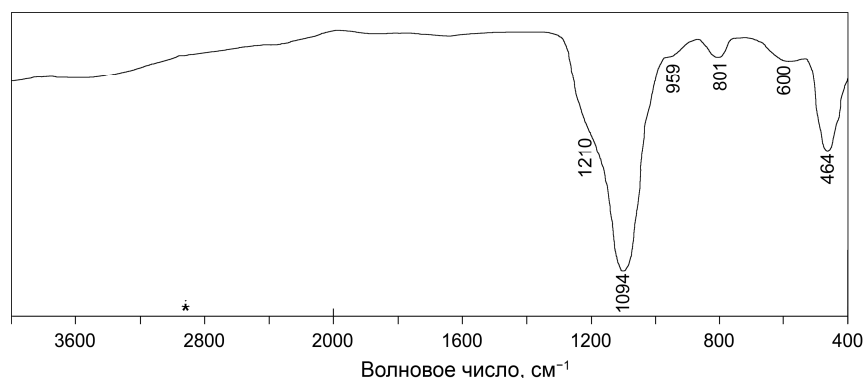


Рис. 6.16. Типичный ИК-спектр композиционного материала $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Данные ИК-спектроскопии образцов, полученных методом IV, приведены на рис. 6.17. Полосы поглощения в области $1057\text{--}889\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей Si-O-Si и Si-O-M . Из-за отсутствия в структуре силикатов протяженных фрагментов с силоксановыми связями Si-O-Si , в спектрах наблюдаются полосы поглощения при 471 и 610 см^{-1} , отвечающие колебаниям Fe-O и Co-O соответственно в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [77], что косвенно подтверждает образование фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 . В ИК-спектрах рассмотренных выше композиционных материалов на основе диоксида кремния полоса при 471 см^{-1} перекрывается с полосой поглощения группы Si-O-Si при 464 см^{-1} .

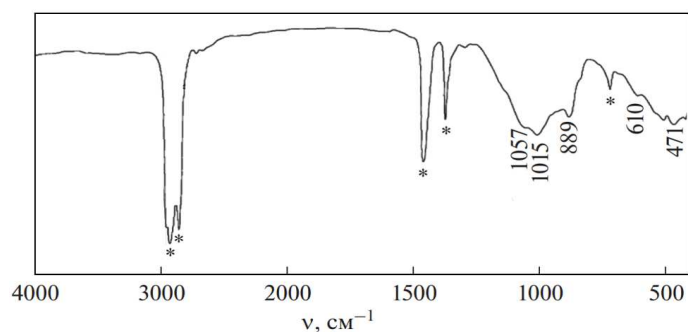


Рис. 6.17. ИК-спектр композиционных материалов, полученных на основе вермикулита (метод IV); * – полосы поглощения связей вазелина

6.3. Магнитные свойства

6.3.1. Композиционные материалы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Как показали проведенные исследования, магнитные характеристики композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ зависят от способа их получения и содержания в них железа, однако во всех изученных образцах имеются частицы, обладающие суперпарамагнитными свойствами.

На рисунках 6.18 и 6.19 показаны кривые намагничивания и температурная зависимость намагничивания, зарегистрированные при охлаждении в нулевом поле (ZFC) и охлаждении в поле 200 Э (FC) для композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методами I и II. Для сравнения приводятся данные для маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который образуется в исследуемых материалах после прокаливания при 800°C , как было показано по данным мёссбауэровской и ИК-спектроскопии. Общей чертой всех образцов является расхождение кривых FC и ZFC и увеличение наклона кривой намагничивания при низких температурах.

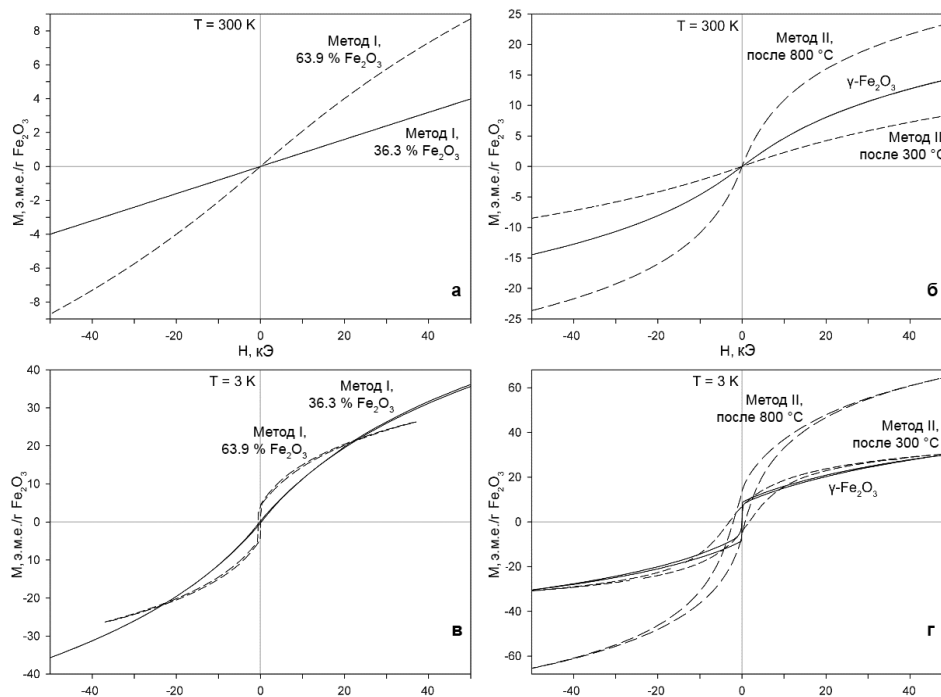


Рис. 6.18. Кривые намагничивания композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методами I и II, и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, записанные при 300 К (а, б) и при 3 К (в, г)

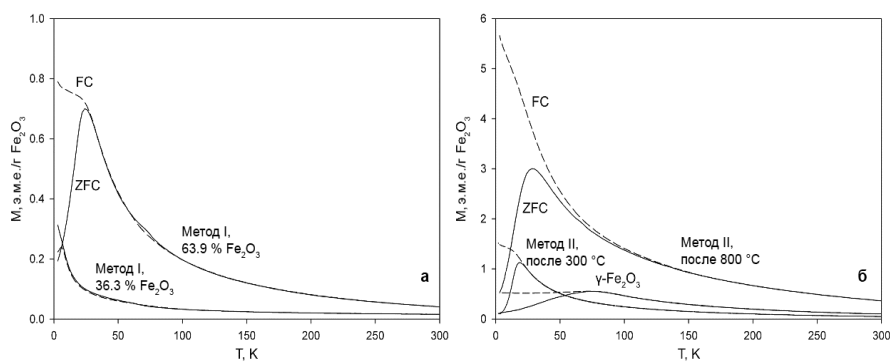


Рис. 6.19. Температурная зависимость намагниченности в режимах FC и ZFC композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в поле 200 Э

Расхождение между кривыми FC и ZFC свидетельствует о суперпарамагнитном характере ансамбля частиц в образцах. Как известно, в отсутствие магнитного поля магнитные моменты суперпарамагнитных частиц ориентированы случайным образом, что приводит к нулевому суммарному магнитному моменту. Охлаждение в отсутствие магнитного поля приводит к «замораживанию» магнитных моментов при температуре магнитной блокировки, T_b , при этом ориентация моментов остается хаотичной, а суммарный магнитный момент по-прежнему остается нулевым. Значение T_b зависит от объема частицы и анизотропии (в случае постоянной анизотропии – только от объема). Чем больше объем частицы, тем выше температура блокировки:

$$T_b = KV/25k_B, \quad (6.1)$$

где K – постоянная анизотропии, V – объем, а k_B – постоянная Больцмана. При охлаждении в магнитном поле магнитные моменты частиц выравниваются вдоль приложенного поля, и после блокировки образец намагничивается до насыщения (M_s).

В реальном образце существует некоторое распределение частиц по размерам, из которого следует распределение температуры блокировки. Общая намагниченность постепенно увеличивается с ростом температуры, и кривая ZFC имеет довольно широкий пик. При температурах, превышающих T_b , намагниченность начинает релаксировать и уменьшается с ростом температуры. Поэтому реальный пик на кривой ZFC представляет собой суперпозицию узких пиков, соответствующих частицам различного размера, а максимальный вклад обозначает частицы, составляющие основной объем. На рис. 6.19 показана значительная разница между кривыми FC и ZFC для всех исследованных образцов.

Композиционный материал $Fe_2O_3-SiO_2$, полученный методом I, показал самый узкий пик на кривой ZFC и самую низкую $T_b \approx 6$ К (рис. 6.19а, табл. 6.3). Основываясь на уравнении (6.1), а также предполагая, что константа магнитной анизотропии для всех исследованных образцов одинакова, мы пришли к выводу, что образец с содержанием Fe_2O_3 36,3 %, полученный методом I, имеет самый низкий размер магнитных частиц из исследованных материалов.

Таблица 6.3

Магнитные параметры для композиционных материалов $Fe_2O_3-SiO_2$ и оксидов железа

Метод синтеза	M_r , э.м.е./г	χ	T_b , К
метод I, 36,3 % Fe_2O_3	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$	6,0
метод I, 63,9 % Fe_2O_3	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	24
метод II	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-5}$	18
метод II, после 300 °С	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	20
метод II, после 800 °С	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	28
Образцы сравнения			
ферригидрит	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	ND
$\gamma-Fe_2O_3$	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$	76
$\alpha-Fe_2O_3$	0,167	$7,32 \cdot 10^{-5}$	–

Кривые намагничивания (рис. 6.18г) показывают, что материал, полученный методом II, после прокаливания при 800 °С имеет самую высокую коэрцитивную силу, что, вероятно, указывает на то, что композиты ядро-оболочка (метод II) включают наноразмерные магнитные частицы, более связанные с однодоменной структурой, чем частицы в соосажденных композитах (метод I). Следует также отметить, что для материалов, полученных методом II, при температуре 3 К петля магнитного гистерезиса смещена в сторону отрицательного поля. Этот сдвиг указывает на наличие ферромагнитного-антиферромагнитного обмена, который также может значительно увеличить коэрцитивность [78–79].

Прокаливание при 800 °С приводит к тому, что нормализованная намагниченность (на единицу массы Fe_2O_3) существенно увеличивается. Кроме того, температура блокировки повышается с 18 до 28 К, появляется смещение T_b и точка невозврата, чего не наблюдалось для других образцов. Полученное значение T_b аналогично литературным данным для нанокompозита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с частицами размером 4–5 нм [47]. Следует отметить, что обычно нагрев оксида железа при 800 °С приводит к образованию слабомагнитной фазы гематита. В случае композиционного материала намагниченность увеличивается. По-видимому, структура «ядро-оболочка» и покрытие железосодержащих частиц слоем диоксида кремния препятствует фазовому переходу магнетит – гематит.

На рисунке 6.20 представлены температурные зависимости намагниченности композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, полученных методом осаждения с образованием поляядерных частиц, в сравнении с материалами, полученными методом пропитки биогенного кремнезема (III). Как и в вышеописанных образцах, общими особенностями всех образцов являются различия в M_{ZFC} и M_{FC} и возрастание значений намагниченности ниже 10 К. Увеличение значения намагниченности в области низких температур ($T < 10$ К), скорее всего, связано с увеличением парамагнитного вклада примесей, имеющихся в образцах. Различие ZFC и FC кривых может свидетельствовать о том, что ансамбли частиц, из которых состоят образцы, проявляют суперпарамагнитные свойства.

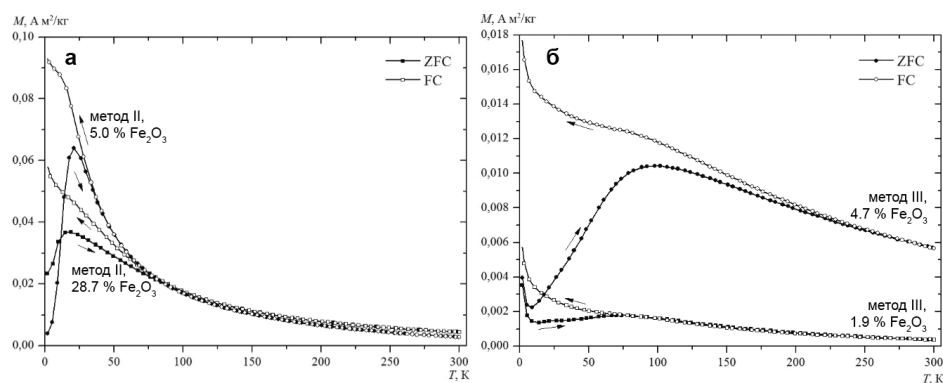


Рис. 6.20. Температурные зависимости ZFC/FC для материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, полученных методами осаждения II (а) и пропитки III (б) с различным содержанием Fe_2O_3

Температурные зависимости M_{ZFC} и M_{FC} образцов, синтезированных методом осаждения (II) на основе кремнезема минерального происхождения, представлены на рисунке 6.20а. Увеличение концентрации железа в данных образцах приводит к уширению максимума на кривой M_{ZFC} и значительному расхождению температуры блокировки и температуры необратимости. Так, образец с содержанием Fe_2O_3 5,0% имеет достаточно узкий максимум на кривой M_{ZFC} при температуре 21 К. Увеличение содержания железа в образце (28,7% Fe_2O_3) приводит к уширению максимума на кривой M_{ZFC} , смещению его в сторону меньших температур $T_6=17$ К и разделению температуры блокировки и температуры необратимости на 60 К. Таким образом, увеличение концентрации железа в реакционной смеси приводит к образованию материала с более широким распределением по размеру магнитоактивных частиц. Исходя из уменьшения температуры блокировки на кривой M_{ZFC} образца, можно предположить, что, несмотря на увеличение распределения по размеру, основная часть магнитоактивных частиц получается меньшего размера по сравнению с образцом, полученным в реакционной системе с меньшей концентрацией железа.

Для материала, полученного на основе кремнезема растительного происхождения (метод III), с содержанием оксида железа 1,9%, максимум на кривой M_{ZFC} , соответствующий температуре 76 К, совпадает с точкой необратимости (рис. 6.20б, расхождение кривых M_{ZFC} и M_{FC}). В образце с содержанием оксида железа 4,7%), максимум на кривой M_{ZFC} и точка необратимости наблюдаются при более высоких температурах и не совпадают друг с другом. Так, максимум на кривой M_{ZFC} наблюдается при температуре 100 К, а точка расхождения кривых M_{ZFC} и M_{FC} расположена в районе 230 К. Различие в магнитных свойствах образцов, полученных методом III (так же, как и для образцов, полученных методом II), скорее всего, связано с размерами магнитоактивных частиц, входящих в состав изученных материалов. В данных материалах, как и в материалах, полученных методом II, увеличение концентрации железа в исходном растворе, по видимому, приводит к образованию материала с более широким диапазоном размеров магнитоактивных частиц. Частицы с различными размерами будут переходить в блокированное состояние при различной температуре, что должно приводить к уширению максимума на кривой M_{ZFC} и значительному расхождению температуры блокировки и температуры необратимости. Именно такое изменение вида кривых температурных зависимостей намагниченности образца с содержанием Fe_2O_3 4,7% наблюдается по сравнению с кривыми образца с 1,9% Fe_2O_3 .

Полевые зависимости намагниченности для материалов, полученных методами II (осаждение) и III (пропитка), приведены на рисунке 6.21 для температур 300 и 2 К. При комнатной температуре полевые зависимости намагниченности (рис. 6.21а) характеризуются малыми значениями коэрцитивной силы ($\sim 0,002$ Тл) и остаточной намагниченности ($\sim 0,003$ А·м²/кг). Также следует отметить отсутствие насыщения даже в высоких полях. Другими словами, исследованные образцы ведут себя как суперпарамагнетики. Следует также отметить, что угол наклона кривой $M(H)$ зависит от содержания железа в образце.

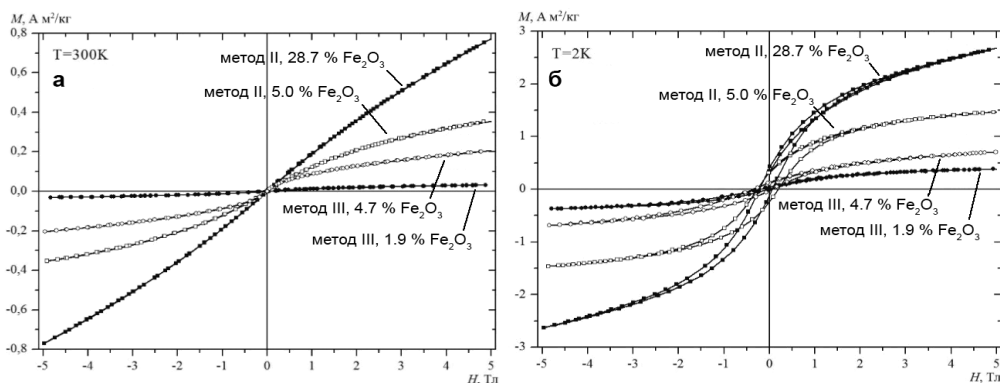


Рис. 6.21. Полевые зависимости намагниченности материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных методами осаждения (II) и пропитки (III) при $T=300\text{ K}$ (а) и при $T=2\text{ K}$ (б)

При понижении температуры до 2 К (рис. 6.21б) сохраняется отсутствие насыщения в полях до 5 Тл, а также происходит существенное увеличение значений коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Следует отметить смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей с понижением температуры. Скорее всего, такое поведение полевых зависимостей намагниченности обуславливается так называемым поверхностным эффектом. Магнитное состояние вблизи поверхности железосодержащей частицы отличается от состояния ядра частицы. Причиной тому могут служить дефекты различного характера, различная координация атомов, а также то, что в поверхностный слой могут входить элементы кремнеземной матрицы, при этом состояние поверхностной области может меняться от полного беспорядка до состояния спинового стекла. Таким образом, определять магнитное состояние частицы будет конкуренция между магнитным порядком поверхностного слоя и ядра частицы. Это может приводить к затягиванию петель гистерезиса, большим полям насыщения и т.д. В работах, рассматривающих проблемы, связанные с взаимодействием ядра и поверхности частицы [80–81], было показано, что с уменьшением размера частицы увеличивается роль поверхностных эффектов.

Регистрируемое смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей при понижении температуры свидетельствует о наличии взаимодействия типа антиферромагнетик–ферромагнетик. Предполагая, что магнитоактивные частицы однородны по составу и состоят либо из акагениита, либо из гематита, можно сделать вывод, что данному взаимодействию соответствует связь антиферромагнитно упорядоченного ядра частицы с некомпенсированным поверхностным слоем, проявляющим ферромагнитные свойства. Однако для проверки данного предположения требуется провести дополнительное исследование фазового состава полученных композитных материалов.

6.3.2. Композиционные материалы $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Температурная и полевые зависимости намагниченности при 300 и 3 К (рис. 6.22, 6.23) свидетельствуют о том, что композиционные материалы $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученные методом осаждения (метод II) и содержащие 21–60 % феррита кобальта, проявляют свойства, характерные для CoFe_2O_4 .

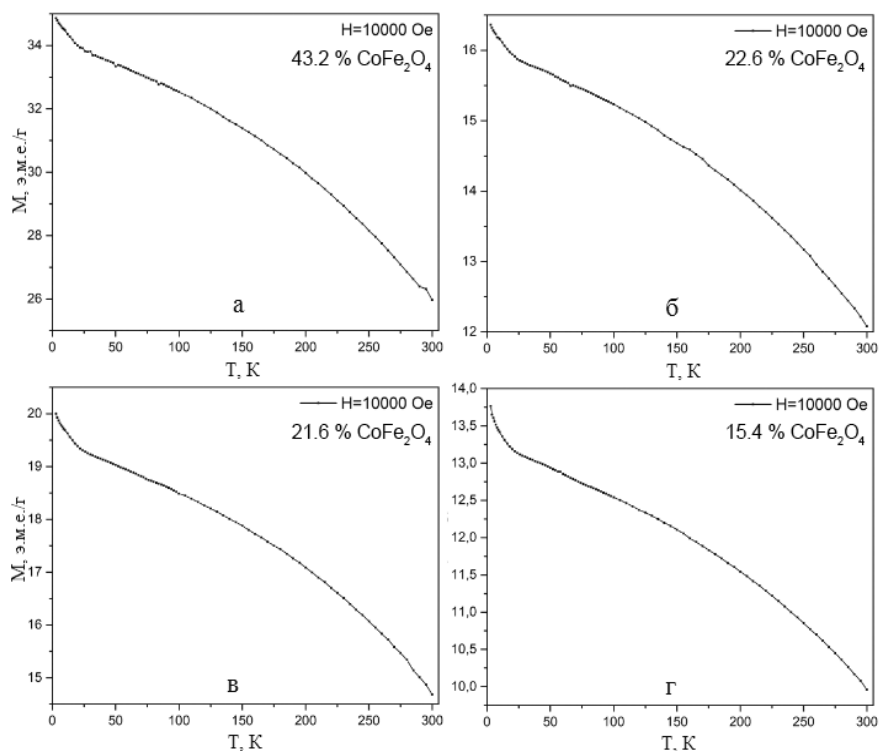


Рис. 6.22. Температурные зависимости намагниченности композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных методом осаждения (II)

Общим для данных образцов является характерное для ферромагнетиков увеличение намагниченности с понижением температуры (рис. 6.22). Следует отметить, что на всех кривых наблюдается резкий рост значений намагниченности при $T \leq 20 \text{ K}$. Подобное поведение кривых $M(T)$ может быть объяснено как наличием еще одной фазы, имеющей температуру магнитного упорядочения в области ниже данной температуры, не регистрируемой с помощью рентгенофазового анализа, так и, по аналогии с работой [82], переходом части наноразмерных частиц в суперпарамагнитное состояние.

Температурные зависимости материалов, полученных методом пропитки (III, рис. 6.23), существенно отличаются от температурных зависимостей материалов, полученных методом осаждения (II, рис. 6.22). Так, на температурных кривых в области 60–80 К наблюдается резкое увеличение значений намагниченности и еще одно увеличение значений, как и в образцах, полученных методом II, происходит при температурах ниже 20 К. Следует отметить тот факт, что первоначальное увеличение значения намагниченности в образце с содержанием 4,1% CoFe_2O_4 происходит при $T \approx 60 \text{ K}$ и носит одноступенчатый характер (рис. 6.23а), а в образце с 3,8% CoFe_2O_4 данное увеличение происходит при $T \approx 75 \text{ K}$ и имеет многоступенчатый вид (рис. 6.23б), причем значение температуры одной из ступенек совпадает с температурой скачкообразного увеличения намагниченности в первом образце. Такое поведение температурных кривых

говорит о том, что данные образцы имеют сложный магнитно-фазовый состав. Так, по-видимому, в этих образцах помимо основной фазы феррита кобальта имеется как минимум две фазы, не регистрируемых рентгенофазовым анализом.

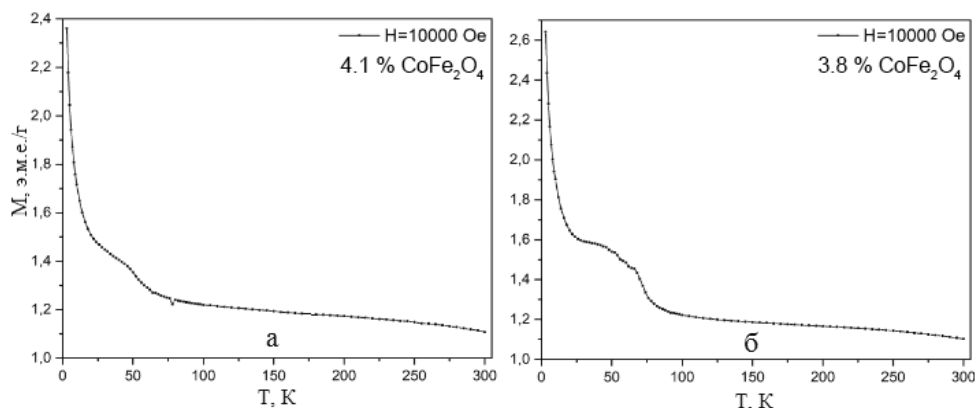


Рис. 6.23. Температурные зависимости намагниченности материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных методом пропитки (III)

Полевые зависимости композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ представлены на рис. 6.24. Согласно кривым $M(H)$, полученным при 300 К, исследованные композитные материалы являются магнито жесткими, со значением $H_c \approx 155$ Э, и $M_s \approx 12$ э.м.е./г. При понижении температуры до 3 К происходит значительное увеличение коэрцитивной силы и все петли гистерезиса имеют двухступенчатую форму (обозначающую в научной литературе как “two-step loops”). Следует отметить, что значения намагниченности, при которых наблюдаются перегибы на кривых $M(H)$ при 3 К, совпадают со значением M_s полученным при комнатной температуре. Таким образом, мы можем предположить, что за появление ступеньки на низкотемпературных зависимостях намагниченности отвечает «объемная» фаза феррита кобальта, а общий вид полевых зависимостей намагниченности при низкой температуре обусловлен фазой, обладающей суперпарамагнитным упорядочением при температурах ниже 20 К. Это предположение хорошо согласуется с данными электронной микроскопии (см. рис. 6.3), согласно которым в образцах имеются металлсодержащие частицы размером около 20–30 нм, которые, как известно, обладают суперпарамагнитным упорядочением.

В образцах, полученных методом пропитки (III), значительно меньше намагниченность насыщения при комнатной температуре, что связано с меньшим, по сравнению с образцами, полученными методом II, содержанием феррита кобальта (см. табл. 6.3). Также следует отметить увеличение значений коэрцитивной силы при комнатной температуре, по сравнению с образцами, полученными методом осаждения (II). При понижении температуры происходит увеличение значений коэрцитивной силы более чем в 15 раз, сами петли приобретают двухступенчатую форму и характеризуются отсутствием насыщения в области исследуемых полей. Резкое увеличение значений коэрцитивной силы и изменение формы зависимости $M(H)$ объясняется, по аналогии с ранее обсуждаемыми образцами, наличием суперпарамагнитной фазы.

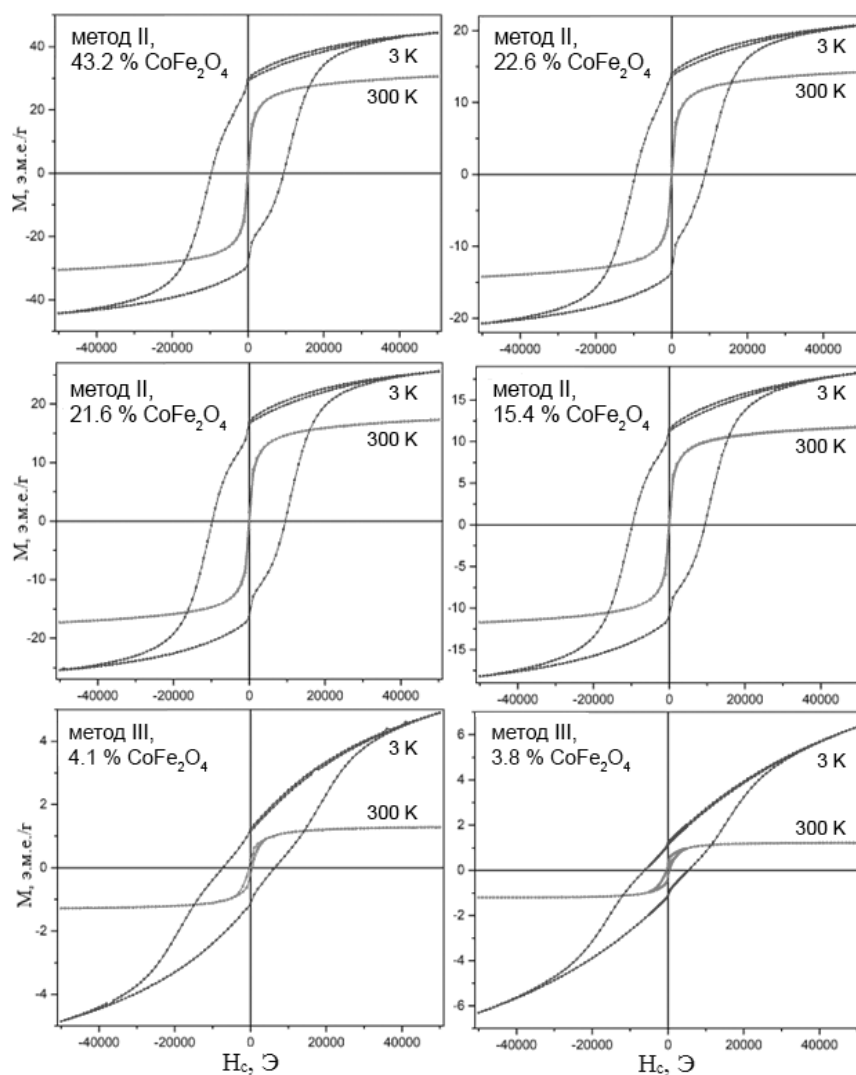


Рис. 6.24. Полевые зависимости намагниченности композиционных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, полученных методами осаждения (II) и пропитки (III)

Во всех изученных образцах регистрируется смещение петель гистерезиса в область отрицательных полей при 3 К. У образцов, полученных методом осаждения, данное смещение не превышает 400 Э, а у материалов, полученных пропиткой, смещение петли гистерезиса достигает ~1100 Э. Регистрируемое смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей при понижении температуры свидетельствует о наличии взаимодействия типа антиферромагнетик–ферромагнетик. Наличие данного взаимодействия позволяет нам выдвинуть предположение о строении изученных композитов. Вероятнее всего, в исследованных материалах имеется фаза оксида металла, не входящего в состав феррита кобальта, из-за отклонения от стехиометрии, и не регистрируемая рентгенофазовым анализом. По данным элементного состава (см. табл. 6.1), для образцов,

полученных методом II, это может быть оксид кобальта CoO , а для образцов, полученных методом III – оксид железа Fe_2O_3 , как известно, являющиеся антиферромагнетиками. Данные оксидные фазы могут образоваться в ходе гидролиза и пиролиза исходных соединений, и, по-видимому, контактируют с наноразмерными частицами CoFe_2O_4 , в результате чего и возникает взаимодействие типа антиферромагнетик–ферромагнетик.

В зависимости от содержания CoFe_2O_4 в образцах намагниченность насыщения при 300 К возрастает от 1,2 до 29 э.м.е./г, данные значения M_s достаточны для извлечения материала из водной суспензии под действием магнитного поля постоянного или электромагнита, при использовании данных материалов в качестве магнитных сорбентов. Композиты характеризуются низкой остаточной намагниченностью, что важно для сохранения стабильности водной суспензии. В противном случае после воздействия магнитным полем частицы образовывали бы крупные устойчивые агрегаты, практически не поддающиеся суспендированию [1].

6.4. Сорбционные свойства

Сорбционные свойства материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ исследовали по стандартной методике на модельных растворах метиленового синего (МС) [10, 60, 83]. Для установления механизма сорбции изотермы (рис. 6.25) были линеаризованы в координатах различных моделей сорбции. Наиболее высокие коэффициенты аппроксимации (0,984–0,999) были получены для уравнения Ленгмюра, что свидетельствует о том, что в исследованной системе происходит обратимая адсорбция по монослойному механизму на активных центрах. По уравнению Ленгмюра были рассчитаны емкость адсорбционного монослоя и удельная поверхность.

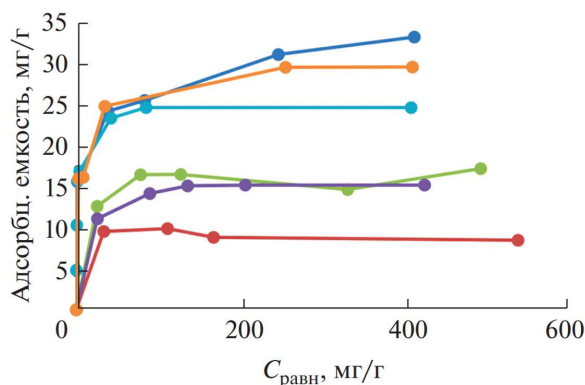


Рис. 6.25. Изотермы сорбции метиленового синего композиционными материалами $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ различного состава [57]

Один из основных показателей эффективности сорбента – предельная сорбционная емкость. Для композиционных материалов, полученных методом осаждения (II), по отношению к МС она составляет 7,8–27,1 мг/г, что существенно выше, чем емкость исходного ферригидрита (2,4 мг/г), реактива $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(3,0 мг/г) и биогенного диоксида кремния (8,0 мг/г) по отдельности (табл. 6.4). У материалов, полученных методом пропитки биогенного кремнезема солями железа (метод III), емкость в целом ниже, и сопоставима с емкостью исходного SiO₂. Если композиционный материал получен по методу III, но пропитка и последующее прокаливании проводились дважды, то значение сорбционной емкости резко снижается до 4,8 мг/г, по-видимому из-за закупоривания пор кремнезема частицами оксидов железа [84].

Таблица 6.4

Сорбционные свойства и удельная поверхность композиционных материалов, полученных различными методами

Материал, метод получения	Емкость по МС, мг/г	S _{уд} по МС, м ² /г
Материалы Fe ₂ O ₃ -SiO ₂		
II	7,8-27,1	27,6-95,8
III	4,8-14,3	17,0-50,4
Материалы CoFe ₂ O ₄ -SiO ₂		
II	8,8-25,9	31,1-91,4
III	18,1-26,7	63,8-94,1
Образцы сравнения		
Ферригидрит [52]	2,4	8,3
Реактив SiO ₂ ·nH ₂ O	3,0	10,6
Биогенный SiO ₂	8,0	28,3

Для композиционных материалов CoFe₂O₄-SiO₂, полученных как методом осаждения (II), так и методом пропитки (III), сорбционная емкость также существенно выше, чем для исходного диоксида кремния. Для композиционных материалов на основе вермикулита (IV) введение в состав феррита кобальта наоборот снижает удельную поверхность в 6,5 раз и приводит к уменьшению сорбционной емкости в 2 раза.

Термическая обработка композиционных материалов Fe₂O₃-SiO₂ оказывает значительное влияние на сорбционные свойства. Для большинства образцов прокаливании при 800 °С повышает сорбционную емкость в 2,7-3,5 раза. В отдельных случаях для образцов с низким содержанием железа (3-5%), полученных осаждением (метод II), наблюдается обратная зависимость – с повышением температуры прокаливания сорбционная емкость уменьшается. Эта зависимость объясняется наличием на поверхности осажденного кремнезема силанольных групп, которые являются сорбционно-активными центрами [74, 85]. Наличие данных групп подтверждается полосой поглощения при 958 см⁻¹ в ИК-спектре (рис. 6.26). С повышением температуры прокаливания происходит конденсация Si-OH групп с образованием силоксановых связей Si-O-Si и выделением воды. Этот процесс проявляется в снижении интенсивности и исчезновении полосы поглощения при 958 см⁻¹ в ИК-спектре (рис. 6.26) и приводит к снижению сорбционной емкости [47].

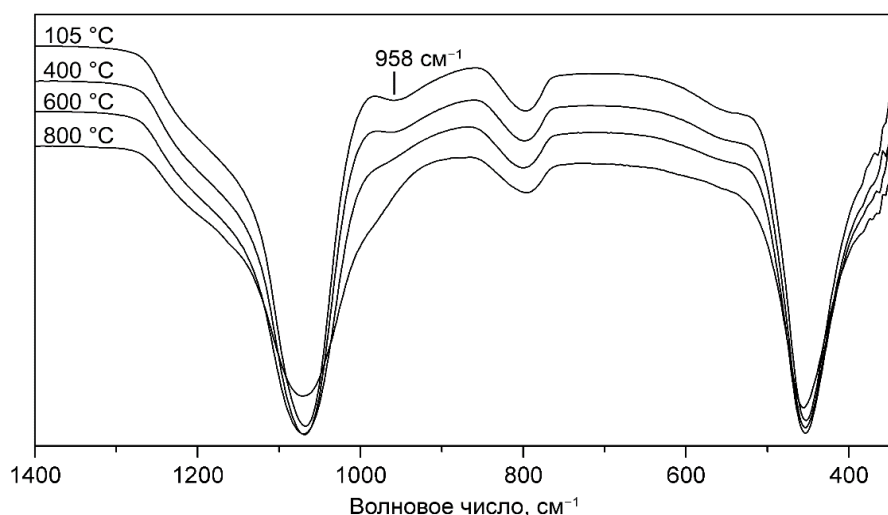


Рис. 6.26. ИК-спектры осажденного материала $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (метод II) после прокаливания при различной температуре

Другая характеризующая сорбент величина – удельная поверхность. Для полученных композиционных материалов ее определение по сорбции МС дает значения до $96,5 \text{ м}^2/\text{г}$, а по сорбции азота (метод БЭТ) – значительно больше, $220\text{--}293 \text{ м}^2/\text{г}$. Это связано с большим количеством микропор, размер которых меньше размера молекулы метиленового синего.

Поскольку сорбционные свойства полученных композиционных материалов зависят от природы активных участков на поверхности, была проведена оценка распределения на поверхности активных участков с различными кислотно-основными свойствами с помощью индикаторного метода.

В спектре распределения адсорбционных центров (рис. 6.27) на поверхности образца расположены шесть основных полос, характеризующих активные центры: основные ($\text{pK}_a -0,29$) и кислотные ($\text{pK}_a +16,8$) центры Льюиса, кислотные центры Бренстеда ($\text{pK}_a +1,02, +2,5$) и основные ($\text{pK}_a +7,15, \text{pK}_a +9,45$) центры. Для сравнения на рис. 6.27 приведен спектр реактива «Кремневая кислота водная» $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для контрольного образца и для железосодержащего материала спектры распределения кислотно-основных центров на поверхности практически идентичны. Основным отличием композиционного материала является наличие сильного пика в кислой области Бренстеда ($\text{pK}_a +2,5$), который соответствует группам Fe-O-H на поверхности образца [86].

В связи с обнаруженной особенностью железосодержащих образцов было сделано предположение, что для композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ определяющий вклад в процесс сорбции вносят наноразмерные оксиды железа, а не диоксид кремния. Для проверки этого предположения были записаны мёссбауэровские спектры композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ до и после сорбции красителя м-нитроанилина, в области кислотности которого наблюдается максимальное отличие ($\text{pK}_a +2,5$).

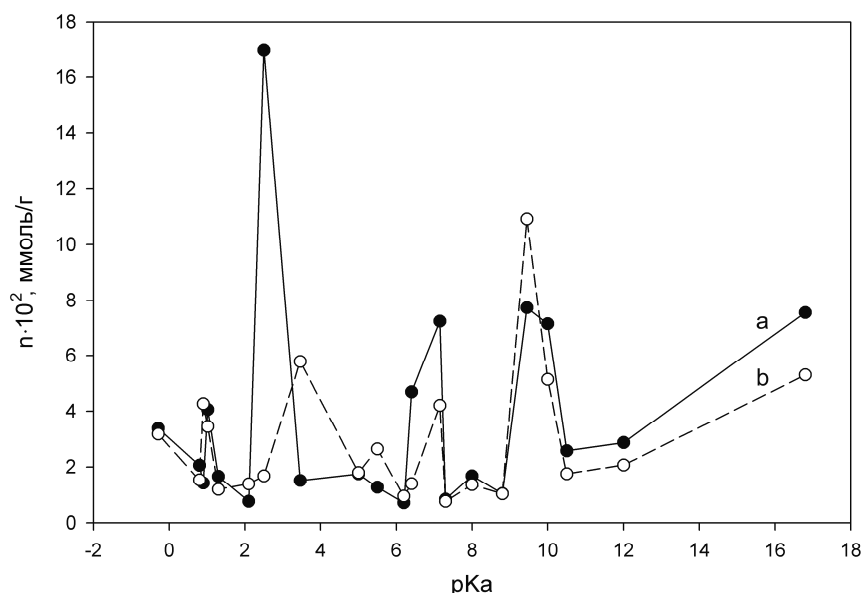


Рис. 6.27. Кривые распределения центров адсорбции на поверхности образцов по кислотности (а – композиционный материал $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (метод II), б – реактив $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4214-78)

Как известно, мёссбауэровская спектроскопия позволяет получить информацию о характере координационного окружения атома железа. В мёссбауэровских спектрах изомерный сдвиг δ зависит от физико-химического окружения ядра и поэтому может быть использован для установления степени окисления элемента. Квадрупольное расщепление ϵ дает информацию о симметрии координационного окружения и количестве неэквивалентных атомных позиций [44, 55].

Таблица 6.5

Параметры мёссбауэровских спектров композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, полученных методом II

Образец		δ , мм/с	ϵ , мм/с
4,7 % Fe_2O_3	До сорбции	0,614	0,869
	После сорбции	0,593	0,838
19,2 % Fe_2O_3	До сорбции	0,605	0,836
	После сорбции	0,593	0,748

Зарегистрированные мёссбауэровские спектры композиционных материалов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ описываются одним дублетом (табл. 6.5). Параметры спектра характерны для железа(III) в парамагнитном или суперпарамагнитном состоянии и соответствуют как ферригидриту, так и наноразмерному слабокристаллизованному маггемиту или гематиту, т.е. материалам без значительного магнитного

упорядочения [44, 55]. После сорбции м-нитроанилина квадрупольное расщепление в мёссбауэровских спектрах уменьшается. И если для образца с низким содержанием оксида железа (4,7 %) ϵ уменьшается на 4 %, то для образца с высоким содержанием железа (19,2 %) – почти на 11 %. Такое изменение указывает на увеличение симметрии окружения ядра ^{57}Fe . Для поверхностных атомов железа нескомпенсированная электронная плотность увеличивает градиент электрического поля (ГЭП), что приводит к высоким значениям ϵ . Сорбция м-нитроанилина на этих сорбционных центрах частично компенсирует поверхностный заряд, уменьшая ГЭП и, следовательно, снижая значение ϵ пропорционально содержанию железа. Таким образом, данные мёссбауэровской спектроскопии подтверждают, что в композиционных материалах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ сорбция МС происходит преимущественно на оксидах железа.

Заключение

Таким образом, предложенный авторами подход к получению магнитоактивных, сорбционных композиционных материалов состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, путем осаждения диоксида кремния на поверхность железосодержащих частиц является простым и недорогим способом. Варьирование условий синтеза и дополнительного прокаливания позволяет управлять элементным, количественным и фазовым составом, для создания материалов с заданными функциональными: магнитными и сорбционными свойствами.

Список источников

1. Core-shelled mesoporous $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ material with good adsorption and high-temperature magnetic recycling capabilities / Z. Li, J. Wang, M. Liu [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. № 115. P. 300–306. DOI 10.1016/j.jpcs.2017.12.056
2. Agafonova A.V., Grishina E.P. Nanocomposites of inorganic oxides with ionic liquids. Synthesis, properties, application (review) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. V. 64, № 13. P. 1641–1648. DOI 10.1134/S0036023619130023
3. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. Simulation of copper(II) cations sorption on goethite from aqueous solutions of complexons // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62, № 2. P. 150–159. DOI 10.1134/S0036023617020103
4. Phase matched magneto-optic planar waveguide elaborated by magnetic nanoparticles embedded in an organic-inorganic sol-gel matrix / F. Choueikani, F. Royer, D. Jamon [et al.] // *Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits*. 2008. DOI: 10.1117/12.781238
5. Core-shelled mesoporous $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ material with good adsorption and high-temperature magnetic recycling capabilities / Z. Li, J. Wang, M. Liu [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. V. 115. P. 300–306. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.12.056
6. Polyvinyl alcohol functionalized cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications / A.B. Salunkhe, V.M. Khot, N.D. Thorat [et al.] // *Applied Surface Science*. 2013. V. 264. P. 598–604. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.073
7. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu(II), phosphates and selected pesticides / P. Janos, M. Kormunda, F. Novak [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. V. 73 P. 46–52. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.09.001
8. Deng Y., Cai Y., Sun Z., Zhao D. Magnetically responsive ordered mesoporous materials: A burgeoning family of functional composite materials // *Chemical Physics Letter*. 2011. V. 510. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.093

9. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions / P. Zong, S. Wang, Y. Zhao [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 220. P. 45–52. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.038
10. Jia Z., Peng K., Zhu R. Preparation and application of novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/activated carbon sphere adsorbent // *Material Science and Engineering B*. 2011. V. 176. P. 861–865. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.04.010
11. Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite / H.Y. Zhu, R. Jiang, Y.-Q. Fu [et al.] // *Applied Surface Science*. 2011. V. 258. P. 1337–1344. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.045
12. In situ synthesis of magnetic mesoporous silica via sol–gel process coupled with precipitation and oxidation / J. Zhao, Y. Wang, G. Luo [et al.] // *Particuology*. 2011. V. 9. P. 56–62. DOI: 10.1016/j.partic.2010.06.005
13. Ma W., Row K.H. Solid-phase extraction of chlorophenols in seawater using a magnetic ionic liquid molecularly imprinted polymer with incorporated silicon dioxide as a sorbent // *Journal of Chromatography A*. 2018. V. 1559. P. 78–85. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.01.013
14. The absorption, distribution, excretion and toxicity of mesoporous silica nanoparticles in mice following different exposure routes / C. Fu, T. Liu, L. Li [et al.] // *Biomaterials*. 2013. V. 34. P. 2565–2575. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.12.043
15. Lv F., Fu L., Giannelis E.P., Qi G. Preparation of γ -Fe₂O₃/SiO₂-capsule composites capable of using as drug delivery and magnetic targeting system from hydrophobic iron acetylacetonate and hydrophilic SiO₂-capsule // *Solid State Sciences*. 2014. V. 34. P. 49–55. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.05.006
16. Surface Charge and Coating of CoFe₂O₄ Nanoparticles: Evidence of Preserved Magnetic and Electronic Properties / S. Nappini, E. Magnano, F. Bondino [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119, Is. 45. P. 25529–25541. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04910
17. Superparamagnetic nanosystems based on iron oxide nanoparticles for biomedical imaging / F. Liu, S. Laurent, H. Fattahi [et al.] // *Nanomedicine*. 2011. V. 6, № 3. P. 519–528. DOI: 10.2217/nmm.11.16
18. Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis / Y. Fu, H. Chen, X. Sun [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 111. P. 280–287. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.10.009
19. Song Q., Zhang Z.J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society // J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 6164–6168. DOI: 10.1021/ja049931r
20. Size-regulated group separation of CoFe₂O₄ nanoparticles using centrifuge and their magnetic resonance contrast properties / J. Kang, H. Lee, Y.N. Kim [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8, № 1. P. 376–382. DOI: 10.1186/1556-276X-8-376
21. The influence of chelating agent on the structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles / P. Pedra, S.J.L. Filho, R. Lima [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. V. 16, № 5. P. 4943–4947. DOI: 10.1166/jnn.2016.12098
22. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies // *Nanoscale Research Letters*. 2008. № 3. P. 397–415. DOI: 10.1007/s11671-008-9174-9
23. Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles / A. Mumtaz, K. Maaz, B. Janjua [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 313, № 2. P. 266–272. DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.01.007

24. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route / K. Maaz, A. Mumta, S.K. Hasanain [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 308, № 2. P. 289–295. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.06.003
25. Dunn T.H., Jacobo S.E., Bercoff P.G. Structural and magnetic influence of yttrium-for-iron substitution in cobalt ferrite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. № 8. P. 1–19. DOI: 10/1016/j.jall.com 2016.08.223
26. Characterization and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles / E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 664. P. 792–797. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.230
27. Song N., Gu Sh., Wu Q. Facile synthesis and high-frequency performance of CoFe₂O₄ nanocubes with different size // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 451. P. 793–798. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.12.019
28. Effect of dispersing agent on the structural and magnetic properties of CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites / V. Daboin, S. Briceño, J. Suarez [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 451. P. 502–506. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.043
29. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization / M.M. El-Okr, M.A. Salem, M.S. Salim [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. V. 323, № 7. P. 920–926. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.069
30. Pallai V., Shah D.O. Synthesis of High-Coercivity Cobalt Ferrite Particles Using Water-in-Oil Microemulsions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996. V. 163. P. 243–248. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00280-6
31. Skomski R. Nanomagnetism // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15. R841–R896. DOI: 10.1088/0953-8984/15/20/202
32. Heat transfer of PEGylated cobalt ferrite nanofluids for magnetic fluid hyperthermia therapy: in vitro cellular study / S. Hatamie, B. Parseh, M.M. Ahadian [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 462. P. 185–194. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.020
33. Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet / A. López-Ortega, E. Lottini, C. de J. Fernández [et al.] // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27. P. 4048. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01034
34. Routray K.L., Sahoo B., Behera D. Structural, dielectric and magnetic properties of nano-sized CoFe₂O₄ employing various synthesis techniques for high frequency and magneto recording devices: A comparative analysis // *Materials Research Express*. 2018. V. 5. P. 085016. DOI: 10.1088/2053-1591/aad310
35. Improvement of anticancer drug release by cobalt ferrite magnetic nanoparticles through combined pH and temperature responsive technique / C. Dey, A. Ghosh, M. Ahir [et al.] // *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2018. DOI: 10.1002/cphc.201800535
36. Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition-peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid / A. Al-Anazi, W.H. Abdelraheem, C. Han [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 221. P. 266. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.054
37. Huo Q.S., Margolese D.I., Stucky G.D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials // *Chemistry of Materials*. 1996. V. 8.5. P. 1147–1160. DOI: 10.1021/cm960137h
38. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials / F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. V. 45. P. 3216–3251. DOI: 10.1002/anie.200503075

39. Murad E. Magnetic properties of microcrystalline iron (III) oxides and related materials as reflected in their Mössbauer spectra // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996. № 23. P. 248–262.
40. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy / M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2011. 63. P. 24–46. DOI: 10.1016/j.addr.2010.05.006
41. Surface modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples / S. Sadeghi, H. Azhdaria, H. Arabib [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. 215–216. P. 208–216. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.054
42. An investigation on synthesis of Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ hybrid particles and peroxidation / Y. Zhu, Z. Kou, W. Chao [et al.] // *AIP Advances*. 2019. 9. 035037. DOI: 10.1063/1.5079903
43. Fabrication of magnetic silica-pillared clay (SPC) nanocomposites with ordered inter-layer mesoporous structure for controlled drug release / H. Mao, X. Liu, J. Yang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. 184. P. 169–176. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.10.020
44. Mesoporous magnetic nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions / R. Nicola, O. Costişor, S.-G. Muntean [et al.] // *Journal of Porous Materials*. 2019. DOI: 10.1007/s10934-019-00821-y
45. Unveiling the physicochemical features of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized via a variant hydrothermal method: NMR relaxometric properties / V. Georgiadou, V. Tangoulis, I. Arvanitidis [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. P. 8336–8348. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00717
46. Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А. // «Химические проблемы создания новых материалов и технологий»: сборник статей по материалам конференции. Минск, 2008. С. 24.
47. Novel γ -Fe₂O₃/SiO₂ magnetic nanocomposites via sol-gel matrix-mediated synthesis / L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, R.F. Ziolo [et al.] // *Nanostructured Materials*. 1997. V. 9. P. 185–188. DOI: 10.1016/S0965-9773(97)00049-4
48. Zhang L., Papaefthymiou G.C., Ying J.Y. Size quantization and interfacial effects on a novel γ -Fe₂O₃/SiO₂ magnetic nanocomposite via sol-gel matrix-mediated synthesis // *Journal of Applied Physics*. 1997. 81. 6892–6900. DOI: 10.1063/1.365233
49. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste / L.A. Zemnukhova, A.G. Egorov, G.A. Fedorishcheva [et al.] // *Inorganic Materials*. 2006. V. 42. P. 24–29. DOI: 10.1134/S0020168506010067
50. Sol-gel based biogenic silica composite as green nanosorbent for chemometric optimization of micro-solid-phase extraction of beta blockers / H. Nsubuga, C. Basheer, M.B. Haider [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2018. V. 1554 P. 16–27. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.04.044
51. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar – A low-cost and highly effective sorbent / G. Tan, Y. Wu, Y. Liu [et al.] // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. V. 84. P. 85–92. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.12.031
52. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron Oxides in the Laboratory*. Second Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
53. Phase composition, magnetic properties and thermal behavior of a novel Fe₂O₃-SiO₂ composite material / A.E. Panasenکو, I.A. Tkachenko, L.A. Zemnukhova [et al.] // *Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. V. 405. P. 66–71. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.087

54. Iler R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. NewYork–Chichester–Brisbano–Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1979. 896 p.
55. Magnetic Properties of Composite Materials Based on Plant- or Mineral-Derived Amorphous Silica / A.E. Panasenko, I.A. Tkachenko, A.A. Kvach [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62. P. 965–969. DOI: 10.1134/S0036023617070166
56. Панасенко А.Е., Квач А.А., Ткаченко И.А. Получение структурированных магнитоактивных сорбентов на основе оксидов кремния и железа // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 14. С. 700–703. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-700-703
57. Magnetoactive Composite Sorbents $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ / I.A. Tkachenko, A.E. Panasenko, M.M. Odinokov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65, Is. 8. P. 1142–1149. DOI: 10.1134/S0036023620080173
58. Silicon complexes from rice husk: Synthesis, crystal structure, and properties of 1,2-bis-silatranlyoxyethane / A.E. Panasenko, A.V. Gerasimenko, A.B. Sloboduk [et al.] // *Silicon*. 2019. V. 11, № 2. P. 1099–1105. DOI: 10.1007/s12633-018-9898-9
59. Staircase polymetalsilicon nanocomplexes – Polymetalphenyl siloxanes: Structure and properties / N.P. Shapkin, M.I. Balanov, V.I. Razov [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. 2018. V. 1156. P. 424–432. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.119
60. Sheng J., Xie Y., Zhou Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite // *Applied Clay Science*. 2009. V. 46. P. 422–424. DOI: 10.1016/j.clay.2009.10.006
61. Magnetic Composites Comprising Cobalt Ferrite, Vermiculite, and Rice Husks: Synthesis and Properties / N.P. Shapkin, A.E. Panasenko, I.G. Khalchenko [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65, № 10. P. 1614–1622. DOI: 10.1134/S0036023620100186
62. Pigmenting agents in martian soils: Inferences from spectral, Mössbauer, and magnetic properties of nanophase and other iron oxides in Hawaiian palagonitic soil PN-9 / R.V. Morris, D.C. Golden, J.F. Bell III [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57. P. 4597–4609. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90185-Y
63. Murad E., Schwertmann U. The Möessbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides // *American Mineralogist*. 1980. № 65. P. 1044–1049.
64. Structural distinctions of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ composites obtained by various sol-gel procedures, and their gas-sensing features / M.I. Ivanovskaya, D.A. Kotsikau, A. Taurino [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2007. № 124. 133–142. DOI: 10.1016/j.snb.2006.12.011
65. Mackay A.L. β -Ferric Oxyhydroxide // *Mineralogical Magazine*. 1960. V. 32. P. 545–557. DOI: 10.1180/minmag.1960.032.250.04
66. Housecroft C.E., Sharpe A.G. *Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Pearson, 2008.
67. Stanjek H., Weidler P.G. The effect of dry heating on the chemistry, surface area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrites // *Clay Minerals* 1992. 27. P. 397–411. DOI: 10.1180/claymin.1992.027.4.01
68. Keefer C.M., Shive P.N. Titanomaghemites: Conditions for oxidation, influence of rhombohedral phases, and temperature of inversion // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. 51. P. 199–205. DOI: 10.1016/0012-821x(80)90267-8
69. Keefer C.M., Shive P.N. Curie temperature and lattice constant reference contours for synthetic titanomaghemites // *Journal of Geophysical Research*. 1981. № 86. P. 987–998. DOI: 10.1029/JB086iB02p00987
70. Dunlop D.J., Ozdemir O. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, Cambridge Univ. Press, 1997.
71. The lepidocrocite–maghemite–haematite reaction chain–I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability /

- T.S. Gendler, V.P. Shcherbakov, M.J. Dekkers [et al.] // *Geophysical Journal International*. 2005. 160. P. 815–832. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2005.02550.x
72. Ozdemir O., Banerjee S.K. High temperature stability of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) // *Geophysical Research Letters*. 1984. № 11. P. 161–164. DOI: 10.1029/GL011i003p00161
73. Ozdemir O. High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1990. № 65. P. 125–136. DOI: 10.1016/0031-9201(90)90081-8
74. Chukin G.D. Surface chemistry and structure of dispersed silica. Paladin. Moscow, 2008.
75. Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanostructures / V.P. Senthil, J. Gajendiran, S. Gokul Raj [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2018. V. 695. P. 19–23. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.01.057
76. A green sol–gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler / N.S.C. Zulkifli, I. Ab Rahman, D. Mohamad [et al.] // *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 4559–4567. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.052
77. Effects of synthesis variables on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles / S. Briceno, W. Bramer-Escamilla, P. Silva [et al.] // *J. Magn. Magn.Mater.* 2012. V. 324. P. 2926–2931. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.04.051
78. Nogues J., Schuller I.K. Exchange bias // *Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. 192. P. 203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2
79. Kiwi M.M. Exchange bias theory // *Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. № 234. P. 584–595. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00421-8
80. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов [и др.] // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. С. 539–574. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897
81. Battle X., Labarta A. Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 35. P. 15–42. DOI: 10.1088/0022-3727/35/6/201
82. Структурные и магнитные свойства нанокompозитных материалов на основе мезопористой матрицы диоксида кремния / Н.А. Григорьева, Х. Эккерлебе, А.А. Елисеев [и др.] // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017. Т. 151. Вып. 3. С. 558–577. DOI: 10.7868/S0044451017030117
83. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant / B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali [et al.] // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 8441–8444. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.02.053
84. Synthesis and characterization of magnetic silica/iron oxide composite as a sorbent for the removal of methylene blue / A. Panasenko, P. Borisova, I. Tkachenko [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 245. 122759. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122759
85. Facile bulk preparation and structural characterization of agglomerated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite particles for nucleic acids isolation and analysis / V. Natarov, D. Kotsikau, V. Survilo [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. 219. P. 109–119. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.011
86. Zemnukhova L.A., Nikolenko Yu.M. Study by X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Rice Husk and the Products of Its Processing // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. V. 81. P. 694–700. DOI: 10.1134/S1070363211040128

Глава 7. ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ $Nd_2Fe_{14}B$ МАГНИТОЖЕСТКИХ ПОРОШКОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**В.Ю. Самардак, А.Ю. Самардак, С.А. Борисов, В.А. Антонов,
П.С. Муштук, Д.С. Штарев, О.О. Шичалин, А.А. Белов,
Е.К. Папынов, А.С. Самардак, А.В. Огнев**

*Дальневосточный федеральный университет
Владивосток. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/144-157>

***Аннотация.** Высокая фазовая и структурная чувствительность магнитных материалов определяют технологии изготовления и качество постоянных магнитов. В этой связи актуальны исследования по изучению влияния условий синтеза на физико-химические характеристики магнитных материалов для оптимизации условий изготовления магнитных изделий, особенно в случае применения нетрадиционных технологических способов. В настоящей работе впервые исследовано влияние частоты импульсного тока на формирование структуры, состава и магнитных свойств $Nd_2Fe_{14}B$ магнитной керамики, получаемой по технологии искрового плазменного спекания (ИПС). Методами РЭМ, ЭДС и РФА изучены особенности формирования структуры (образование дефектов и пор, размер зерна), стабильность фазового и элементного состава (образование вторичных немагнитных фаз и окислов, наличие примесей) $Nd_2Fe_{14}B$ керамики в зависимости от количества генерируемых импульсов электрического тока в интервале от 3,3 до 326,7 мс в условиях ИПС. Установлены закономерности изменения намагниченности насыщения (σ) и коэрцитивной силы (H_c) в зависимости от структуры и состава $Nd_2Fe_{14}B$ керамики, получаемой при различных режимах импульсного тока. Подобные комплексные исследования в мировой практике ранее не проводились.*

***Ключевые слова:** постоянные магниты, магнитомягкие материалы, намагниченность, коэрцитивная сила, импульсный электрический ток, искровое плазменное спекание.*

Chapter 7. HIGH-SPEED CONSOLIDATION OF RARE-EARTH $Nd_2Fe_{14}B$ MAGNETICALLY RIGID POWDERS USING SPARK PLASMA SINTERING TECHNOLOGY

**V.Yu. Samardak, A.Yu. Samardak, S.A. Borisov, V.A. Antonov,
P.S. Mushtuk, D.S. Shtarev, O.O. Shichalin, A.A. Belov, E.K. Papynov,
A.S. Samardak, A.V. Ognev**

*Far Eastern Federal University university
Vladivostok. Russia*

Abstract. *The high phase and structural sensitivity of magnetic materials determine the manufacturing technology and quality of permanent magnets. In this regard, studies on the influence of synthesis conditions on the physicochemical characteristics of magnetic materials are relevant to optimize the conditions for the manufacture of magnetic products, especially in the case of non-traditional technological methods. In this paper, for the first time, the influence of the pulse current frequency on the formation of the structure, composition and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B magnetic ceramics obtained by spark plasma sintering (SPS) technology is investigated. The methods of SEM, EDS and XRF studied the features of the formation of the structure (formation of defects and pores, grain size), the stability of the phase and elemental composition (formation of secondary non-magnetic phases and oxides, the presence of impurities) of Nd₂Fe₁₄B ceramics depending on the number of generated electric current pulses in the range from 3,3 to 326,7 ms under SPS conditions. The regularities of changes in saturation magnetization (σ) and coercive force (N_s) depending on the structure and composition of Nd₂Fe₁₄B ceramics obtained under different modes of pulsed current are established. Such comprehensive studies have not been conducted in the world practice before.*

Keywords: *permanent magnets, magnetically rigid materials, magnetization, coercive force, pulsed electric current, spark plasma sintering.*

Введение

Постоянные магниты Nd-Fe-B являются важными компонентами для многих устройств: от электродвигателей, дисковых приводов, тяговых механизмов до ветрогенераторов и др. [1–5]. Интерес к этим материалам вызван не только особенностями их магнитных свойств, но также их исключительной вязкостью разрушения, термической стабильностью, химической стойкостью и механической прочностью по сравнению с известными аналогами.

В качестве отдельной технологической проблемы при получении плотных объемных Nd-Fe-B магнитов следует выделить способы их производства. Основная сложность обусловлена тем, что магнитные материалы являются фазово и структурно чувствительными, то есть их магнитные характеристики сильно зависят от изменений физико-химических параметров всей системы. В первом случае спеченные магниты Nd-Fe-B в основном состоят из твердотельной магнитной фазы Nd₂Fe₁₄B, включающей немагнитную В-богатую второстепенную фазу и Nd-богатую основную фазу, расположенную на границе зерен. Именно Nd-богатая фаза считается решающей для магнитных свойств спеченных магнитов, однако кроме этого, данная фаза играет ключевую роль в уплотнении при спекании исходного порошка [6]. При этом температура плавления Nd невысока (1016 °C), что ниже требуемых температур формирования высокоплотных Nd-Fe-B компактов с применением традиционных способов производства (горячая экструзия, горячее прессование, вакуумный прогрев и др.) [7]. В таких условиях Nd в жидкой фазе стремится к негомогенному распределению по поверхности частиц и соответственно по всему объему получаемого магнита, образуя агломераты, а также частично испаряясь. Нарушение гомогенности и стехиометрии состава критически сказывается на магнитных свойствах конечных изделий. Кроме этого, негомогенность распределения Nd из-за высоких температур традиционных методов способствует искажению микроструктуры получаемого магнита. Более того, многочасовые температурные выдержки приводят к росту зерна и в ряде случаев активизируют процессы деформации и деструкции,

приводящие к дефектности микроструктуры магнита. Дефектные изменения структуры и кристаллической решетки твердого тела могут привести к изменению его магнитной анизотропии и микромагнитной структуры, что также критически сказывается на конечных магнитных характеристиках: остаточной намагниченности (B_r), коэрцитивной силе и максимальном энергетическом произведении $(BH)_{max}$ [8].

Для снижения температурных режимов и сокращения времени цикла спекания магнитов перспективно применение технологии искрового плазменного спекания (ИПС), которая обеспечивает сверхбыструю консолидацию порошкового сырья в высокоплотные изделия различного типа [9–12], в том числе обладающих магнитными свойствами [13–15]. Возможности высокоскоростной консолидации порошков в течение нескольких мин за счет разогрева импульсным однонаправленным электрическим током локальных областей в местах контактов частиц позволяют, во-первых, снизить стандартные температуры спекания, во-вторых, предотвратить рост зерна, тем самым исключить диффузию в газовой фазе и миграцию в жидкой фазе неодима, а также сохранить исходный фазовый и кристаллический состав. Все это способно обеспечить стабильность анизотропии и магнитных свойств получаемой керамики Nd-Fe-B.

В перечень основных достоинств технологии ИПС включают возможность высокоскоростной консолидации магнитных порошков Nd-Fe-B при температурах в пределах 600–800 °С, давлении прессования от 50 МПа с достижением относительной плотности до 99 % [16]. Основной задачей является оптимизация условий ИПС, при которых ключевые магнитные характеристики могут достигать $H_c > 18,8$ кЭ, $B_r > 8$ кГс и $(BH)_{max} > 12,6$ МГсЭ [16]. Практически во всех имеющихся работах оптимизацию условий проводят за счет варьирования температуры ИПС и давления прессования с целью стабилизации роста зерна, минимизации структурных дефектов, повышения плотности, что коррелирует с величиной коэрцитивной силы и остаточной намагниченностью, как показано в работе [17]. Активно развиваются работы по подбору способов контроля однородности распределения Nd в состоянии жидкой фазы в условиях ИПС, в процессе которого в микрообластях на поверхности частиц активизируется плавление Nd фазы только локально, а не во всем объеме, что препятствует его испарению, диффузии и активной миграции в объеме материала [18]. Кроме этого, исследователи разрабатывают альтернативные добавки к системе Nd-Fe-B, которые имеют более низкие температуры плавления и могут обеспечить более хорошую смачиваемость границ зерен и улучшить спекание материала, как показано на примере Zn, добавка которого также повышает магнитную анизотропию и коэрцитивную силу [19]. Проводятся исследования по изучению механических характеристик магнитов, получаемых ИПС, например, микротвердости по Виккерсу, и их сравнение с известными данными для магнитов, полученных традиционными методами горячего спекания с доказательным обоснованием преимуществ ИПС материалов [20]. Следует отметить доказанную повышенную химическую стабильность Nd-Fe-B магнитов, полученных ИПС, где авторы оценивают высокие показатели коррозионной устойчивости (E_{corr}) и низкие значения плотности тока коррозии (I_{corr}) образцов [21].

Однако, несмотря на наличие указанных исследовательских достижений по данной теме технологические возможности ИПС для синтеза систем Nd-Fe-B изучены ограниченно. Это связано с тем, что кроме технологических аспектов

перспективности применения ИПС (низкие температуры, короткий цикл разогрева, стабилизация роста зерна) следует ожидать влияния характеристик прикладываемого импульсного электрического тока на магнитную составляющую конечного изделия. Очевидна вероятность разного хода процессов рекристаллизации и формирования межзеренных границ под воздействием однонаправленных электрических импульсов различной длительности. Информация о подобных исследованиях в мировой практике не найдена. В литературе отсутствует описание взаимосвязи физико-химических характеристик (состава, структуры, магнитных величин) системы Nd-Fe-B от характеристик импульсного тока искровой плазменной обработки, что и является основной целью данного исследования.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для синтеза использовали коммерческий порошок $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (марка 04821509, производитель Jovi International, Китай) двух видов: исходный порошок (исходный) и его измельченная форма (помол), полученная в планетарной мельнице Tencan XQM-04A (Китай) при 700 об./мин в четыре цикла длительностью по 15 мин каждый и 15-минутными паузами между каждым циклом. Для измельчения использовали размольные стаканы из карбида вольфрама производства Changsha Tianchuang Powder Technology Co. LTD (Китай). В качестве размольных тел использовались шары из карбида вольфрама (\varnothing 10 мм и 5 мм). Размол осуществляли сухим методом в аргонной среде. Образец исходного порошка использовался без предварительного измельчения.

Методика синтеза. Искровое плазменное спекание керамики проводили на установке SPS-515S “Dr.Sinter-LABTM” (Япония) по схеме: 1 г исходного порошка помещали в графитовую пресс-форму (диаметр 10,5 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па), затем спекали. Температура спекания составляла 850 °С, которую контролировали с помощью оптического пирометра IR-AHS “Hitachi” (Япония), сфокусированного на отверстие, расположенное на середине плоскости внешней стенки пресс-формы при заглублении 5,5 мм. Скорость разогрева 100 °С/мин, выдержка при максимальной температуре 5 мин, время охлаждения после спекания составляло 30 мин. Давление прессования на образец при спекании составило 50 МПа и было постоянным в течение всего процесса. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для легкого извлечения полученного компаунда, использовали графитовую бумагу толщиной 200 мкм. Изготавливали две серии образцов при различных режимах импульсного тока, которые программировались пятью режимами On/Off (импульсы/пауза) с периодичностью 1/1; 25/1; 50/1; 75/1 и 99/1, то есть длительность импульсов и пауз составляла 3,3/3,3 мс; 82,5/3,3 мс; 165/3,3 мс; 247,5/3,3 мс и 326,7/3,3 мс соответственно.

По результатам экспериментальной работы были получены две серии образцов цилиндрического типа: диаметр 10,3 мм, высота 3–4 мм.

Характеристика методов исследования. Гранулометрический состав исходных порошков определяли лазерной дифракцией на анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (“Fritsch”, Германия). Для каждого образца замеры проводились 3 раза, далее результаты усреднялись. Идентификацию

фазового состава образцов проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновских дифрактометрах Rigaku Smartlab (Япония) и Empyrean PANalytica (Великобритания) с использованием базы данных ICDD PDF-2. Морфологию и элементный состав исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Quanta-200, FEI Company). Магнитные свойства исследовали на вибрационном магнитометре Lakeshore VSM Cryotronics Inc. (США). Температуры Кюри фаз порошковых образцов и спеченных магнитов определяли из температурных зависимостей магнитной восприимчивости, измеряемой методом трансформатора с компенсированными регистрирующими катушками в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 800 Гц.

Результаты и обсуждение. Согласно данным гранулометрического анализа (рис. 7.1а, б), фракционный состав исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до помола представляет собой крупные частицы, основная фракция которых представлена размером в диапазоне 100–800 мкм. Механическое измельчение данных частиц в шаровой мельнице приводит к образованию более мелкой фракции частиц, размер которых лежит в диапазоне 1–25 мкм, со средним размером в пределах 10 мкм.

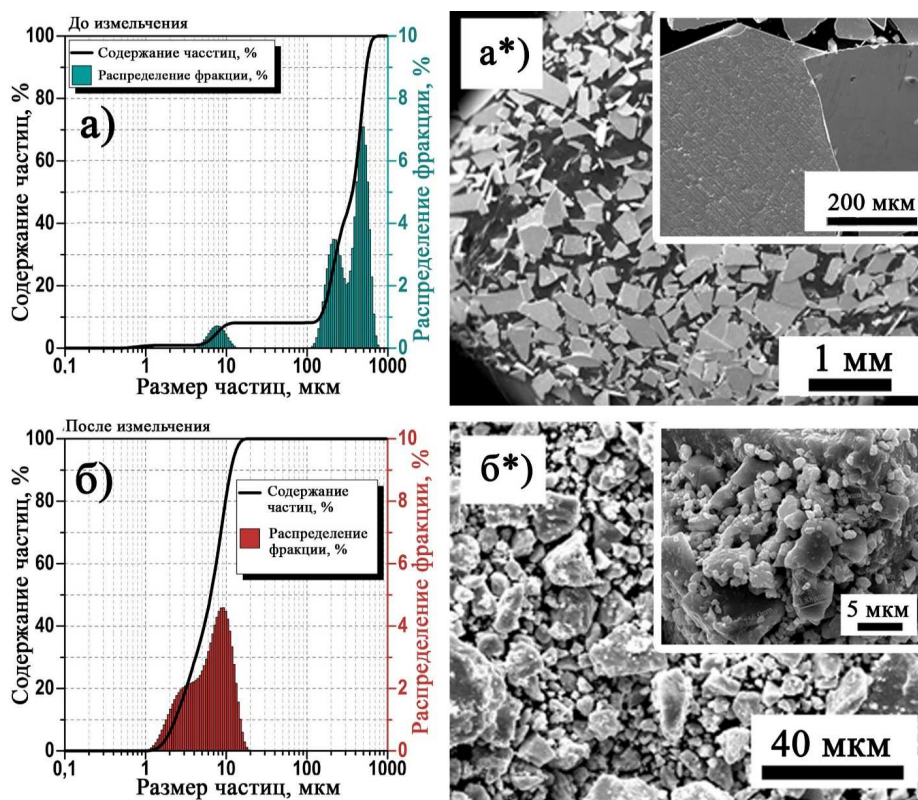


Рис. 7.1. Гранулометрический состав (а, б) и РЭМ изображения (а*, б*) исходных порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: до и после помола

Согласно данным РЭМ (рис. 7.1а*), частицы исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют четкие прямые границы, но морфология их поверхности различная: одна сторона контактная (рельефная), другая свободная (гладкая). Это обусловлено способом получения данного порошка методом спиннингования. Размер частиц, по данным РЭМ, согласуется с результатами гранулометрии, где для основной фракции порошка до помола составляет от 100 мкм и более. После механического измельчения порошок имеет более широкий фракционный состав со средним размером крупных частиц 1–25 мкм (рис. 7.2б*), в то время как мелкие частицы агломерируются на поверхности крупных частиц объемным слоем.

Результаты локального элементного ЭДС анализа с поверхности двух типов исследуемых порошков приведены на рис. 7.2. Значимых отличий в качественном и количественном составе обоих порошков не наблюдается. Соотношение элементов Nd:Fe составляет около 1:7, что соответствует составу фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Посторонних примесей не выявлено.

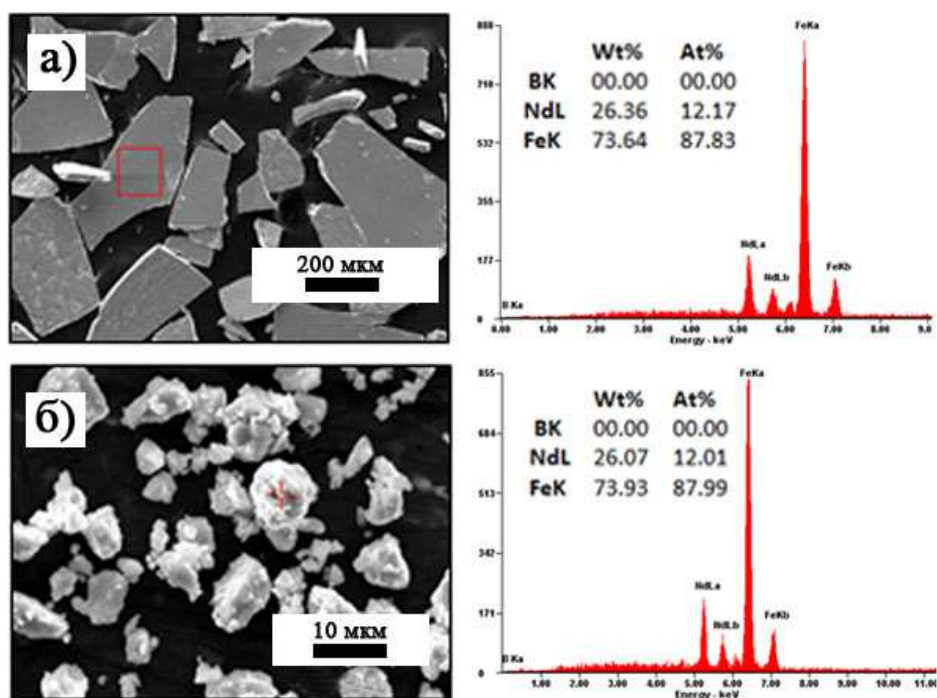


Рис. 7.2. Элементный (ЭДС) анализ с поверхности исходного $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ порошка (а) и его измельченной формы (б)

Согласно данным РФА анализа, состав исходного товарного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его измельченной формы идентичен и соответствует кристаллической монофазной системе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. С целью более детального анализа структурного состояния исходных порошков и образцов, консолидированных ИПС, на рисунке 7.3 показаны фрагменты дифрактограмм в более узком диапазоне углов $2\theta = (28-50)^\circ$ с основными дифракционными максимумами.

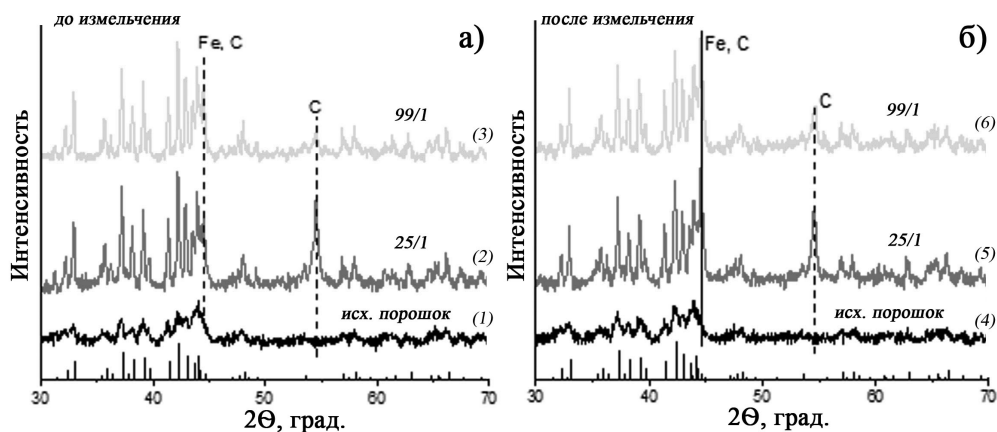


Рис. 7.3. Дифрактограммы (фрагменты) образцов исходного порошка и его спеченных форм $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: (а) до измельчения и (б) после измельчения, в том числе консолидированных при различной частоте импульсного тока. Снизу – эталонная рентгенограмма порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00-036-1296)

Дифракционные максимумы для исходных порошков, соответствующие фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, сильно уширены (рис. 7.3, кривые 1 и 4), что свидетельствует о наноструктурном строении крупных частиц порошка микронного размера, ранее представленных на РЭМ снимках (рис. 7.1б*). После консолидации данных порошков в условиях ИПС данные дифракционные максимумы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ заметно сужаются, что указывает на увеличение размера зерна. Помимо фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на дифрактограммах консолидированных образцов присутствует интенсивная линия (110) фазы $\alpha\text{-Fe}$ (00-001-1252). Объемная доля фазы $\alpha\text{-Fe}$ составляет 6,7 и 8,1 % для образцов, консолидированных на основе исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также 16,7 и 16,5 % для образцов, полученных из измельченного порошка, при частоте импульсного тока 25/1 и 99/1 соответственно. Фаза $\alpha\text{-Fe}$ может быть связана с частичной кристаллизацией железа из сплава, так как последний является продуктом перитектической реакции между твердой фазой $\alpha\text{-Fe}$ и жидкой фазой согласно фазовой диаграмме Nd-Fe-B [22]. Также после консолидации порошков в условиях ИПС на их поверхности происходит формирование кристаллического углерода (00-041-1487), причем интенсивность этого рефлекса в образцах, консолидированных в режиме 25/1 значительно выше, чем при режиме консолидации 99/1.

Согласно РЭМ изображениям (рис. 7.4а), образцы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ керамики, полученной на основе исходного порошка, консолидированного ИПС при 850°C и различной частоте импульсного тока, характеризуются полосовой планарной структурой с продольными межкристаллитными границами раздела, вдоль которых локализованы микропоры. Средняя ширина полос для всех образцов лежит в одних пределах 21,1–23,9 мкм. Образцы, консолидированные при более низком числе генерируемых электрических импульсов ($< 99/1$), отличаются наличием крупных дефектов, микротрещин и пор во всем объеме. Это указывает на менее эффективную динамику спекания и уплотнения материала в условиях ИПС. Напротив, морфология керамики, консолидированной на основе предварительно измельченного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при аналогичных условиях разночастотных

импульсов тока, представлена блочной структурой из крупных зерен округлой формы с видимыми разделенными границами (рис. 7.4б). Размер зерен для всех образцов составляет в пределах 28,5–33,6 мкм вне зависимости от частоты прикладываемого импульсного тока. При этом данные образцы керамики характеризуются отсутствием наличия крупных дефектов и микротрещин, по сравнению с вышеописанными образцами. Это доказывает более высокую эффективность консолидации порошка с частицами меньшего размера, полученными после измельчения, за счет большей площади поверхности и, соответственно, их контактов между собой. Однако имеются микропористые образования в межзеренных контактах консолидированных образцов, аналогично вышеописанным образцам.

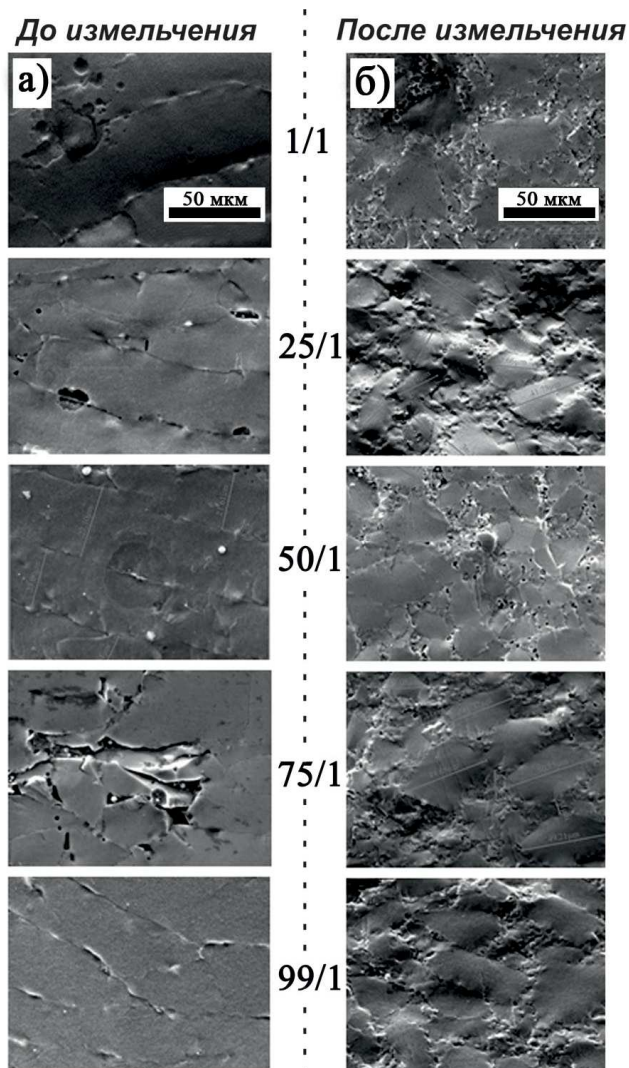


Рис. 7.4. РЭМ изображения поверхности сколов образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ керамики, полученной по технологии ИПС, на основе исходного (а) и после помола (б) порошка при различной частоте импульсного тока

По данным элементного ЭДС-анализа определено, что на поверхности микропор в прослойках между блоками и межзеренными границами присутствует кислород, что указывает на наличие окислов металлов, в среднем до 5 ат. % (рис. 7.5 а, б), вне зависимости от прикладываемой частоты импульсного тока. Количество кислорода значительно возрастает в области крупных дефектов (до 11,98 ат. %), которые обусловлены низкой степенью консолидации из-за выбранного режима частоты импульсного тока, где площадь открытой поверхности доступной для окисления больше (см. рис. 7.6.)

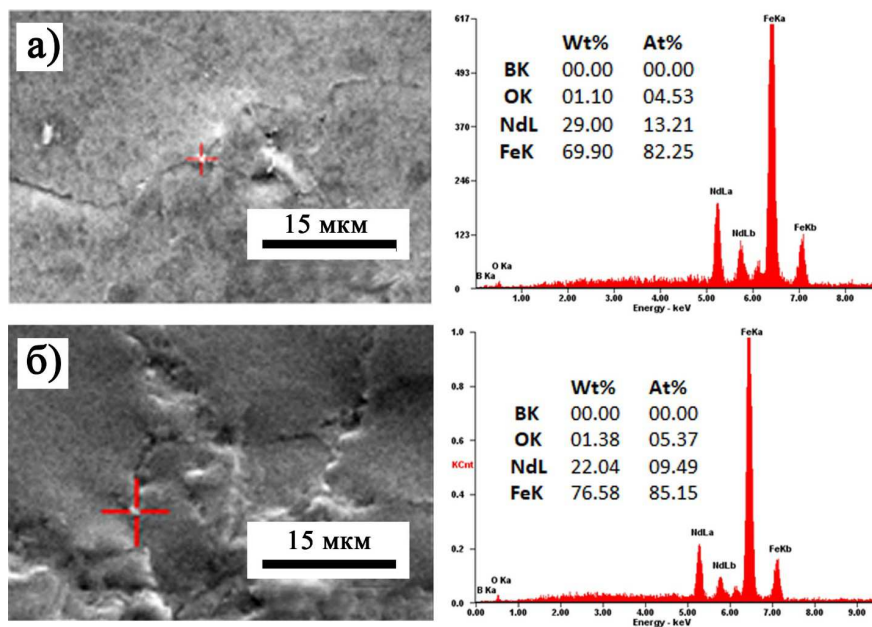


Рис. 7.5. Элементный (ЭДС) анализ с поверхности образцов керамики на основе исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (а) и его измельченной формы (б), консолидированных ИПС при 850°C и частоте импульсного тока 99/1

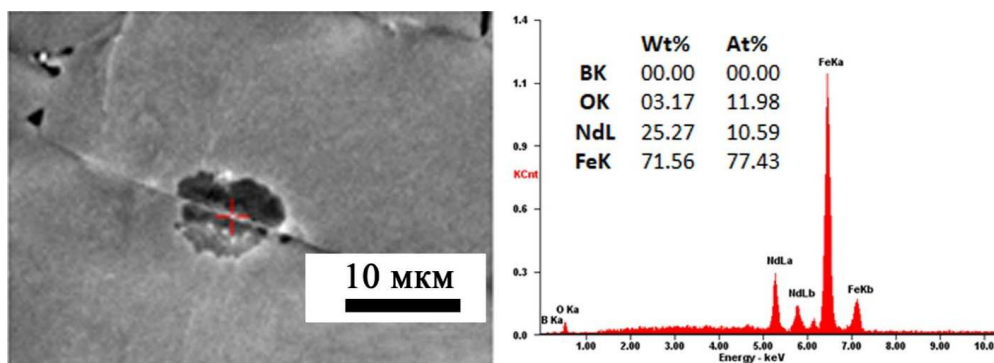


Рис. 7.6. Элементный (ЭДС) анализ с поверхности образца керамики на основе исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, консолидированного ИПС при 850°C и частоте импульсного тока 25/1

На рисунке 7.7 представлены петли гистерезиса исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его механически измельченной формы. Видно, что исходный порошок со средним размером зерна около 200 мкм характеризуется величиной коэрцитивной силы около 10 кЭ, что согласуется с литературными данными [4, 6, 7]. При этом отмечено, что механическое измельчение приводит к незначительному снижению данной величины, что объясняется влиянием частиц субмикрометрового и нанометрового размера, в которых возможно снижение H_c .

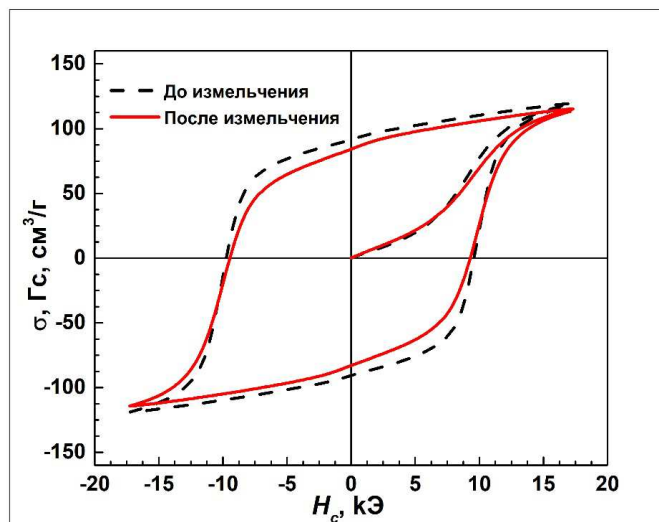


Рис. 7.7. Петли гистерезиса порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: исходного и после измельчения (помол)

Таблица 7.1

Магнитные свойства порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и образцов керамики на его основе, полученных по технологии ИПС при различных режимах импульсного тока

Режимы импульсного тока «импульс/пауза»	$\rho_{\text{уд}}$, г/см ³	σ_{17} , Гс·см ³ /г	σ_r , Гс·см ³ /г	B_r , кГс	H_c , кЭ	$(BH)_{\text{max}}$, МГсЭ
Исходный порошок $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$						
порошок	7,60*	119,4	91,4	8,72	9,70	15,11
1/1	5,63	112,8	68,3	4,83	3,05	3,45
25/1	6,26	118,7	73,0	5,72	3,17	4,60
50/1	6,28	120,5	66,5	5,25	2,10	2,98
75/1	6,43	120,6	73,0	6,20	3,53	5,67
99/1	6,71	114,1	61,8	5,21	2,20	2,99

Режимы импульсного тока «импульс/пауза»	$\rho_{уд}$, г/см ³	σ_{17} , Гс·см ³ /г	σ_r , Гс·см ³ /г	B_r , кГс	H_c , кЭ	$(BH)_{max}$, МГсЭ
Измельченный порошок Nd ₂ Fe ₁₄ B						
порошок	7,60*	115,1	84,1	8,03	9,50	11,96
1/1	6,57	120,3	59,7	5,06	3,07	2,83
25/1	6,38	123,8	62,0	4,97	3,16	2,91
50/1	7,31	119,2	56,1	5,15	2,95	3,02
75/1	6,23	120,6	54,3	4,25	2,06	1,80
99/1	6,94	121,1	56,1	4,89	2,23	2,30

* *Примечание:* для расчета значений B_r и $(BH)_{max}$ исходного порошка Nd₂Fe₁₄B выбрана величина плотности – 7,6 г/см³, соответствующая плотности литого сплава.

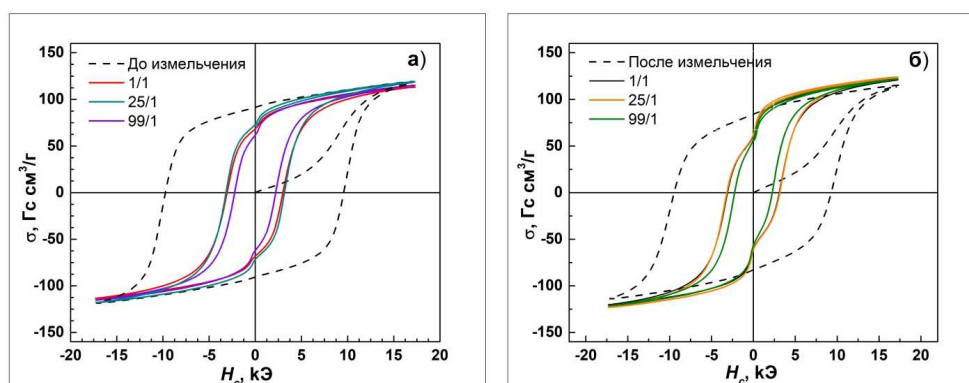


Рис. 7.8. Петли гистерезиса образцов керамики, полученных из исходного Nd₂Fe₁₄B порошка (а) и на основе его измельченной формы (б) по технологии ИПС при различной частоте импульсного тока

Коэрцитивная сила спеченных образцов снижается более чем в три раза по сравнению с соответствующим значением исходных порошков. Снижение H_c обуславливает значительное уменьшение величин σ_r , B_r и $(BH)_{max}$ (рис. 7.8).

На рисунке 7.9 представлены результаты измерения температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исходного порошка Nd₂Fe₁₄B (рис. 7.9а) и его измельченной формы (рис. 7.9б), а также образцов, полученных по технологии ИПС на основе данных порошков (рис. 7.9). Интенсивный острый пик при температуре $T = 590$ К на кривых $\chi(T)$ порошков и консолидированных образцов следует отнести к температуре Кюри T_C фазы Nd₂Fe₁₄B [23]. Дополнительный пик незначительной интенсивности при $T = 610$ °С также возникает от фазы Nd₂Fe₁₄B, которая содержит незначительное количество примеси. После

перехода фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в парамагнитное состояние восприимчивость не обращается в ноль. Остаточный сигнал обусловлен наличием в образцах фазы $\alpha\text{-Fe}$, на что указывает ее $T_C = 1042$ К. Вклад фазы $\alpha\text{-Fe}$ в восприимчивость качественно можно оценить, например, по уровню сигнала при $T = 700$ К (показано на рисунке стрелкой). По отношению к интенсивности пика $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вклад $\chi(700 \text{ К})$ возрастает от исходного порошка к измельченному порошку и в консолидированных образцах по сравнению с исходным порошком. Увеличение вклада $\chi(700 \text{ К})$ связано с окислением материала, на что также указывает системное снижение H_C .

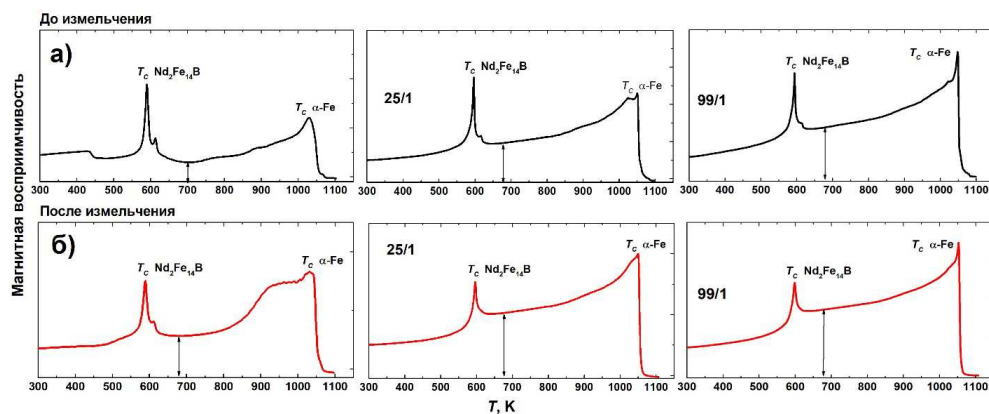


Рис. 7.9. Температурная зависимость начальной магнитной а.с. восприимчивости исходного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (а), его измельченной формы (б) и образцов, консолидированных по технологии ИПС на основе данных порошков при различной частоте импульсного тока

Выводы

Проведено исследование влияния частоты импульсного тока в процессе искрового-плазменного спекания на структуру и магнитные свойства керамик на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Впервые установлено, что при спекании образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ керамик, состоящих из крупных блоков, повышение количества импульсов тока усиливает динамику процессов спекания и уплотнения, что уменьшает количество крупных дефектов, микротрещин и пор во всем объеме. В процессе консолидации образцов на основе предварительно измельченного порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, вне зависимости от частоты прикладываемого импульсного тока, формируется блочная структура из зерен округлой формы с видимыми разделенными границами с отсутствием крупных дефектов и микротрещин. Выявлено присутствие кислорода на поверхности микропор в прослойках между блоками и межзеренными границами (до 5 ат. %). Количество кислорода значительно возрастает в области крупных дефектов (до 11,98 ат. %). Это свидетельствует о возможном незначительном окислении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Обнаружено, что после консолидации происходит увеличение размера зерна и проявляется фаза $\alpha\text{-Fe}$. Указанные изменения приводят к уменьшению коэрцитивной силы с 9,5–9,7 кЭ до 2,06–3,53 кЭ и понижению энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$. Наличие фазы $\alpha\text{-Fe}$, а также образование оксидов подтверждается температурными зависимостями

намагниченности образцов керамик на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности и необходимости продолжения исследования по оптимизации низкотемпературных режимов консолидации керамик $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по технологии ИПС, которая имеет очевидные технологические преимущества для производства постоянных магнитов, обеспечивая более мягкие температурные режимы и скорости консолидации подобных систем.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 19–72–20071). Самардак А.С. благодарит Минобрнауки России за поддержку по государственному заданию (проект № 0657–2020–0013) в части анализа морфологии поверхности.

Список источников

1. High performance bonded neo magnets using high density compaction / J. Herchenroeder, D. Miller, N.K. Sheth [et al.] // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109, № 7 – P. 13–16.
2. Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 303, No. 2. P.344–347.
3. Dirba I., Sawatzki S., Gutfleisch O. Net-shape and crack-free production of Nd-Fe-B magnets by hot deformation // Journal of Alloys and Compounds . 2014. V. 589. P. 301–306.
4. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets / Sugimoto S. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44, № 6. Article number: 064001.
5. Microstructure, composition and magnetic properties of Nd-($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)-B oxide magnetic particles synthesized by Pechini-type chemical method / G. Ahmadpour, A.Y. Samardak, V.V. Korochentsev [et al.] // Advanced Powder Technology. 2021. V. 32, № 11. P. 3964–3979.
6. Microstructure and magnetic properties of NdFeB magnet prepared by spark plasma sintering / W. Mo, L. Zhang, A. Shan [et al.] // Intermetallics. 2007. V. 15, № 11. P.1483–1488.
7. Magnetic properties and element distribution in sintered (Nd,Pr)-Fe-B/Tb-Fe-B composite magnets / D. Wang shan, Z. Li bai, F. Liu [et al.] // Materials Letters. – 2018. – V. 228. – P. 509–512.
8. The influence of microstructure on magnetic properties of nanocrystalline Fe-Pt-Nb-B permanent magnet ribbons / N. Randrianantoandro, A.D. Crisan, O. Crisan [et al.] // Journal of Applied Physics. 2010. V. 108, № 9. Article number: 093910.
9. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng [et al.] // Materials & Design. 2020. V. 191 Article number: 108662.
10. Spark Plasma Sintering of Special-Purpose Functional Ceramics Based on UO_2 , ZrO_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, M.A. Medkov [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44, № 6 P.632–640.
11. Spark Plasma Sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov [et al.] // Nanotechnologies in Russia. 2017. № 12. P. 49–61.
12. Synthesis of $\text{BaCe}_{0.9x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering / T.L. Simonenko, M.V. Kalinina, N.P. Simonenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. T. 44, № 36. P. 20345–20354.

13. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / E.K. Papynov, A.S. Portnyagin, E.B. Modin [et al.] // *Materials Characterization*. 2018. V. 145. P. 294–302.
14. Fabrication of magnetic ceramic materials based on nanostructured hematite powder by spark plasma sintering / E.K. Papynov, I.A. Tkachenko, A.S. Portnyagin [et al.] // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. V. 11, № 9. P. 5864–5870.
15. SPS Temperature Influence on the Composition, Structure and Magnetic Properties of Hematite Ceramics / A. Ognev, A.S. Samardak, V. Pechnikov [et al.] // *Materials Science Forum*. 2021. V. 1045. P. 102–108.
16. Magnetic and structural properties of spark plasma sintered nanocrystalline NdFeB-powders / H. Wuest, L. Bommer, T. Weissgaerber [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. V. 392. P. 74–78.
17. Microstructure and magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B magnets produced by spark plasma sintering technique / M. Yue, M. Tian, J.X. Zhang [et al.] // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2006. V. 131, № 1–3. P. 18–21.
18. Effects of Nd-rich phase on the improved properties and recoil loops for hot deformed Nd-Fe-B magnets / Y.H. Hou, Y.L. Wang, Y.L. Huang [et al.] // *Acta Materialia*. 2016. V. 115. P. 385–391.
19. Enhancement of magnetic properties by Zn addition in Nd-Fe-B hot-deformed magnets produced by spark plasma sintering method / T. Saito, Y. Sajima, D. Nishio-Hamane [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 687. P. 662–666.
20. Wang G.P. Effects of sintering temperature on the mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnets prepared by spark plasma sintering / G.P. Wang, W.Q. Liu, Y.L. Huang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 349. P. 1–4.
21. Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering / M. Yue, J.X. Zhang, W.Q. Liu [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V. 271, № 2–3 P. 364–368.
22. Direct crystallization of the Nd₂Fe₁₄B peritectic phase by containerless solidification in a drop tube / S. Ozawa, M. Li, S. Sugiyama [et al.] // *Materials Transactions*. 2003. V. 44, № 5. P. 806–810.
23. Herbst J.F. R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects // *Reviews of Modern Physics*. 1991. V. 63, № 4. P. 819–898.

Глава 8. ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/158-192>

***Аннотация.** Люминофоры на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов, ниобатов, танталатов и боратов редкоземельных и редких элементов синтезированы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Рассмотрены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции люминофоров. Оценено влияние допирующих добавок на спектрально-люминесцентные свойства – характер спектров и интегральную интенсивность люминесценции ионов европия в соединениях.*

***Ключевые слова:** редкоземельные элементы, люминофоры, экстракционно-пиролитический метод.*

Chapter 8. PHOSPHORS BASED ON OXIDES OF RARE AND RARE EARTH ELEMENTS: EXTRACTION- PYROLYTIC SYNTHESIS AND PROPERTIES

N.I. Steblevskaya, M.V. Belobeletskaya, M.A. Medkov

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

***Abstract.** Phosphors based on oxides, oxysulfides, phosphates, niobates, tantalates and borates of rare earth and rare elements were synthesized by low-temperature extraction-pyrolytic method. Luminescence excitation spectra and luminescence spectra of phosphors are considered. The effect of doping additives on spectral-luminescent properties – the nature of the spectra and the integral luminescence intensity of europium ions in compounds is estimated.*

***Keywords:** rare earth elements, phosphors, extraction-pyrolytic method.*

Введение

В данной главе изложены результаты применения экстракционно-пиролитического метода получения эффективных люминофоров и изучения их люминесцентных свойств.

Люминесценция как физическое явление широко известна благодаря ее многочисленным и важным техническим применениям. Свечение плазменных панелей и радиолокаторов, экранов телевизоров, осциллографов и электронных мик-

роскопов, рентгеновских экранов и люминесцентных ламп, сцинтилляционных детекторов, светодиодов, цифровых индикаторов, люминесцентных красок – все это различные примеры люминесценции [1–7].

В природе помимо люминесценции существует еще несколько видов свечения тел. К ним относятся:

- 1) тепловое (температурное) свечение;
- 2) отраженный и рассеянный свет, распространяющийся от тел, освещаемых посторонними источниками света;
- 3) свечение, возникающее при движении заряженных частиц, – к нему относятся тормозное излучение и свечение электронов, движущихся в веществе со скоростью, превышающей скорость распространения света в данной среде, – эффект Вавилова–Черенкова.

Люминесценцию часто называют холодным свечением, чтобы подчеркнуть ее отличие от теплового излучения нагретых тел. Как известно, во всех случаях испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий. Тепловое свечение тел представляет собой процесс, возникающий при равновесном распределении электронов по уровням энергии, соответствующим температуре этого тела. Отличительной особенностью теплового свечения является равновесный характер этого излучения (интенсивность и спектральный состав свечения определяются температурой). Энергия квантов видимого излучения (разность энергий возбужденного и основного электронных состояний) составляет 1,6–3,0 эВ. Для получения интенсивного свечения в видимой области вещество необходимо нагревать до высокой температуры (например, вольфрамовая нить в лампах накаливания имеет температуру 2200–2800 °С), при которой тепловой энергии достаточно для перевода значительного числа электронов в соответствующее возбужденное состояние.

Свечение можно вызвать и при более низких температурах, если тем или иным способом увеличить количество электронов на верхних энергетических уровнях так, чтобы оно превысило равновесное количество, то есть перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Это как раз и происходит при люминесценции, когда система возбуждается, например, под действием ультрафиолетового, рентгеновского излучений или потока электронов. Таким образом, в отличие от теплового излучения люминесценция представляет собой неравновесный процесс. На основании этого немецкий физик Г.Г. Видеман дал следующее определение люминесценции: «Люминесценция есть избыток излучения тела по сравнению с тепловым излучением, имеющего ту же температуру». Однако этого признака оказалось недостаточно, чтобы отличить люминесценцию от других известных видов холодного свечения тел. Так, свечение Вавилова–Черенкова и молекулярное рассеяние света прекращаются менее, чем через 10^{-15} с. Длительность люминесценции гораздо больше и изменяется для разных веществ и при разных условиях возбуждения в широких пределах – от 10^{-9} с для некоторых органических люминофоров до $3,6 \cdot 10^3$ – $1,5 \cdot 10^5$ с для некоторых неорганических люминофоров [1, 2]. Особенностью люминесценции, отличающей ее от других видов холодного свечения, является задержка люминесцирующей системы

в возбужденном состоянии на время, значительно превышающее 10^{-15} с. Этот критерий был введен С.И. Вавиловым, давшим следующее определение люминесценции: «Люминесценция есть избыток свечения тела над тепловым излучением того же тела в данной спектральной области и при данной температуре, если это свечение имеет конечную длительность, значительно превышающую период световых колебаний». Таким образом, учитывая основные особенности явления, можно дать следующее определение люминесценции – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающим период световых колебаний.

Синтетические твердые и жидкие вещества, способные эффективно люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются люминофорами. По типу возбуждения: УФ-излучение, пучок электронов, электрическое поле, рентгеновское или γ -излучение, α -, β -излучение радиоактивных препаратов, химическая реакция – люминофоры подразделяются на фото-, катодо-, электро-, рентгено-, радио-, хемилюминофоры и др. [1–5].

Люминесцентными свойствами обладают простые и сложные оксиды, различные соли, щелочно-галогидные кристаллы, соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), их растворы, кристаллы флюоритов, сульфидов, селенидов, фосфатов, силикатов и многие другие. По химической природе люминофоры разделяются на неорганические (фосфоры), большинство из которых относится к кристаллофосфорам, и органические (органолюминофоры). Неорганические люминофоры, как правило, состоят из диэлектрической матрицы и активатора. Редкоземельные ионы являются наиболее часто используемым активаторами люминофоров [1–7].

Люминофоры находят широкое применение в науке и технике. Наиболее важное и массовое использование люминофоров – их применение в устройствах освещения – люминесцентных лампах и светодиодах – экономичных источниках света, светоотдача которых может достигать 90–200 лм/Вт, в то время как у лучших ламп накаливания этот показатель не превышает 20 лм/Вт [1]. Разрабатываются и успешно применяются светодиоды с двумя (красный и зеленый), тремя (красный, зеленый и синий) люминофорами и УФ-светодиоды [6–10]. Такие светодиоды позволяют получить белый свет с широким диапазоном цветовых температур и хорошим индексом цветопередачи. РЗЭ-люминофоры необходимы во флуоресцентных лампах для настройки желаемой яркости и цвета. Второй по объему потребления люминофоров областью является производство плазменных панелей, а также мониторов компьютеров, в которых с помощью люминофоров энергия возбуждения преобразуется в видимый свет. Многие индикаторные приборы, используемые в атомной технике, имеют экраны с люминесцентным слоем: мониторы, передающие визуальную информацию о протекании ядерной реакции на АЭС, покрытия электронных ламп, применяемых в автоматических системах управления. Особой модификацией следящих устройств являются сцинтилляционные датчики, передающие информацию о ядерных распадах в форме всплесков свечения люминесцирующих веществ. В приборах, работающих в ночное время (часы, индикаторные приборы самолетов и

радиолокационных устройств), используются смеси люминофоров с радиоактивными веществами.

Для устройств отображения информации с высокой разрешающей способностью, как телевизоры с высокой четкостью, проекторы со световыми затворами, усилители изображения и дисплеи, работающие на низком напряжении, требуются тонкие флуоресцентные экраны с мелкими зернами люминофора, то есть различных нанотрубчатых форм [11]. В результате быстрого роста передачи информации и необходимости гибких сетей, существует спрос на оптические усилители с широким и плоским спектром для использования в WDM сетях. Быстрая оптимизация трехцветных люминофоров на оксидах тугоплавких металлов, активированных РЗЭ, эффективна для применяемых в дисплеях люминофоров с использованием оксидов в качестве материала хоста из-за легкости их синтеза и стабильности. Новые оксидные стекла и стеклокерамические материалы, допированные РЗЭ для оптических усилителей, были разработаны для технологии мультиплексирования с разделением по длинам волн (WDM) для телекоммуникаций [1, 2, 6].

Композиты на основе оксидов и оксисульфидов трехвалентных редкоземельных элементов, содержащие как один, так два и более РЗЭ находят применение в качестве оптических, в том числе светотрансформирующих, электролюминесцентных и других материалов. В частности, соединения на основе оксисульфида лантана, активированного неодимом, эрбием, тулием, иттербием являются высокоэффективными антистоксовыми люминофорами зеленого и синего свечения, и в виде люминофорных покрытий, излучающих в ИК-области спектра, могут быть использованы для изготовления светодиодов, цифровых индикаторов, экранов телевизоров [12]. Люминофоры, активированные европием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения для получения красного цвета свечения [13–15].

Светоизлучающие материалы, такие как фосфаты, вольфраматы, халькогениды, танталаты, ниобаты, молибдаты, галогениды, бораты, силикаты, легированные трехвалентными ионами РЗЭ, привлекают значительное внимание благодаря их использованию в качестве светодиодов белого света в осветительных системах нового поколения с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, медицине, оптоволокне, термолюминесцентных дозиметрах и флуоресцентных лампах [1–5, 16–60].

Фосфаты РЗЭ и твердые растворы на их основе широко используются в качестве преобразователей ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет: материалов для плазменных дисплеев, высокоэффективных энергоэкономичных источников света, покрытий рентгеновских экранов, оптоматериалов, материалов для электроники [11, 13, 16–42]. В таких неорганических люминофорах в качестве ионов-активаторов часто используются обладающие высоким квантовым выходом люминесценции ионы европия Eu^{3+} [11, 13, 16, 17, 29, 30] или Eu^{2+} [19–28]. Ведутся исследования по использованию композитов в виде суспензии, содержащих фосфаты европия (II) и фотодитазин в фотодинамической терапии при лечении кожных, онкологических и других заболеваний [19].

Танталаты и ниобаты РЗЭ, отличающиеся высокой температурной устойчивостью, и твердые растворы на их основе используются в качестве рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, покрытий рентгеновских экранов, материалов для электроники и в оптоэлектронике [33–42].

Среди этих соединений легированные бораты разного состава La_3BO_6 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ и LaBO_3 , обладая высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, являются одними из высокоэффективных люминофоров, интерес к которым не ослабевает до настоящего времени [43–60].

Определенная комбинация редкоземельных ионов в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [43, 44, 46, 47, 49, 53, 55–60]. Интенсивность люминесценции можно повысить с помощью правильно выбранного иона-сенсibilизатора, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения. При этом может наблюдаться люминесценция не только иона-активатора, но и иона-сенсibilизатора, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет [6, 7, 43, 61–64]. В частности, в качестве люминофора для получения белого света используют иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием YAG: Ce [7].

Явление передачи энергии используется не только для улучшения люминесцентных характеристик люминофоров, но и для расширения спектра возбуждения иона-активатора за счет передачи энергии от иона-сенсibilизатора, имеющего обычно более интенсивное поглощение на определенной длине волны по сравнению с ионом-активатором [60, 65, 66]. Так, ионы тербия Tb^{3+} , имея большой квантовый выход зеленой люминесценции в области 545 нм, могут усиливать излучение других оптически активных ионов, таких как Sm^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} [57–61, 65, 66]. Кроме того, в совместно легированных ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} люминофорах может наблюдаться как зеленая люминесценция иона Tb^{3+} , так и красная люминесценция иона Eu^{3+} при длинах волн возбуждения иона Tb^{3+} [61, 65, 66]. При этом люминесценцию можно регулировать по цвету, меняя соотношение $\text{Tb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ и длину волны возбуждающего света. Помимо некоторых ионов РЗЭ ион непереходного металла V^{3+} , имея близкий лантаноидам ионный радиус и поглощая в УФ-области при 260–300 нм, может быть эффективным сенсibilизатором люминесценции как иона Tb^{3+} , так и иона Eu^{3+} в люминофорах [62, 64, 67–70]. В этом случае также можно регулировать люминесценцию люминофора, меняя соотношение элементов и длину волны возбуждения.

Создание люминофоров наиболее технологичными методами является одной из важных и востребованных направлений научных исследований.

8.1. Характеристика экстракционно-пиролитического метода получения люминофоров

Разработано большое количество методов и способов получения функциональных материалов, в том числе люминофоров. Высокодисперсные порошковые материалы синтезируют методами твердофазных и газофазных химических реакций, золь-гель, криохимической и вакуум-сублимационной технологии, осаждением и соосаждением из растворов, термической диссоциацией или пиролизом солей низкомолекулярных органических кислот, комплексных соединений металлов с O-, S-, N- содержащими лигандами. Каждый из перечисленных выше методов имеет свои преимущества и недостатки при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения. Метод синтеза функциональных материалов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В свою очередь свойства функциональных материалов, такие, например, как спектр излучения для люминофоров, зависят от их состава, кристаллической структуры и микроструктуры. Поэтому получение люминофоров с хорошо контролируемой размерностью, морфологией, фазовой чистотой, химическим составом и желаемыми люминесцентными свойствами остается одной из актуальных задач.

Традиционным методом получения люминофоров является твердофазный синтез. Керамический метод заключается в многократном измельчении и спекании реагентов, как правило, исходных оксидов или карбонатов металлов, при высоких температурах для достижения их полного твердофазного взаимодействия. В технологии получения оксисульфидов РЗЭ нашли широкое применение две схемы твердофазного синтеза: сульфидирование исходного кислородного соединения РЗЭ каким-либо серусодержащим агентом или пиролиз исходного серусодержащего соединения РЗЭ [1–4, 7, 12]. Оксиды и оксисульфиды, содержащие два и более РЗЭ, получают теми же способами, что и соединения индивидуальных лантаноидов. Например, для получения катодолуминофора на основе оксида иттрия и оксидов активатора европия и соактиваторов тербия и празеодима приготавливают смесь, содержащую данные оксиды, добавляют к этой смеси минерализаторы: карбонаты щелочных металлов и серы – и прокаливают полученную шихту при температуре 1050–1150 °С в течение 3–4 ч [71].

Методы получения люминофоров на основе танталатов и ниобатов РЗЭ сводятся к одной схеме, заключающейся в тщательном смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксидов тантала или ниобия и РЗЭ и прокаливании при температуре 1200–1400 °С в течение 7–100 ч [34, 36, 72, 73]. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например, фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров или перемешивание их с плавнем, предварительное соосаждение исходных соединений аммиаком, механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.п. [34–36, 72, 74, 75]. Разработана [35] методика получения полиниобатотанталатов из биметаллических маловодных гидроксидов ниобия и тантала в качестве прекурсоров. На первой стадии из пен-

тахлоридов ниобия и тантала сплавлением получали биметаллический маловодный гидроксид. Далее осуществляли сорбцию РЗЭ из предварительно приготовленных ацетатных растворов маловодным гидроксидом ниобия и тантала. Затем полученную суспензию упаривали, сушили и подвергали термической обработке при температуре 300–900 °С в общей сложности в течение 4–5 ч. Методика многоступенчатая и поэтому отличается большой длительностью, но позволяет получать материалы с высокой фазовой однородностью. Разработан способ получения гептатанталата европия соосаждением аммиаком из спиртовых растворов пентахлорида тантала и нитрата европия с последующим фильтрованием полученного осадка. Однако соосажденный продукт затем опять подвергается длительной термообработке (350–400 ч) при высоких температурах ~ 1100 °С [74].

Аналогичные методы твердофазного синтеза используются для получения фосфатных люминофоров РЗЭ [1–4, 6, 16–21, 24, 26, 28–32]. Люминофоры на основе фосфатов европия (II) получают, во-первых, такими же методами, как и люминофоры на основе фосфатов европия (III), используя аналогичные исходные компоненты в стехиометрических отношениях, но проводят синтез в восстановительной атмосфере [19, 23–26]. Во-вторых, образцы фосфатов европия (II) синтезируют в две стадии. Сначала получают образцы люминофоров, содержащих ион Eu^{3+} , одним из указанных выше методов: твердофазным или зольгель, а затем после охлаждения и размола твердых образцов их прокаливают при высоких температурах в пределах 1050–1150 °С в восстановительной атмосфере [20]. В качестве восстановителей используют газовые смеси N_2+H_2 или $\text{Ar}+\text{CH}_4$ или прокаливание ведут в тигле под слоем угля.

Материалы, имеющие в качестве матрицы орто- или метабораты лантана, являются весьма эффективными люминофорами. Одним из первых и широко используемых в технологии получения боратов лантана, в том числе легированных другими РЗЭ, является метод твердофазного синтеза [1–4, 43–58]. Данный метод сводится по существу к одной основной схеме, заключающейся в тщательном предварительном измельчении и смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксида бора B_2O_3 или борной кислоты H_3BO_3 , оксида лантана La_2O_3 (при получении легированных боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла), прокаливании при температуре 700–1100 °С в течение 7–12 ч. Для модификации этого метода твердофазного синтеза, как уже указывалось выше, используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [48], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~ 500 °С в течение 2–3 ч [46], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.п. [49].

Недостатками твердофазного синтеза являются высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров, что приводит к образованию продуктов, требующих дополнительного размельчения. Из-за довольно больших размеров частиц и неоднородности смешения реагентов скорость химических реакций незначительна, что требует длительной обработки реагентов. В процессе получения материалов возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур синтеза, а также внесение загрязнений от материалов оборудования. Вследствие этого воз-

никает химическая и гранулометрическая неоднородность, что приводит к невоспроизводимости свойств полученных материалов. Достижение однородности химического, фазового состава и однородного морфологического строения синтезированных продуктов являются теми условиями, которые определяют высокие показатели функциональных свойств оксидных материалов и изделий на их основе. В некоторых случаях требуется получить мелкодисперсные или наноразмерные материалы. Для улучшения однородности продуктов процессы синтеза проводят другими методами: золь-гель, криохимическим, гидротермальным и другими.

Сведения о методах синтеза наноразмерных оксидов металлов изложены в ряде монографий и обзоров [14, 15, 76–81]. В качестве прекурсоров для получения мелкодисперсных или нанотубулярных форм люминофоров на основе оксидов металлов: нанотрубок, нанопрутиков, наночастиц, нановолокон – во многих случаях выступали комплексные соединения металлов с органическими лигандами, образующиеся в различных водно-органических средах [76, 82]. Нанотубулярные формы оксидов при этом формировались или после длительного высушивания (часто в токе каких-либо газов, например, O_2 или N_2) раствора комплексного соединения металла, нанесенного на подложку твердого вещества, испарением или пиролизом предварительно выделенных в кристаллическом виде комплексных соединений с использованием тех же подложек или газов. В качестве темплата при синтезе наноразмерных оксидов используют углеродные нанотрубки, удаляя химическим или термическим путем углеродную оболочку [76, 78].

Люминофоры на основе полиниобатов, политанталатов или фосфатов РЗЭ, кроме твердофазного синтеза, получают жидкофазным золь-гель методом [33, 34, 37, 38, 75]. Разработан способ получения гептатанталата европия соосаждением аммиаком из спиртовых растворов пентахлорида тантала и нитрата европия с последующим фильтрованием полученного осадка [42]. Однако соосажденный продукт затем опять подвергается длительной термообработке (350–400 ч) при высоких (1000–1100 °С) температурах. Для получения полиниобатотанталатов используют биметаллические маловодные гидроксиды ниобия и тантала в качестве прекурсоров [35]. На первой стадии метода из пентахлоридов ниобия и тантала сплавлением получали биметаллический маловодный гидроксид. Далее осуществляли сорбцию РЗЭ из предварительно приготовленных ацетатных растворов маловодным гидроксидом ниобия и тантала. Затем полученную суспензию упаривали, сушили и подвергали термической обработке в интервале температур 300–900 °С в общей сложности в течение 4–5 ч. Методика многоступенчатая и поэтому отличается большой длительностью, но позволяет получать материалы с высокой фазовой однородностью.

Использование таких методов синтеза, как гидротермальное и золь-гель, дает возможность получить люминофоры на основе боратов РЗЭ высокой чистоты, а также в некоторых случаях осуществлять контроль морфологии и микроструктуры [45, 50, 52, 53, 55, 56, 67, 69, 83]. Так, например, в гидротермальном методе [45] использовали водные растворы нитратов $Eu(III)$ и $Tb(III)$ и оксида бора B_2O_3 . После полного гомогенного перемешивания добавляли раствор аммиака до получения осадка и выдерживали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210 °С в течение 12 ч. Конечный порошок про-

дукт промывали, сушили в печи при 80 °С и прокаливали в муфельной печи 4 ч при 900 °С. Золь-гель метод обеспечивает получение однородных люминофоров на основе боратов РЗЭ, в том числе легированных, обладающих высокой кристаллическостью и малыми размерами частиц [50, 53, 56, 67]. При реализации золь-гель метода используют процесс полимеризации гидроксикарбоновых кислот (лимонной или винной) с полигидроксильными спиртами (этиленгликолем). Процесс проводят в растворе, содержащем соли РЗЭ, которые включаются в структуру геля (смола) при комплексообразовании с лимонной или винной кислотами. Полученный прекурсор подвергают длительному нагреванию в течение 24 ч при температуре 80 °С и последующему термическому разложению в интервале температур 800–1000 °С на воздухе в течение 3–4 ч для получения наноразмерных порошков [50, 53, 55, 56, 64].

Для синтеза боратов РЗЭ используется метод осаждения ацетоном из растворов хлоридов РЗЭ [57] или гидроксидом аммония из растворов нитратов [69] в присутствии NaVO_2 и нагревании при 650–900 °С. Образующиеся неоднородные продукты многократно промывают деионизированной горячей водой для удаления исходных реагентов. Предложен метод сжигания [47], позволяющий получить высокочистый мелкодисперсный порошок бората лантана LaB_3O_6 для введения в дальнейшем добавок Eu^{3+} . Исходные компоненты – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, борную кислоту H_3BO_3 , нитрат аммония NH_4NO_3 и в качестве окислителя мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – измельчали, смешивали в течение часа на магнитной мешалке и помещали в муфельную печь на 10 мин для сжигания при 450 °С и последующего отжига в течение 4 ч при 600–1000 °С.

Каждый из перечисленных альтернативных методов синтеза в некоторой степени исключают неудобства керамического метода, поскольку компоненты, смешанные на молекулярном уровне, оказывают наименьшее влияние на скорость и полноту последующей твердофазной реакции. Гидротермальный и золь-гель методы позволяют получать материалы при более низких температурах и с высокой фазовой однородностью. Однако и они не всегда позволяют синтезировать люминофоры, имеющие необходимые люминесцентные свойства.

Используемые для получения люминофоров технологии, в том числе и разрабатываемые в последнее время растворные методы, не универсальны и имеют свои преимущества и недостатки. Поэтому актуальной остается проблема разработки новых, эффективных, малозатратных методов, обеспечивающих получение люминофоров с необходимыми функциональными физическими параметрами, в том числе наноразмерных.

Для получения некоторых функциональных материалов академиком А.И. Холькиным был предложен экстракционно-пиролитический (ЭП) метод [83, 84]. Предложенная технологическая схема ЭП-метода получения сложнооксидных функциональных материалов состоит из нескольких стадий. На стадии экстракции элементы сложного оксида извлекаются отдельно из водных растворов. Полученные насыщенные экстракты смешиваются в любых требуемых соотношениях. При синтезе объемных порошков из смеси экстрактов удаляется избыток растворителя с образованием гомогенной пасты, которая подвергается термическому разложению. Температуры разложения прекурсоров определяются в основном про-

цессом деструкции углеводородных цепей. Однородность и высокая реакционная способность продуктов термического разложения позволяет проводить синтез материалов при более низкой температуре и меньшей продолжительности по сравнению с твердофазным синтезом. В результате пиролиза образуются аморфные или мелкокристаллические оксиды или сложнооксидные композиты, из которых при необходимости можно спеканием получить керамические материалы. Эффективное разделение элементов в системах с экстрагентами различных классов дает возможность для глубокой очистки от примесей на стадии экстракции, а также использования исходных промышленных растворов различных производств, в том числе от переработки вторичного сырья [83]. ЭП-метод позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала.

ЭП-метод создает возможности наряду с объемными образцами получать пленочные материалы и покрытия на различных носителях [11, 13, 83, 84]. Перед нанесением на подложки в прекурсор могут быть добавлены растворитель, полимер или другой улучшающий смачивание и адгезию компонент. Нанесение прекурсора на подложки осуществляют методами смачивания, центрифугирования или распыления. Далее композит с нанесенной пленкой подвергается термической обработке.

Показана [11, 13] возможность комбинирования экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического методов для формирования на металлах неventильной и ventильной групп оксидных покрытий простого и сложного химического состава. Такие покрытия перспективны для применения в различных областях практики, например, в качестве защитных, носителей катализаторов или проявляющих собственную каталитическую активность, магнитоактивных и биомедицинских материалов. Использование сочетания указанных методов позволяет формировать многослойные покрытия разного функционального назначения с комбинированными свойствами.

При использовании метода пиролиза экстрактов в некоторых случаях возникают трудности. В частности, при получении объемных образцов при термическом разложении образуются в большом количестве газообразные продукты. При получении пленок этого не происходит.

ЭП-метод разработан и впервые опробован для получения целого ряда материалов различного функционального назначения с применением, главным образом, катионообменных экстрагентов – монокарбоновых кислот [83]. Затем была показана эффективность его использования применительно к экстракционным системам с анионообменными, хелатообразующими и нейтральными экстрагентами [11, 13]. При этом обнаружены некоторые закономерности ЭП-синтеза функциональных материалов: зависимость состава, свойств, морфологии и размерности продуктов пиролиза и условий его проведения от химической природы экстрагента и состава экстракционных систем.

Большое значение при получении функциональных материалов ЭП-методом имеет выбор эффективного экстрагента. Для осуществления экстракционно-пиролитических процессов экстракция может проводиться катионообмен-

ными, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами. Следовательно, при выборе экстрагента нужно учитывать форму существования металлов в исходном водном растворе. В некоторых случаях в водную фазу должны быть добавлены дополнительные вещества для перевода металла в экстрагируемую форму или создания определенного значения pH для образования экстрагируемых соединений. Необходимо, чтобы экстрагент не растворялся или слабо растворялся в воде, обладал полной растворимостью, как и образующиеся соединения металлов, в органической фазе. При термическом разложении экстрагируемых соединений должны образовываться материалы нужного состава, так как при использовании экстрагентов с различными функциональными группами при термоллизе могут образовываться различные продукты.

Используемая для получения люминофоров общая схема ЭП-синтеза заключается в следующих операциях. Водные растворы солей металлов контактировали в течение 30 мин с равной по объему органической фазой. Органическую фазу, содержащую экстрагирующееся соединение металла, отделяли и отгоняли растворитель при температуре 30–60 °С. Концентрации металлов и состав водных и органических фаз в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии. Полученный после удаления избытка растворителя прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи.

Выбор экстрагентов для каждого металла, как было ранее показано [11, 13, 83, 84], оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также состав получающихся продуктов. Процесс термического разложения прекурсоров, после предварительного удаления растворителя при температуре 30–50 °С, происходит в несколько стадий, связанных с экзотермическим разложением органических составляющих комплекса и сопровождающихся потерей массы. В общем случае на кривых ДТА при термическом разложении полученных из экстрагирующихся карбоксилатов металлов в экстракционных системах с карбоновыми кислотами паст в атмосфере воздуха, наблюдаются эндотермические эффекты испарения химически связанной воды при 110–130 °С и избытка экстрагента при 200–230 °С [83, 84]. В интервале температур 260–350 °С начинается разложение и горение органической части карбоксилата металла. Процесс заканчивается образованием конечного продукта оксида металла или самого металла в интервале температур 410–500 °С.

При экстракции металлов катионообменными, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами в органическую фазу извлекаются разнолигандные комплексные соединения металлов с указанными экстрагентами [11, 13]. Так, например, при пиролизе экстрактов, содержащих комплексы европия и тербия с ацетилацетоном (АА) и дипиридиллом (ДП) или фенантролином (ФЕН), при 150 °С образуются, по данным рентгенофазового анализа, промежуточные соединения состава $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ или $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Соединения, полученные при 250 °С, рентгеноаморфны. При 350 °С идентифицируются оксиды соответствующего состава, полная кристаллизация которых завершается при 450–600 °С. При пиролизе экстракта, полученного экстракцией европия из

нитратных растворов в присутствии ФЕН бензолом и содержащего комплекс $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ФЕН})_2$ [13], при 400°C идентифицируется на рентгенограмме смесь мелкодисперсного Eu_2O_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. При увеличении времени пиролиза данного прекурсора с 1 до 3 ч образуется наноразмерный Eu_2O_3 , идентичный оксиду, полученному пиролизом экстракта $\text{Eu} + \text{AA} + \text{ДП}$ при 350°C . Промежуточным продуктом пиролиза экстрактов РЗЭ, полученных при экстракции триалкилбензиламмонийхлоридом (ТАБАХ) и АА и содержащих комплексные соединения состава $\text{ТАБА}[\text{LnCl}_3\text{AA}]$, являются оксихлориды LnOCl , присутствующие в продуктах пиролиза до температуры $450\text{--}550^\circ\text{C}$. Рентгенограммы всех полученных при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ оксидов показали характерный для наноструктур дифракционный максимум в области малых углов $5\text{--}7^\circ$, а на больших углах наблюдаются высокие пики кристаллического оксида. Следовательно, температурные пределы разложения экстрактов, состав промежуточных продуктов и температура окончания пиролиза прекурсора с образованием конечного продукта определяются природой экстрагента и самого металла.

Получение люминофоров на основе оксидов и оксисульфидов редкоземельных металлов: иттрия, активатора европия и соактиваторов празеодима и тербия ЭП-методом осуществляли следующим образом. Экстракцию европия(III), тербия(III), празеодима(III) проводили из нитратных или хлоридных водных растворов металлов смешанным раствором ТАБАХ или ТАБАН (триалкилбензиламмонийнитрат) и АА в бензоле или бензольным раствором АА и водных растворов РЗЭ в присутствии ФЕН в соотношении РЗЭ:ФЕН = 1:2. Во всех случаях для получения необходимого значения $\text{pH} = 7,0\text{--}7,5$ водной фазы использовали водный раствор аммиака. Экстракцию иттрия проводили раствором бензойной кислоты из водных растворов в присутствии трис-(гидроксиметил)-аминометана (ТГМАМ), участвующего в образовании экстрагирующихся комплексов иттрия и одновременно поддерживающего эффективное для получения насыщенных металлом органических фаз значение pH водной фазы. Экстракцию церия проводили смешанным бензольным раствором капроновой кислоты и АА. Полученные после отделения от водных фаз насыщенные экстракты смешивали в заданном соотношении РЗЭ, отгоняли органический растворитель при комнатной или повышенной до 60°C температуре, после чего прекурсор подвергают пиролизу при температуре $550\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч. Люминофор на основе оксисульфидов указанных РЗЭ получали по аналогичной методике, предварительно смешивая полученные насыщенные экстракты РЗЭ в необходимой пропорции с раствором серы в скипидаре.

Для получения люминофоров на основе фосфатов РЗЭ ЭП-методом требуются насыщенные по металлу экстракты, содержащие в составе экстрагента атомы фосфора. Для получения насыщенных экстрактов для синтеза функциональных материалов – люминофоров на основе фосфатов РЗЭ методом пиролиза успешно может использоваться экстракция металлов АА и фосфорорганическими нейтральными лигандами – трифенилфосфиноксидом (ТФФО) или трибутилфосфатом (ТБФ), в том числе в присутствии в водной фазе ТГМАМ [13]. Методика получения фосфатов аналогична вышеприведенной методике синтеза оксидных люминофоров. Экстракционно-пиролитическим методом синтезируются люминофоры на основе фосфатов европия, в том числе совместно европия

(Ш) и европия (II), тербия и смешанных фосфатов РЗЭ: европия и иттрия, тербия и гадолиния, тербия и неодима и лантан-цериевых фосфатов, активированных тербием, состава $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$. Замена ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсные фосфаты этих металлов формируются при более низкой температуре за то же время процесса (700°C для ТБФ и 600°C для ТФФО). Согласно данным рентгенофазового и химического элементного анализов, изменение соотношения в прекурсор основных компонентов: РЗЭ и ТБФ или ТФФО влияет на фазовый состав и, соответственно, на люминесцентные свойства продуктов пиролиза [27]. Пиролиз прекурсоров, содержащих компоненты в интервале $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 3-1: 1-7$ во всех случаях приводит к образованию в составе продуктов пиролиза фосфатов разного состава. При изменении соотношения $\text{Eu}:\text{ТБФ}$ от 3:1 до 2:1 помимо основной фазы Eu_3PO_7 в образце присутствует незначительное количество Eu_2O_3 , а при дальнейшем увеличении концентрации ТБФ в прекурсор до соотношения $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 1:1$ основной фазой является EuPO_4 , а Eu_3PO_7 образуется в незначительных количествах. Использование прекурсора, содержащего компоненты с соотношением $\text{Eu}:\text{ТБФ}=1:3$, приводит к образованию $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$. При соотношениях $\text{Eu}:\text{ТБФ}$, равных 1:5 и 1:7, образуется $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$, однако при соотношении $\text{Eu}:\text{ТБФ}= 1:5$ в качестве примеси в образце присутствует EuPO_4 . По данным рентгенофазового анализа, в образце, полученном при соотношении $\text{Eu}:\text{ТБФ}=1:7$, присутствуют $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$). Наличие в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ разновалентных ионов европия подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной и люминесцентной спектроскопии [27].

Для синтеза танталатов и ниобатов РЗЭ ЭП-методом также использовали органические прекурсоры, полученные с использованием указанных выше экстракционных систем. Насыщенные ниобием и танталом органические фазы получали экстракцией из оксалатных водных растворов бензольными растворами сульфата триалкилбензиламмония. Исходный водный раствор тантала или ниобия готовили сплавлением оксидов Ta_2O_5 или Nb_2O_5 с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ с постепенным подъемом температуры до 700°C . Полученный сплав выщелачивали раствором оксалата аммония. Значение pH водных растворов ниобия или тантала при таком способе их получения составляло 3–4. Насыщенные экстракты европия и тербия в бензоле смешивали в необходимых соотношениях с экстрактом тантала или ниобия с образованием гомогенного раствора. Органическую фазу с определенным соотношением металлов упаривали на воздухе при $60-80^\circ\text{C}$. Полученную пасту подвергали пиролизу в муфельной печи при различных температурах в течение 1–4 ч. Политанталаты состава EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, по данным рентгенофазового анализа, синтезированы из прекурсоров с соотношением Eu и Ta соответственно 1:3; 1:5; 1:7, получены при пиролизе прекурсоров – при соотношении $\text{Eu}:\text{Nb}$, равном 1:3 или 1:5 соответственно.

Для синтеза боратов лантана $\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ и $\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$, в том числе в совместно допированных ионами Tb^{3+} и Vt^{3+} , использовали органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана, европия, тербия, висмута, полученные, как уже описано выше, экстракцией РЗЭ из нитратных водных растворов смешанными растворами АА и ФЕН в бензоле. Висмут из нитратного раствора экстрагировали

раствором три-н-октиламина (ТОА) в бензоле. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией раствором ТОА из водной фазы, содержащей борную и винную кислоты. Органическую и водную фазы в отношении 1:1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе. При синтезе LaBO_3 и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ мольные отношения La: В в смешиваемых экстрактах составляли 1:1,2 и 1:4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили экстракты, содержащие европий, тербий и висмут в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при 60–80 °С. Полученные пасты подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

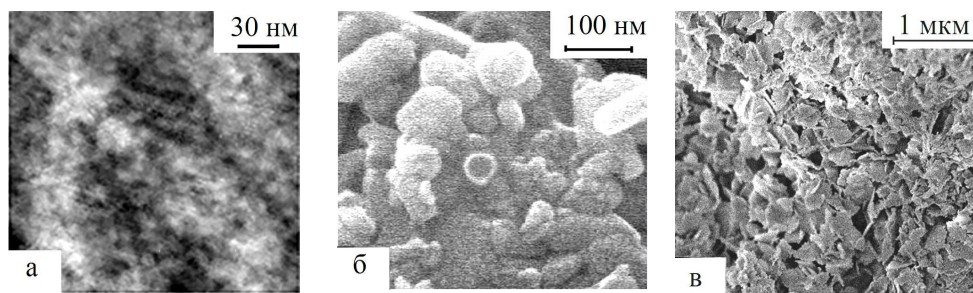


Рис. 8.1. Микрофотография образцов люминофоров:
 а – Eu_2O_3 ; б – EuNb_3O_9 после пиролиза и диспергирования в этиловом спирте;
 в – EuNb_3O_9 после пиролиза

Образцы люминофоров после пиролиза, по данным рентгенофазового анализа, представляют собой агломераты, размеры которых 100–200 нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц, по данным АСМ, составляют 40–100 нм. На рис. 8.1 для примера приведены микрофотографии образцов некоторых люминофоров.

8.2. Характеристика люминофоров

Люминесцентные свойства всех полученных ЭП-методом люминофоров оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и спектрам люминесценции. Спектры люминесценции люминофоров регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. Длину волны возбуждения люминесценции при регистрации спектров люминесценции образцов соединений выбирали по наиболее интенсивной линии после регистрации их спектров возбуждения люминесценции.

Спектры возбуждения люминесценции оксида европия, композита окси-сульфидов европия, тербия, иттрия, празеодима и фосфатов, полиниобатов, политанталатов европия в основном идентичны. На рис. 8.2–8.6 приведены спектры возбуждения люминесценции образцов некоторых люминофоров. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции люминофоров наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 230–270 нм, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} – полоса переноса заряда с иона O^{2-} на ион Eu^{3+} [1–5].

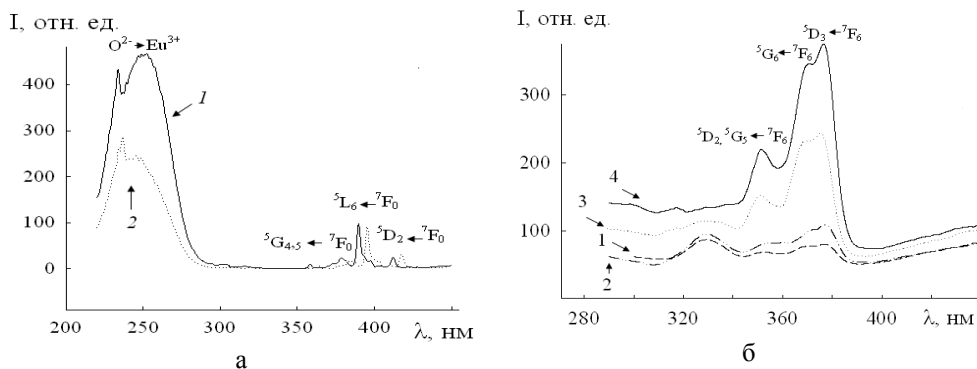


Рис. 8.2. Спектры возбуждения люминесценции: а – полиниобатов EuNb_3O_9 (1) и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ (2), полученных при температуре пиролиза 900°C ; $\lambda_{\text{ем}} = 615$ нм; б – политанталата $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$, полученного при температуре пиролиза: 1 – 600°C , 2 – 700°C , 3 – 800°C , 4 – 900°C ; $\lambda_{\text{ем}} = 545$ нм; 300 К

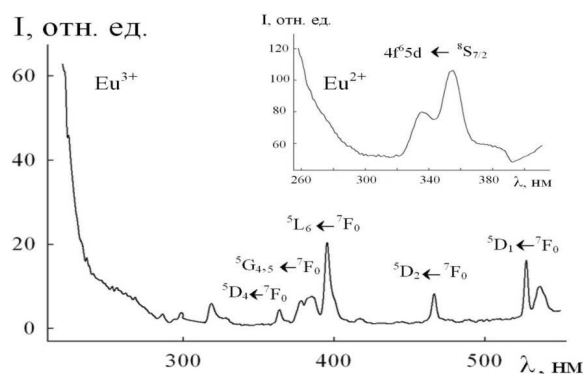


Рис. 8.3. Спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ем}} = 615$ нм) и Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ем}} = 480$ нм) в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$; 300 К

В длинноволновой области спектра в интервале длин волн 350–500 нм проявляются полосы внутриконфигурационных f-f переходов с основного состояния иона Eu^{3+} ${}^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{G}_{4,5}$. В этой же области спектра возбуждения люминесценции оксисульфида европия с соактиваторами проявляются полосы внутриконфигурационных f-f переходов ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} и переходов, связанных с присутствием в составе образцов сульфидной серы или в спектрах фосфатов – фосфато-групп. При этом в спектрах возбуждения люминесценции люминофоров разного состава наблюдаются сдвиги максимума полосы переноса заряда в коротковолновую ($\lambda_{\text{max}} = 230$ нм в спектрах оксидов, оксисульфидов, фосфатов) или длинноволновую области ($\lambda_{\text{max}} = 280$ нм в спектрах боратов), и имеются некоторые другие отличия.

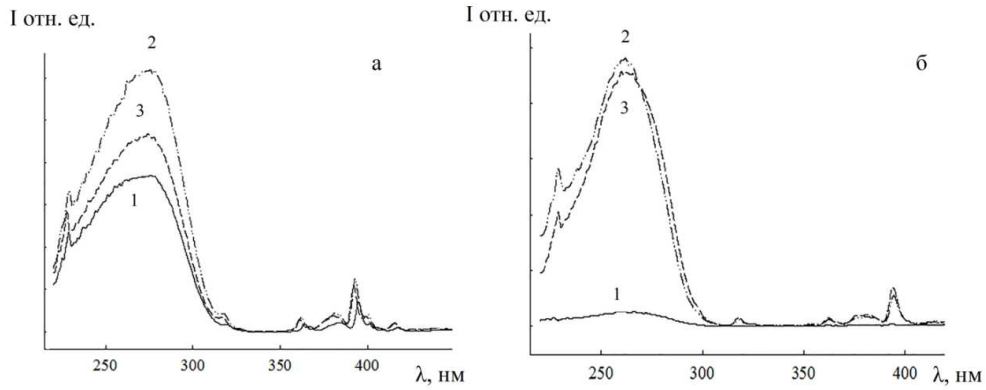


Рис. 8.4. Спектры возбуждения люминесценции: а – образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, x : 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075; полученных при 750 °С; б – образцов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, полученных при различных температурах: 1 – 700 °С; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С; $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}$, 300 К

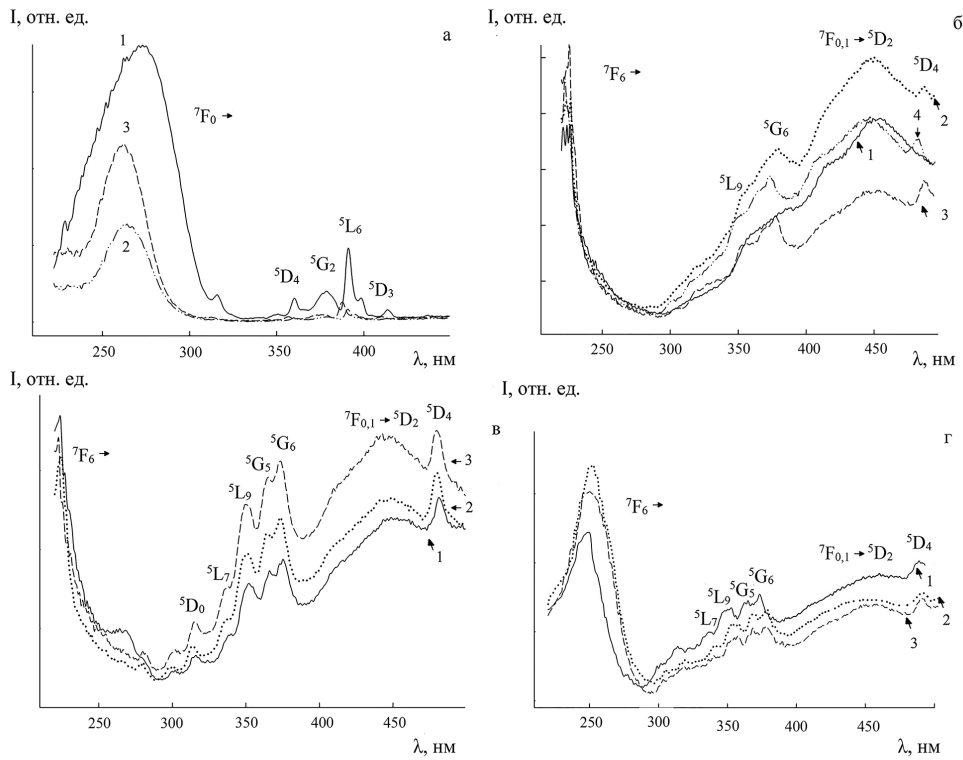


Рис. 8.5. Спектры возбуждения люминесценции:
 а – $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ (1 – $y = 0$; 2 – 0,025; 3 – 0,05), $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}$;
 б – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ (1 – $x = 0$; 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05), $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$;
 в – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ (1 – 0,01; 2 – 0,025; 3 – 0,05), $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$;
 г – $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$ (1 – 0,005; 2 – 0,025; 3 – 0,05), $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$

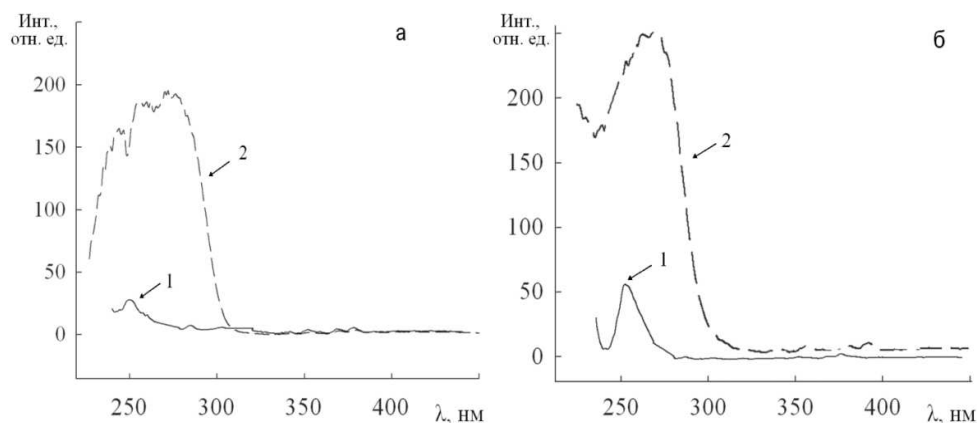


Рис. 8.6. Спектры возбуждения люминесценции иона Tb^{3+} ($\lambda_{em} = 545$ нм) в фосфатах $TbPO_4$ (а – 1), $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$ (а – 2) и $Tb(PO_3)_3$ (б – 1), $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$ (б – 2); 300 К

В спектрах возбуждения люминесценции люминофоров на основе тербия: политанталата $TbTa_7O_{19}$, рис. 8.2б; фосфатов $TbPO_4$, рис. 8.6а(1); $Tb(PO_3)_3$, рис. 8.6б(1); $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$, рис. 8.6а(2); $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$, рис. 8.6б(2) наблюдаются соответствующие внутриконтинуальным переходам иона Tb^{3+} полосы [1–3]. Интенсивная широкая полоса ($\lambda = 250\text{--}300$ нм) обусловлена переносом энергии возбуждения к иону Tb^{3+} (рис. 8.6). При этом интенсивность данной полосы в образцах $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$ и $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$ значительно выше, чем в спектрах возбуждения люминесценции иона Tb^{3+} в фосфатах $TbPO_4$ и $Tb(PO_3)_3$ соответственно. Следует отметить также зависимость относительной интенсивности полосы переноса заряда ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) в спектрах возбуждения люминесценции люминофоров одного и того же состава от соотношения элементов в люминофоре. Например, интенсивность полосы переноса в спектрах возбуждения люминесценции полиниобата $EuNb_3O_9$ значительно выше, чем в спектре и $EuNb_5O_{14}$ (рис. 8.2а).

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) фосфатов европия (III), в том числе и фосфата $Eu(PO_3)_3:Eu^{2+}$, схожи между собой (рис. 8.3). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции наблюдается интенсивная полоса переноса заряда ($\lambda_{max} \approx 250$ нм), в длинноволновой области в интервале длин волн 350–550 нм присутствуют узкие полосы, относящиеся к переходам с основного состояния иона Eu^{3+} 7F_0 на возбужденные уровни 5D_1 , 5D_2 , 5D_4 , 5L_6 , $^5G_{4,5}$ [1–3].

В спектре возбуждения люминесценции $Eu(PO_3)_3:Eu^{2+}$ ($\lambda_{em} = 480$ нм) (рис. 8.3, вставка), помимо полосы переноса заряда ($\lambda_{max} \approx 250$ нм), обнаружена полоса, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ иона Eu^{2+} . Полоса расщеплена на две компоненты ~ 334 нм и ~ 355 нм под действием кристаллического поля лигандов, окружающих ион Eu^{2+} [20–26]. Форма и большая ширина полосы возбуждения люминесценции при 320–400 нм могут указывать на присутствие ионов европия с разными кристаллографической позицией и координационным окружением [20].

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) полученных ЭП – методом ортоборатов $La_{1-x}Eu_xVO_3$ и метаборатов $La_{1-x}Eu_x(VO_2)_3$ идентичны спектрам других люминофоров на основе европия, описанных выше, и схожи между собой. На рис. 8.4 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции ортобората $La_{1-x}Eu_xVO_3$ при различных содержаниях Eu^{3+} (рис. 8.4а) и метабората $La_{0,95}Eu_{0,05}(VO_2)_3$ при различной температуре отжига прекурсоров (рис. 8.4б).

При изменении концентраций иона-активатора Eu^{3+} в соединениях $La_{1-x}Eu_xVO_3$ и $La_{1-x}Eu_x(VO_2)_3$ и температуры отжига прекурсора значительно меняется интенсивность полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ в спектрах (рис. 8.4). В спектре возбуждения люминесценции образцов состава $La_{0,95}Eu_{0,05}VO_3$ и $La_{0,95}Eu_{0,05}(VO_2)_3$ полоса переноса заряда имеет значительно большую интенсивность, чем в спектрах соединений с другим содержанием допирующего иона Eu^{3+} . Интенсивность полосы переноса заряда в спектрах ортоборатов разного состава $La_{1-x}Eu_xVO_3$ достигает максимума при температуре отжига прекурсоров $750^\circ C$. При этом отношение интенсивностей полос при $\lambda \approx 270$ нм в коротковолновой части спектра и при $\lambda \approx 385$ нм в длинноволновой части спектра возбуждения люминесценции $La_{1-x}Eu_xVO_3$ с одинаковой концентрацией иона Eu^{3+} при температуре отжига $850^\circ C$ составляет 1:3, при $650^\circ C$ – 1:5, при $750^\circ C$ – 1:7. В спектрах возбуждения люминесценции метаборатов разного состава $La_{x-1}Eu_x(VO_2)_3$ интенсивности полос переноса заряда при температуре отжига $800^\circ C$ и $900^\circ C$ примерно одинаковы, но при этом значительно больше интенсивности этой полосы в спектре соединения, полученного при $550^\circ C$. Сопоставление спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) образцов $La_{1-x}Eu_xVO_3$ и $La_{1-x}Eu_x(VO_2)_3$, содержащих одинаковое количество иона-активатора Eu^{3+} , показывает, что положение полос резонансных линий в спектрах этих соединений совпадает (рис. 8.4).

Для дополнительного допирования ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} использовали ортоборат состава $La_{0,95}Eu_{0,05}VO_3$ и метаборат состава $La_{0,95}Eu_{0,05}(VO_2)_3$, которые показывают наиболее интенсивную люминесценцию с максимумом в области ~ 615 нм. Следует отметить, что в пределах используемых концентраций допирующих ионов Eu^{3+} (0,05), Tb^{3+} ($x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,025; 0,05; 0,075$) и Bi^{3+} ($y = 0,005; 0,01; 0,02; 0,025; 0,05; 0,075$) происходит заместительное легирование с сохранением в ортоборате фазы арагонита или в метаборате – моноклинной модификации α -типа (для $La_{0,95}Eu_{0,05}VO_3$ и $La_{0,95}Eu_{0,05}(VO_2)_3$ этот факт отмечался ранее в работе [86]).

Следует ожидать, что, при сохранении структуры при допировании боратов $LaVO_3$ и $La(VO_2)_3$ ионом-активатором Eu^{3+} и ионами-сенситизаторами Tb^{3+} или Bi^{3+} , параметры кристаллических ячеек будут изменяться, так как указанные ионы, хоть и незначительно, но отличаются значениями ионных радиусов ($La^{3+} - 0,114$ пм; $Eu^{3+} - 0,107$ пм; $Tb^{3+} - 0,104$ пм; $Bi^{3+} - 0,103$ пм [50, 57, 58]). Как видно из табл. 8.1, при замещении иона La^{3+} в ортоборате $LaVO_3$ и метаборате $La(VO_2)_3$ ионами Eu^{3+} , имеющими меньший ионный радиус, чем у La^{3+} , параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются. Аналогичная зависимость прослеживается при дальнейшем допировании $La_{0,95}Eu_{0,05}VO_3$ и $La_{0,95}Eu_{0,05}(VO_2)_3$ ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} с меньшим, чем у La^{3+} , и примерно сравнимым с Eu^{3+} ионными радиусами.

При введении в состав $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ добавок ионов-сенситизаторов Tb^{3+} или Bi^{3+} , так и совместно Tb^{3+} и Bi^{3+} спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) образцов, полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров, в ряду ортоборатов $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ или в ряду метаборатов $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ не изменяются. На рис. 8.5а для примера приведен спектр возбуждения люминесценции ортобората $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$.

Таблица 8.1

Параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава

Фазовый состав	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	wRp, %
LaVO_3 : Eu 2,5 %	5,876(2)	8,248(2)	5,102(1)	90	90	90	3,54
LaVO_3 : Eu 5 %	5,858(2)	8,229(2)	5,100(1)	90	90	90	2,98
LaVO_3 : Eu 7,5 %	5,852(2)	8,212(2)	5,097(1)	90	90	90	3,71
LaVO_3 : Eu 10 %	5,848(2)	8,202(2)	5,094(1)	90	90	90	3,12
LaVO_3 Eu 5 % + 5 % Tb	5,8343(3)	8,1816(3)	5,0823(2)	90	90	90	7,81
LaVO_3 : Eu 5 % +2,5 % Bi	5,8500(4)	8,2081(6)	5,0920(3)	90	90	90	6,51
LaVO_3 : Eu 5 % +2,5 % Bi + 2 % Tb	5,841 (1)	8,210 (2)	5,089 (1)	90	90	90	8,21
LaVO_3 : Eu 5 % +2 % Tb +5 % Bi	5,838(1)	8,215(2)	5,087(1)	90	90	90	7,45
$\text{La}(\text{VO}_2)_3$:Eu 5 %	7,9425(3)	8,1529(3)	6,4807(2)	90	93,560(3)	90	3,36
$\text{La}(\text{VO}_2)_3$: Eu 5 % +2 %Tb	7,9287(2)	8,1393(2)	6,4587(2)	90	93,531(2)	90	2,23
$\text{La}(\text{VO}_2)_3$: Eu 5 % +2,5 % Bi	7,9399(2)	8,1496(2)	6,4787(2)	90	93,555(2)	90	3,21
$\text{La}(\text{VO}_2)_3$:Eu 5 % +2 %Tb +2,5 %Bi	7,9383(2)	8,1480(2)	6,4664(1)	90	93,521(2)	90	2,84

Примечание. Интенсивная широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции при 260–275 нм, регистрируемая при возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (рис. 8.5а), характерна для перехода с заполненной 2p-оболочки O^{2-} на частично заполненную 4f-оболочку Eu^{3+} (полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) [1–5].

Следует отметить, что в спектрах возбуждения люминесценции соединений, содержащих ион Bi^{3+} , в области длин волн 230–280 нм может наблюдаться широкая интенсивная полоса с максимумом при $\lambda \sim 262$ нм перехода $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в ионе Bi^{3+} [64, 67, 68]. Как видно на рис. 8.5а, при добавлении к $\text{La}_{0,93}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{VO}_3$ ионов Bi^{3+} наблюдается сдвиг полосы с $\lambda_{\text{max}} = 273$ нм (рис. 8.5а, кривая 1) в коротковолновую область (рис. 8.5а, кривые 2 и 3). При этом увеличение концентрации Bi^{3+} в соединении $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ в 2 раза ($y=0,025$ и $y=0,05$) приводит к незначительному сдвигу этой полосы снова в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} = 262$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 264$ нм соответственно, рис. 8.5а, кривые 2 и 3). Этот факт коррелирует с данными параметров элементарной ячейки. Как видно из табл. 8.1, при введении в состав $\text{La}_{0,93}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{VO}_3$ ионов Bi^{3+} параметры элементарной ячейки увеличиваются, а при увеличении концентрации Bi^{3+} уменьшаются. Подобный сдвиг полосы переноса заряда $\lambda_{\text{max}} \approx 270$ нм в длинноволновую область отмечается при увеличении концентрации иона Eu^{3+} в ортоборатах состава $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ (рис. 8.4а). В то же время в спектрах соединений, при изменении концентраций иона Eu^{3+} наблюдается небольшое смещение полосы переноса заряда $\lambda_{\text{max}} \approx 270$ нм в сторону больших длин волн (рис. 8.4а). Широкая интенсивная полоса переноса заряда появляется в спектрах возбуждения люминесценции в результате электронного перехода между 2р-орбиталью O^{2-} и 4f-орбиталью Eu^{3+} , энергия которого зависит от устойчивости полей окружающих ионов O^{2-} [1, 56]. Наблюдаемое смещение полосы переноса в длинноволновую область в спектрах образцов при увеличении концентрации допирующего иона свидетельствует о том, что ионы O^{2-} становятся менее стабильными, и для отрыва электронов требуется меньшая энергия. Такое, по видимому, возможно, если при допировании происходит некоторое искажение их структуры [44, 56]. К смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн может приводить также уменьшение расстояния между ионами $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и, как следствие, уменьшению разницы между электроотрицательностью данных ионов [1, 44, 56]. Как видно из табл. 8.1, расчеты параметров элементарных ячеек показали, что увеличение концентрации иона Eu^{3+} в данных соединениях приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, а значит к уменьшению расстояния между ионами $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и, значит, уменьшению разницы между электроотрицательностью данных ионов [1, 56, 58].

Отмеченная выше корреляция сдвига полосы $\lambda_{\text{max}} \sim 260$ нм в спектре возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ в длинноволновую область при увеличении концентрации ионов Bi^{3+} наблюдается также и в спектрах возбуждения метаборатов $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ (рис. 8.4г): полоса переноса заряда для соединений состава $\text{La}_{0,925}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_{0,005}(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,905}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_{0,025}(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,88}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$ сдвигается с 250 нм до 253 нм и 260 нм соответственно.

В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов и метаборатов (рис. 8.4г), регистрируемых при $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм и содержащих ион Bi^{3+} , в области длин волн 230–280 нм присутствует широкая интенсивная полоса, при $\lambda_{\text{max}} \sim 262$ нм, которая может быть отнесена, как отмечалось выше, к переходу $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в ионе Bi^{3+} [64, 67, 68]. Интенсивность данной полосы увеличивается при повышении

концентрации Vt^{3+} (рис. 8.4а). При этом в области ниже $\lambda \sim 260$ нм на эту полосу накладывается менее интенсивная полоса $\lambda \sim 235$ нм перехода $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ в ионе Tb^{3+} (рис. 8.4г), которая явно проявляется при $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм (одна из полос люминесценции иона Tb^{3+}) в допированных указанным ионом ортоборатах (рис. 8.2б) и метаборатах (рис. 8.4в) [45, 56, 57, 69].

Полосы разной интенсивности и ширины в области 310–420 нм в спектрах возбуждения люминесценции допированных боратов ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) соответствуют переходам f-электронов с основного состояния иона Eu^{3+} на возбужденные уровни $^5D_1, ^5D_4, ^5L_6, ^5G_{4;5}$ (рис. 8.4а) и переходам с основного состояния иона $\text{Tb}^{3+} ^7F_6$ на возбужденные уровни $^5D_0, ^5D_4, ^5L_7, ^5L_9, ^5G_5, ^5G_6$ ($\lambda_{\text{em}} = 545$ нм) [1, 45, 56, 58, 69]. В области ~ 450 нм в спектрах возбуждения ортоборатов и метаборатов проявляется также широкая полоса, которую можно отнести к переходу с основного уровня иона $\text{Eu}^{3+} ^7F_0$ на возбужденный уровень 5D_2 [1, 56, 57].

Спектры люминесценции образцов люминофоров (рис. 8.7–8.12) состоят из серии полос, соответствующих переходам между мультиплетами $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и характерных для иона Eu^{3+} (в области 550–750 нм) или $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 1 - 6$) – переходам, характерным для иона Tb^{3+} (в области 500–650 нм) [1–5]. В спектрах люминесценции люминофоров в зависимости от ближайшего окружения люминесцирующих ионов наблюдаются некоторые изменения в перераспределении интенсивностей по переходам, а также небольшие различия в тонкой структуре расщепления полос переходов ионов Eu^{3+} или Tb^{3+} .

В спектре люминесценции оксисульфида европия наблюдается голубая люминесценция, обязанная присутствию сульфидной серы, и красная люминесценция иона Eu^{3+} . Интенсивная люминесценция люминофора оксидов, оксисульфидов, фосфатов РЗЭ в области 600–750 нм обязана присутствию в составе люминофора как ионов Eu^{3+} , так и ионов соактиваторов. При этом, в отсутствие соактиваторов интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} незначительна, что свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} в присутствии соактиваторов. Введение в состав фосфата европия соактиватора иттрия приводит к увеличению интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм): интенсивность полосы с максимумом $\lambda \approx 620$ нм соответствует переходу $^5D_0 - ^7F_2$ иона Eu^{3+} и возрастает в ~ 5 раз (рис. 8.7а, кривая 2).

При введении в состав фосфата тербия соактиваторов – гадолиния и неодима, полоса $\lambda_{\text{max}} = 545$ нм спектре люминесценции несколько сдвигается в более коротковолновую область и проявляется при 535–538 нм. При этом относительная интенсивность данной полосы в спектре люминесценции возрастает. Оба эти факта свидетельствуют об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} в присутствии соактиваторов – ионов Gd^{3+} и Nd^{3+} . Причем, введение неодима в состав композита приводит к увеличению относительной интенсивности указанной полосы в спектре люминесценции примерно в два раза (рис. 8.7б).

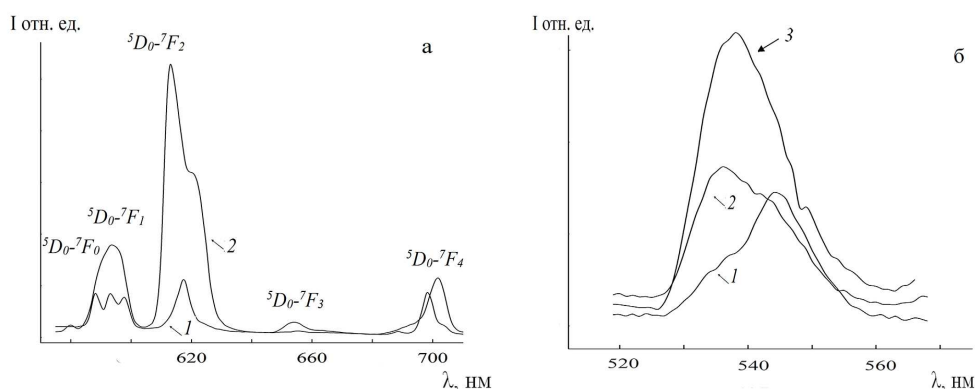


Рис. 8.7. Спектры люминесценции $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм фосфата европия (а, кривая 1) и фосфатов европия и иттрия (а, кривая 2) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}}=295$ нм фосфата тербия (б, кривая 1), фосфатов тербия и гадолия (б, кривая 2) и фосфатов тербия и неодима (б, кривая 3); 300 К

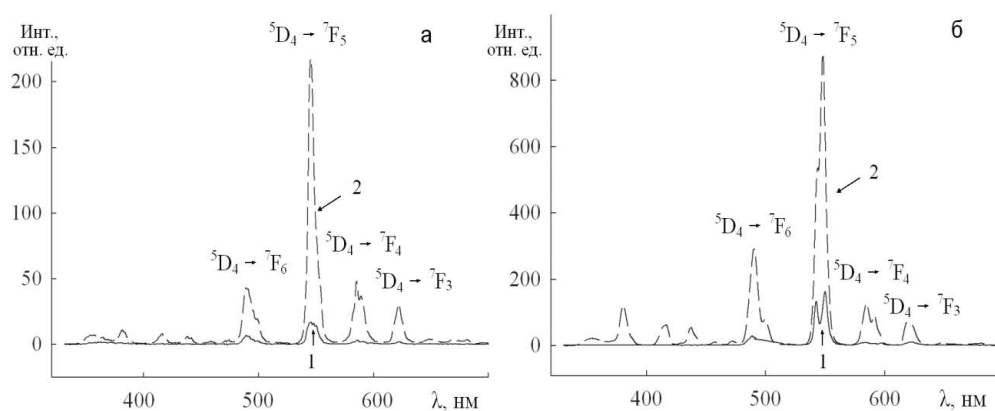


Рис. 8.8. Спектры люминесценции иона Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=277$ нм) в фосфатах TbPO_4 (а – 1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (а – 2) и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (б – 1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (б – 2); 300 К

Увеличение интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=545$ нм) (рис. 8.6) и люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=277$ нм) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 8.8) по сравнению с простыми фосфатами TbPO_4 и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ свидетельствует о возрастании передачи энергии возбуждения в соединениях на ион Tb^{3+} в присутствии ионов-активаторов La^{3+} и Ce^{3+} . В спектрах люминесценции соединений максимальную интенсивность имеет полоса перехода ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ иона Tb^{3+} $\lambda \sim 545$ нм. При этом интенсивность этой полосы в спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ примерно в три раза больше, чем в спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$. Этот факт, вероятно, связан с усилением эффективности передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} в соединении состава $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ за счет наличия повторяющихся звеньев из тетраэдрически координированного полифосфатного аниона $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ [86].

Единая линия в спектрах люминесценции политанталатов и полиниобатов европия (рис. 8.9), соответствующая переходу $^5D_0 - ^7F_0$ иона Eu^{3+} , указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует об образовании индивидуальных соединений европия [1].

Из всех полученных при одинаковой температуре пиролиза прекурсоров полиниобатов и политанталатов европия разного состава наибольшей интенсивностью обладают EuNb_3O_9 (рис. 8.9а, б, кривая 3) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 8.9б, кривая 3). При этом в спектрах люминесценции соединений разного состава (EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$, EuTa_3O_9 и $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$) наблюдаются некоторые различия как в характере расщепления полос, так и в перераспределении интенсивностей полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$. При возбуждении люминесценции в полосе переноса заряда (полоса $^5D_0 - ^7F_2$ иона Eu^{3+}) происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции полиниобатов и политанталатов европия.

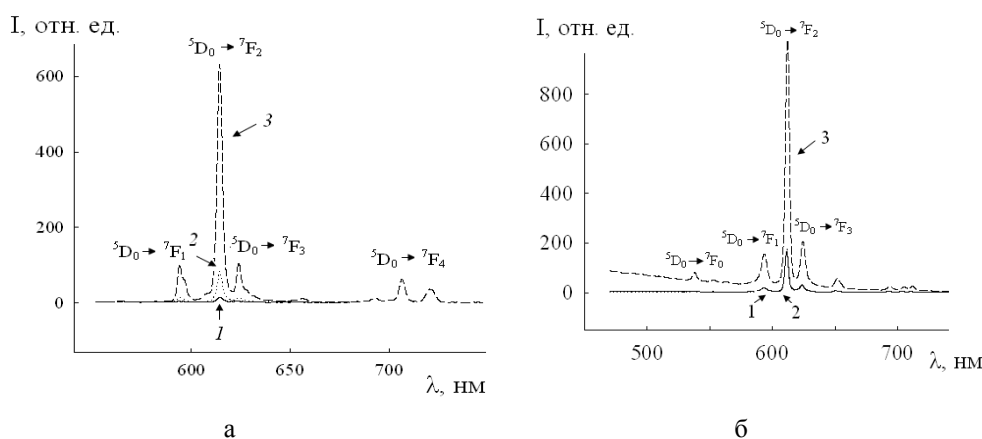


Рис. 8.9. Спектры люминесценции: а – EuNb_3O_9 $\lambda_{\text{ex}} = 238$ нм, полученного при температуре пиролиза: 1 – 600°C , 2 – 700°C , 3 – 900°C ; б – EuTa_3O_9 (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (3); $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм; 300 К

В соответствии с данными рентгенофазового анализа для каждого из соединений EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ и EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ состав в изучаемом интервале температур пиролиза прекурсоров $600\text{--}900^\circ\text{C}$ оставался неизменным. Как видно на примере полиниобата европия EuNb_3O_9 (рис. 8.9а), характер спектров люминесценции всех соединений, полученных в интервале температур от 600 до 900°C при одной длине волны возбуждения, существенно не меняется. Спектры люминесценции любого из люминофоров одного и того же состава, полученные при температурах 600°C , 700°C , 800°C и 900°C , идентичны по положению полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$. Следовательно, уже при температуре 600°C образуются индивидуальные полиниобаты и политанталаты европия. Постепенное увеличение температуры пиролиза приводит к постепенному же росту относительной интенсивности полос в спектрах люминесценции, как и интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции (рис. 8.2б) образцов люминофоров европия. Аналогичные закономерности наблюдаются и для других люминофоров: интенсивность люминесценции образцов, полученных при темпера-

туре 900 °С, значительно выше, чем образцов, полученных при более низких температурах (рис. 8.9). Литературные данные и результаты проведенных исследований позволяют объяснить уменьшение интенсивности люминесценции образцов, полученных при более низких температурах, образованием наносоединений с частицами минимального размера [42].

Поли tantalates тербия проявляют интенсивную люминесценцию зеленого цвета при 500–600 нм, максимум которой приходится на переход ${}^5D_0 - {}^7F_5$ с $\lambda_{\max} \approx 550$ нм. Для поли tantalates тербия, как и для поли niobates европия (рис. 8.9а), повышение температуры пиролиза от 600 °С до 900 °С также приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции, что коррелирует с увеличением интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции (рис. 8.2б).

Таблица 8.2

Длины волн (λ) и относительные интенсивности (I) полос ${}^5D_0 - {}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) переходов Eu^{3+} в спектрах люминесценции фосфатов европия; 300 К. $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм

Состав	${}^5D_0 - {}^7F_1$ 580–600 нм		${}^5D_0 - {}^7F_2$ 600–640 нм		${}^5D_0 - {}^7F_3$ 640–675 нм		${}^5D_0 - {}^7F_{4,5}$ 675–720 нм	
	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.
Eu: ТБФ =3–2:1 Eu_3PO_7	581	7,07	616	100	653	3,72	688	9,64
	593	34,92					699	25,11
Eu: ТБФ =1:1 EuPO_4	580	17,42	615	100	655	8,88	686	22,66
	589	58,50	625	81,96			700	42,40
	595	67,34						
Eu: ТБФ =1:3 $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$	589	64,78	613	57,41	653	4,59	686	20,44
	595	100	622	25,85			699	60,44
Eu: ТБФ =1:7 $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$	эмиссия иона Eu^{2+} : $4f^65d \rightarrow {}^8S_{7/2} \sim 400\text{--}500$ нм ($\lambda_{\text{ex}}=353$ нм)							
	588	65,36	617	100	654	6,21	692	12,74
	593	88,89					698	91,6
	597	58,17						

В табл. 8.2 приведены люминесцентные характеристики фосфатных люминофоров на основе Eu^{3+} , полученных при различных соотношениях Eu – ТБФ или ТФФО. Следует отметить, что присутствие, по данным рентгенофазового анализа, примесных количеств Eu_2O_3 в образце Eu_3PO_7 или Eu_3PO_7 в образце EuPO_4 столь незначительно, что в условиях регистрации люминесценции в спектрах не проявляется или проявляется только в виде шумов.

В спектрах люминесценции фосфатов разного фазового состава – Eu_3PO_7 , EuPO_4 и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$, наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей полос ${}^5D_0 - {}^7F_j$ переходов иона Eu^{3+} , смещение положения полос, а также

небольшие различия в тонкой структуре расщепления полос ${}^5D_0 - {}^7F_1$ и ${}^5D_0 - {}^7F_2$ переходов (табл. 8.2). В спектрах люминесценции Eu_3PO_7 и EuPO_4 доминирующими являются полосы электродипольного ${}^5D_0 - {}^7F_2$ перехода ($\lambda_{\text{max}} \approx 625$ нм). В то же время в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ наибольшую интенсивность имеет полоса магнитнодипольного ${}^5D_0 - {}^7F_1$ перехода ($\lambda_{\text{max}} \approx 595$ нм). В случае высокой centrosymmetry окружения иона Eu^{3+} полоса ${}^5D_0 - {}^7F_1$ перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии более интенсивна полоса ${}^5D_0 - {}^7F_2$ перехода [1–5].

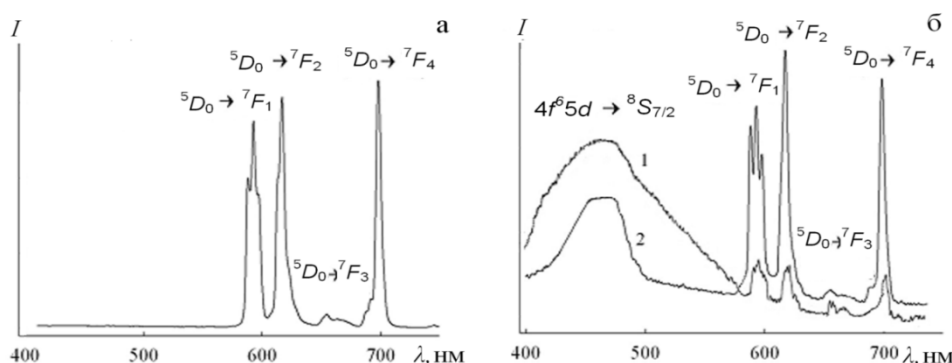


Рис. 8.10. Спектры люминесценции фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$:
а – $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, б – $\lambda_{\text{ex}} = 335$ (1) и 353 нм (2), 300 К

В спектре люминесценции допированного европием (II) фосфата состава $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ (рис. 10б; $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) присутствуют как широкая полоса эмиссии с $\lambda_{\text{max}} \sim 466$ нм иона Eu^{2+} [288, 292, 305–306], так и характерные для иона Eu^{3+} полосы ${}^5D_0 - {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$)-переходов [27, 34, 35, 291, 293]. При этом в спектрах люминесценции фосфатов $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (табл. 8.2) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ (рис. 8.10б) наблюдаются существенные отличия в распределении энергии излучения по переходам ${}^5D_0 - {}^7F_j$ иона Eu^{3+} и расщеплении отдельных полос переходов. Так, в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ наиболее интенсивна полоса электродипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм), в то время как в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ основная доля излучения приходится на магнитнодипольный ${}^5D_0 - {}^7F_1$ переход. Такое перераспределение интенсивностей по полосам ${}^5D_0 - {}^7F_{1,2}$ переходов указывает на уменьшение симметрии ближайшего окружения центра свечения – иона Eu^{3+} [1] $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$. Наличие слабых полос при 320–340 нм в спектре возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 8.3), а также перекрывание широкой полосы излучения Eu^{2+} (рис. 8.10б) и нескольких полос возбуждения люминесценции Eu^{3+} может приводить, по-видимому, к переносу энергии с 5d уровня иона Eu^{2+} на 4f уровни иона Eu^{3+} [28].

Следует отметить различное влияние возбуждающих люминесценцию длин волн на вклад интенсивности излучения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 8.10а, 8.10б). В спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм (интенсивные полосы в спектре возбуждения Eu^{2+} , рис. 8.3, вставка) присутствует широкая полоса излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра,

причем в первом случае при $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм излучение иона Eu^{3+} практически отсутствует (рис. 8.10б, кривая 1). Интенсивность излучения иона Eu^{3+} в красной области возрастает при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм. При этом интенсивность излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра несколько уменьшается (рис. 8.10б, кривая 2). При возбуждении люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм интенсивность полос ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ переходов иона Eu^{3+} значительно возрастает, в то время как полос люминесценции иона Eu^{2+} не наблюдается (рис. 8.10а).

В спектре иона Eu^{3+} в соединениях с неорганическими и органическими лигандами в результате снятия $(2J + 1)$ -кратного вырождения проявляется определенное число полос переходов, зависящее от параметров кристаллического поля [1]. На рис. 8.11 и 8.12 приведены спектры люминесценции образцов некоторых ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм), в том числе допированных ионами Tb^{3+} , Bi^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм или $\lambda_{\text{ex}} = 235$ нм).

Характер спектров люминесценции иона Eu^{3+} – положение полос переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4$) и распределение интенсивностей по полосам – при одинаковых длинах волн возбуждения (λ_{ex}) в рядах ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ или метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ при изменении концентрации допирующих ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} или Bi^{3+} не меняется. Этот факт указывает на идентичность и сохранение симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} в кристаллической структуре соединений (ортоборатов или же метаборатов) в исследуемой области концентраций допирующих ионов и соответствует данным рентгенофазового анализа.

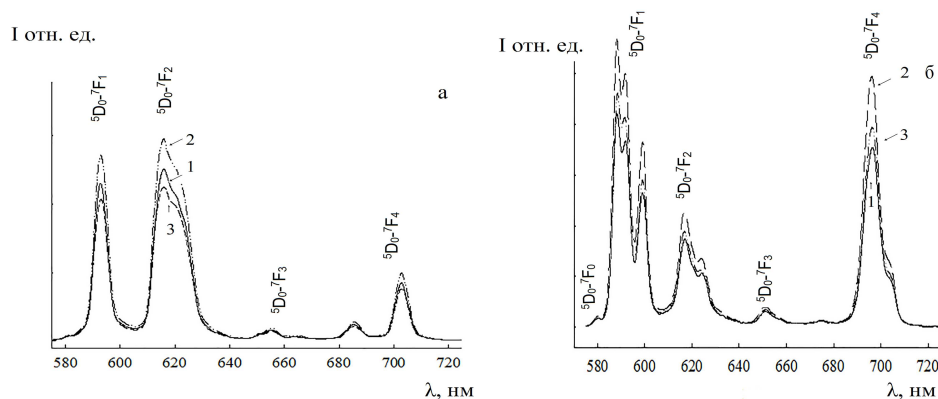


Рис. 8.11. Спектры люминесценции: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и б – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$, полученных при температурах 750°C (а) и 800°C (б), x : 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075; $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм; 300 К

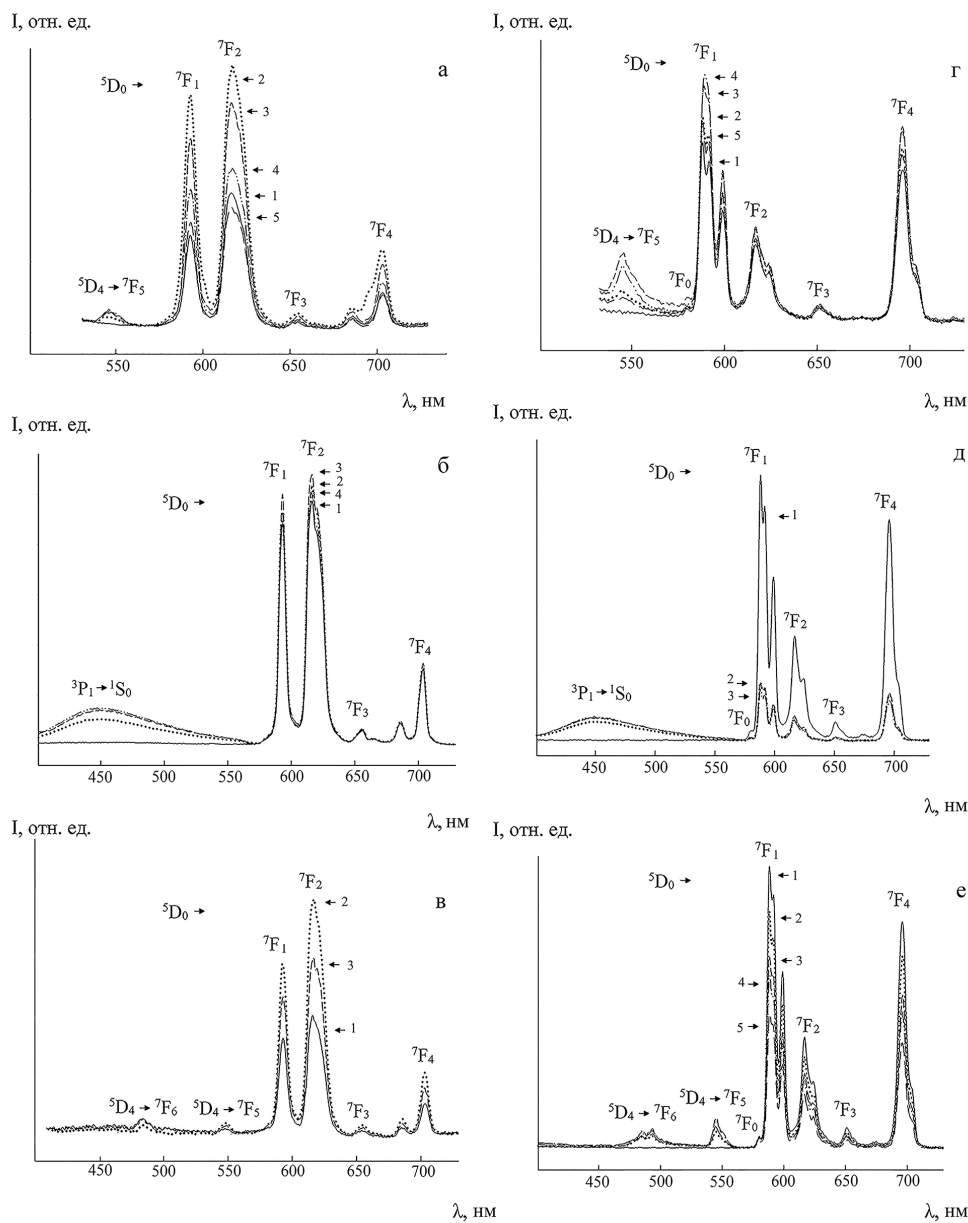


Рис. 8.12. Спектры люминесценции:

а – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ (1 – $x=0$; 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 0,075), $\lambda_{\text{ex}}=235$ нм;

б – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$ (1 – $x=0$; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075), $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм;

в – $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ (1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075), $\lambda_{\text{ex}}=235$ нм;

г – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ (1–0; 2 – 0,01; 3–0,025; 4– 0,05; 5– 0,075), $\lambda_{\text{ex}}=235$ нм;

д – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ (1 – $x=0$; 2 – 0,025; 3 – 0,05), $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм;

е – $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$ (1–0; 2–0,005; 3–0,01; 4–0,05; 5–0,075), $\lambda_{\text{ex}}=235$ нм

Спектры люминесценции образцов (рис. 8.11, 8.12) в ряду ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$

значительно отличаются от спектров образцов в ряду метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$, $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$, $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$, что и должно происходить при изменении кристаллической структуры [1]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, а также различия в тонкой структуре расщепления полос ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переходов. В отличие от ортоборатов, в спектрах метаборатов имеется слабая полоса ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ перехода ($\lambda = 579$ нм). Основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции ортоборатов приходится на ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переходы. При этом доминирующими являются полосы электродипольного ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ перехода ($\lambda = 618$ нм), а полоса магнитодипольного ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ перехода ($\lambda = 593$ нм) в спектре имеет чуть меньшую интенсивность. В то время как в спектрах люминесценции метаборатов основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} приходится на ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитодипольному ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ переходу ($\lambda \approx 588$ нм), интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ перехода немного меньше. Отношение интенсивностей полос ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переходов позволяет оценить степень искажения локального окружения ионов Eu^{3+} . В случае высокой центростимметричности окружения иона Eu^{3+} полоса магнитодипольного перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ в спектре люминесценции более интенсивна, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу электродипольного перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ [1].

Следует отметить, что для каждого из полученных образцов ортоборатов ряда арагонита или метаборатов ряда моноклинной модификации в интервале температур пиролиза от 650°C до 900°C фазовый состав, по данным порошковой рентгенографии, остается неизменным [86]. Постепенное повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции боратов, что связано, по данным [11, 42], с увеличением кристалличности образцов, как это отмечалось выше для других люминофоров, полученных ЭП-методом, например, для полиниобатов и политанталатов (рис. 8.9а).

Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$), в спектрах показывают ортобораты и метабораты, полученные при температуре пиролиза прекурсоров 750°C и 800°C соответственно (рис. 8.13) и содержащие 5 моль % Eu^{3+} (рис. 8.11а, 8.12). Дальнейшее увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} – концентрационным тушением [1, 47, 56].

При длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 235$ нм в спектрах люминесценции допированных ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} ортоборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, кроме полос переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} появляется полоса ~ 545 нм ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ перехода в ионе Tb^{3+} [6, 7, 61, 65] (рис. 8.12а, 8.12в, 8.12г, 8.12д), а при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм в области 420–450 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса перехода ${}^3\text{P}_1 - {}^1\text{S}_0$ в ионе Bi^{3+} (рис. 8.12б, 8.12д) [64, 67, 68].

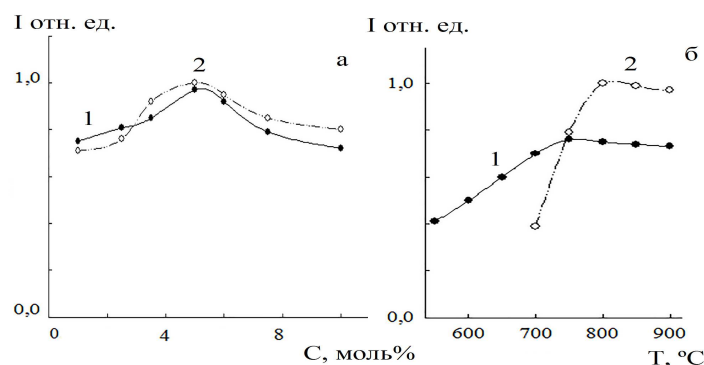


Рис. 8.13. Зависимость интенсивности люминесценции соединений: а – от концентрации Eu^{3+} , 1 – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и 2 – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$; б – от температуры отжига прекурсоров, 1 – $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ и 2 – $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$; $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ нм}$; 300 К

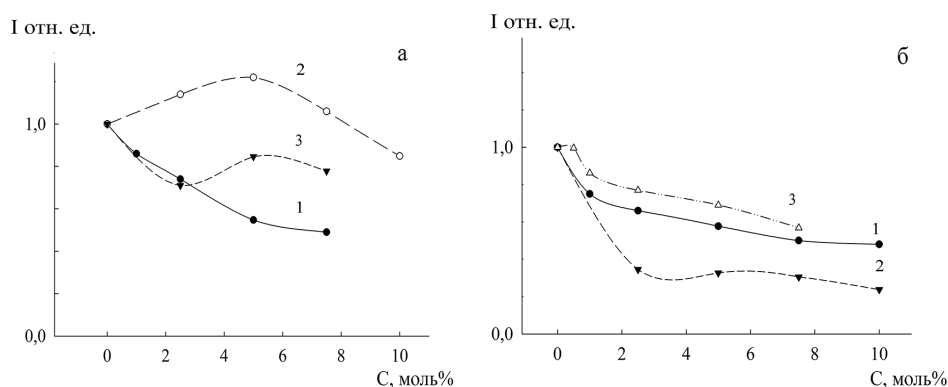


Рис. 8.14. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} : а – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ (3), $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ (2); б – $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{VO}_2)_3$ (1), $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$ (2), $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ (3); $\lambda_{\text{ex}} = 615 \text{ нм}$; 300 К

Зависимость интенсивности люминесценции, определенной интегрированием площади под полосами в спектрах люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ нм}$) образцов люминофоров, от концентрации допирующих ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} носит в пределах исследуемых концентраций сложный характер. Введение в состав $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$ иона Tb^{3+} приводит к монотонному ослаблению интенсивности люминесценции соединений (рис. 8.14а, 8.14б, кривые 1), что связано, по-видимому, с безызлучательным переносом энергии между ионами Tb^{3+} – концентрационным тушением [1, 6, 47, 56, 61, 65]. Добавление иона Bi^{3+} до 5 ат. % в ортоборат $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ приводит к росту интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 8.14а, кривая 2), что может быть связано с возможностью передачи энергии от иона Bi^{3+} к иону Eu^{3+} . В то же время при введении Bi^{3+} в состав метабората $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$ интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} уменьшается (рис. 8.14б, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации иона Bi^{3+} приводит

к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением.

Добавление в состав $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ дополнительно 5 ат. % иона Bi^{3+} приводит к росту интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 8.14а, кривая 3), что предполагает, по-видимому, в соответствии с данными [58], передачу энергии от ионов Bi^{3+} через ионы Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} в результате разрешенных переходов $4f-5d$. Однако для метаборатов состава $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$ и $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ аналогичного увеличения интегральной интенсивности люминесценции, как для ортоборатов состава $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$, не происходит (рис. 8.14б, кривая 3). Возможным объяснением данного факта, по-видимому, являются отличительные особенности кристаллических структур исследуемых ортоборатов и метаборатов. Кристаллическая структура ортобората LaVO_3 и изоструктурных допированных ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} ортоборатов лантана построена из многогранников LaO_9 (среднее расстояние $\text{La}-\text{O}$ 2,593 Å) и тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ групп (среднее расстояние $\text{V}-\text{O}$ 1,373 Å) [46, 49, 50]. Редкоземельные ионы координированы девятью атомами кислорода и расположены между тригональными $[\text{VO}_3]^{3-}$ группами. В метаборатах лантана моноклинной модификации α -типа $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ и изоструктурных ей допированных ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} метаборатах лантана кристаллическая структура построена из анионов $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$, состоящих из четырех тригональных групп $[\text{VO}_3]^{3-}$ и двух тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$, которые образуют связанные вместе редкоземельными ионами линейные цепи. При этом редкоземельные ионы располагаются в одномерных цепочках на расстоянии ~ 4 Å в цепочке, а четыре ближайшие иона расположены в разных цепях на расстоянии ~ 5 Å [10]. Вероятно, уменьшение интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм) иона Eu^{3+} в метаборатах $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$ и $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$ происходит вследствие невозможности передачи энергии от иона Bi^{3+} и безызлучательного переноса энергии между данными ионами.

Экстракционно-пиролитическим методом получены люминофоры на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов, ниобатов, танталатов и боратов европия и тербия, в том числе допированные другими ионами. Указанный метод является более технологичным по сравнению с известными методами получения подобных материалов за счет снижения температуры и (или) времени процесса синтеза. ЭП-метод позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала. Полученные люминофоры разного состава показывают интенсивную люминесценцию в области 550–800 нм. Люминесцентные характеристики люминофоров оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и спектрам люминесценции.

Список источников

1. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

2. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans, K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bunzli [et al.] // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier, 2005. V. 35. P. 107–172.
3. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283–4374.
4. Yen W.M., Weber M.J. Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties. – Boca Raton, USA: CRC Press, 2004. – 475 p.
5. Bunzli J.C.G., Eliseeva S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // Chem Sci. 2013. V. 4. P. 1939–1949.
6. Effect of acceptor ions concentration in lead phosphate glasses co-doped with Tb^{3+} – Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$) for LED applications / A. Górný, M. Sołtys, J. Pisarska [et al.] // J. Rare Earths. 2019. V. 37, № 11. P. 1145–1151.
7. White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by YAG:Ce phosphors / Y.W. Xu, J. Chen, H. Zhang [et al.] // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. P. 247–252.
8. Enhanced photoluminescence properties of $(Y,Bi)BO_3:RE^{3+}$ ($RE=Eu,Tb$) phosphors synthesized at low temperature / J. Gao, L. Song, X. Liu [et al.] // J. Rare Earths. 2011. V. 29, № 4. P. 335–339.
9. Color-tunable emissions via energy transfer in Bi^{3+} and Eu^{3+} doped β - LaB_5O_9 : Sol-gel synthesis and photoluminescence / R. Yang, Y. Qi, Y. Gao [et al.] // J. Lumines. 2020. V. 219. P. 116880–116887.
10. Heymann G., Soltner T., Huppertz H. δ - $La(BO_2)_3$ ($\equiv \delta$ - LaB_3O_6): A new high-pressure modification of lanthanum meta-oxoborate // Solid State Sci. 2006. V. 8, № 7. P. 827–829.
11. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмпозитов. Саарбрюккен. Германия: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
12. Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_2S:Er^{3+}$ и $Y_2O_3:Er^{3+}$ / А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, К. Бартту (Bartthou C.) [и др.] // Неорган. материалы. 2004. Т. 40, № 8. С. 963–968.
13. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б. Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: Из-во ВГУЭС, 2021. – 378с.
14. Lee K.H., Bae Y.J., Byeon S.H. Nanostructures and photoluminescence properties of $Gd_2O_3:Eu$ red-phosphor prepared via hydrothermal route // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29, № 11. P. 2161–2168.
15. Synthesis and luminescence property of Eu^{3+}/ZrO_2 thin film by the liquid phase deposition method / K. Kuratani, M. Mizuhata, A. Kajinami [et al.] // J. Alloys Compd. 2006. V. 408, № 1-2. P. 711–716.
16. The luminescence properties of Eu^{3+} – doped and Er^{3+} – Tm^{3+} – codoped and phosphate glasses for white light emitting diode / X. Liang, S. Yuan, Y. Yang, G. Chen // J. Luminescence. 2010. T. 130, № 3. С. 429–435.
17. Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe, internalizable by human cells / A. Doat, M. Fanjul, F. Pelle [et al.] // Biomaterials. 2003. V. 24, № 19. P. 3365–3371.
18. Luminescence and near white-light emission of $YPO_4:Eu^{3+},Tb^{3+},Tm^{3+}$ phosphors / Z. Yahiaoui, M.A. Hassairi, M. Dammak [et al.] // J. Luminescence. 2018. T. 763, № 1. С. 56–61.
19. Синтез ортофосфатных люминофоров медицинского назначения золь-гель методом / В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, С.П. Богданов [и др.] // Изв. С.-П. гос. Технолог. Ин-та. 2012. Т. 43, № 17. С.44–47.

20. Люминофоры на основе фосфатов кальция и стронция со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, активированные Eu^{2+} и Sm^{3+} / Б. Глорье, В. Жюбера, А.И. Орлова [и др.] // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 1. С. 52–59.
21. Lian Z., Wang J., Li Y.H. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses // J. Alloys Compd. 2007. V. 430, № 1-2. P. 257–261.
22. Peng M., Hong G. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ // J. Luminescence. 2007. 127. P. 735–740.
23. Третьяк Е.В., Шевченко Г.П., Соломаха Т.А. Влияние морфологии прекурсора на структурные и спектрально-люминесцентные свойства $\text{BaI}_2\text{:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53, № 3. С. 296–301.
24. Luminescent research of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ blue phosphor used for electron beam excitation / L. Li, R. Yang, Z. Du [et al.]. // Chinese Science Bull. 2003. V. 48, № 15. P. 1558–1560.
25. Sr^{2+} substitution for Ca^{2+} and $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ co-doping enhance mechanoluminescence of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphors / H. Fang, G. Qiu, J. Li [et al.]. // J. Luminescence. 2018. Т. 763 С. 267–272.
26. Tunable photoluminescence properties of $\text{Eu}(\text{II})$ – and $\text{Sm}(\text{III})$ – coactivated $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ and energy transfer between $\text{Eu}(\text{II})$ and $\text{Sm}(\text{III})$ / H. Li, H. K. Yang, B. K. Moon [et. al.] // Optical Mat. Express. 2012. V. 2, № 4. P. 443–451.
27. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III; II) / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, А.Ю. Устинов [и др.] // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 2. С. 146–152.
28. Nair G.B., Bhojar P.D., Dhoble S.J. Exploration of electron-vibrational interaction in the 5d states of Eu^{2+} ions in ABaPO_4 (A=Li, Na, K and Rb) phosphors // Luminescence. 2017. V. 32, № 1. P. 22–29.
29. Люминесцентные свойства иттрий-гадолиниевых фосфатов, активированных европием / Ю.Н. Саввин, Н.В. Бабаевская, С.С. Олейник [и др.] // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 4. С. 473–477.
30. Nair G.B., Dhoble S.J. Photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ activated $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ phosphors // J. Fluorescence. 2016. V. 26, № 5. P. 1865–1873.
31. Green-Emitting $\text{CePO}_4\text{:Tb/LaO}_4$ Core-Shell Nanoparticles with 70 % Photoluminescence Quantum Yield / K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz [et al.] // Angew. Chem. Internat. Edition. 2003. V. 42, № 44. P. 5525–5371.
32. A novel method for the preparation of non-agglomerated nanometer sized particles of lanthanum phosphate phosphors utilizing a high surface area support in the fining process / A. Samilian, G.R. Fern, R. Withnal [et al.] // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 21529–21532.
33. Microstructure and thermal properties of RETaO_4 (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials / J. Wang, X.Y. Chong, R. Zhou [et al.] // Scripta Materialia. 2017. V. 126. P. 24–28.
34. Preparation and characterization of ceramic nanofibers based on lanthanum tantalates / E. Mudra, H. Brunckova, M. Streckova [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016. V. 78. P. 322–330.
35. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Niobium – and tantalum-containing oxide materials: synthesis, properties, and application // Inorg. Mat. 2012. Vol. 48. P. 1243–1260.
36. Cho S. Synthesis and Luminescence Properties of $\text{YTaO}_4\text{:RE}^{3+}$ (RE = Eu, Dy) Phosphors // J. Korean Phys. Soc. 2019. V. 74, №. 7. P. 707–712.

37. Luminescence Properties of Sol–Gel Derived Ceramic $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ and $YNb_xTa_{1-x}O_4$ Solid Solutions / M.N. Palatnikov, M.V. Smirnov, S.M. Masloboeva [и др.] // *Inorg. Mat.* 2020. Т. 56, № 4. С. 437–442.
38. Synthesis, microstructure, mechanical properties and luminescence of a ceramics $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ / O. B. Shcherbina, S. M. Masloboeva, N. I. Steblevskaya [et al.] // *J. Advan. Dielectrics.* 2020. Т. 10, № 1-2. P. 2060014-1 – 2060014-7.
39. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Использование экстракционно-пиролитического метода для модифицирования функциональных материалов на основе оксидов металлов // *Хим. технология.* 2020. Т. 21, № 10. С.441–446.
40. Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства поли tantalатов европия и тербия / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков, В.С. Руднев // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62, № 3. С. 269–274.
41. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. Extraction-Pyrolysis Synthesis and Luminescence Properties of Europium Polyniobates // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51, № 5. P. 841–845.
42. Hirano M, Ishikawa K. Direct synthesis of nanocrystalline $GdNbO_4$ and $GdNbO_4$ – based phosphors doped with Eu^{3+} through hydrothermal route // *J. Ceramic Soc. Japan.* 2016. V. 124, № 1. P. 42–48.
43. Optical spectroscopy and magnetic behavior of Sm^{3+} and Eu^{3+} cations in $Li_6Eu_{1-x}Sm_x(BO_3)_3$ solid solution / R. Belhoucif, M. Velazquez, O. Plantevin [et al.] // *Opt. Mater.* 2017. V. 73. P. 658–665.
44. Спектральные и структурные особенности соединений $Lu_{1-x}RE_xBO_3$ / С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // *Физ. тв. тела.* 2015. Т. 57, № 8. С. 1558–1570.
45. Sohn Y. Photoluminescence imaging of $EuBO_3$, $TbBO_3$, $Eu(III)-BO_x$, and $Tb(III)-BO_x$ nanostructures // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 2467–2475.
46. Ultraviolet and near-infrared luminescence of $LaBO_3:Ce^{3+}, Yb^{3+}$ / H.W. Wei, L.M. Shao, H. Jiao [et al.] // *Opt. Mater.* 2018. V. 75. P. 442–447.
47. Halefoglul Y. Z. Luminescent properties and characterisation of $LaB_3O_6:Eu^{3+}$ phosphor synthesized using the combustion method // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. V. 148, № 1. P. 40–44.
48. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La_2O_3 precursor: Electrical and optical properties / S. Sari, F.T. Senberber, M. Yildirim [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 200. P. 196–203.
49. Synthesis and Luminescence Characterization of $LaBO_3:Dy^{3+}$ Phosphor for Stress Sensing Application / R. Nayar, S. Tamboli, A.K. Sahu [et al.] // *J. Fluoresc.* 2017. V. 27. P. 251–261.
50. Omanwar S. K., Sawala. N. S. Spectral downshifting in $MBO_3: Nd^{3+}$ ($M=Y, La$) phosphor // *Appl. Phys. A.* 2017. V. 123, № 11. P. 673–678.
51. Low temperature sintering and dielectric properties of $La_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3$ glass-ceramic/ Al_2O_3 composites for LTCC applications / X. Chen, F. Wang, W. Zhang [et al.] // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 3098–3106.
52. Preparation, luminescence and highly sensitive oxalate sensor of porous $EuBO_3$ microwafers / R. Liu, H. Xu, C. Xiao [et al.] // *Opt. Mater.* 2018. V. 86. P. 360–365.
53. Luminescence and luminescence quenching of efficient $GdB_5O_9: Eu^{3+}$ red phosphors / A. Kruopyte, R. A. Giraitis, R. Juskenas [et al.] // *J. Lumin.* 2017. V. 192. P. 520–526.
54. Kaewnuam E., Kaewkhao J. Synthesis-temperature effect on the luminescence under light and UV excitation of Eu^{3+} doped lithium lanthanum borate phosphor // *Mat. Today: Proceedings.* 2018. V. 5. P. 15086–15091.
55. Fuchs B., Huppertz H B. $\beta-RE(BO_2)_3$ – a new member of the structure type $\beta-RE(BO_2)_3$ ($RE = Y, Nd, Sm, Gd-Lu$) // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2019. V. 74, № 9. P. 685–692.

56. Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S. Photophysical characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanopowders synthesized by sol-gel Pechini method // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. P. 1297–1303.
57. Preparation and characterization of rare earth orthoborates LnBO_3 ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}$) and $\text{LaBO}_3:\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}$ by metathesis reaction: ESR of $\text{LaBO}_3:\text{Gd}$ and luminescence of $\text{LaBO}_3:\text{Tb}, \text{Eu}$ / R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. P. 1219–1226.
58. Tunable optical properties and DFT calculations of RE^{3+} coloped LaBO_3 phosphors / O.G. H. Abaci, E. Metc, O. Esenturk, A. Yilmaz // *Opt. Mater.* 2019. V. 98. P. 109487–109489.
59. Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} doped barium borate glasses // *J. Lumines.* 2017. V. 181. P. 31–35.
60. Concentration – dependent luminescence and energy transfer in $\text{Tb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ doped borate and fluorozirconate glasses / S. Loos, M. Mungra, B. Ahrens [et al.] // *J. Lumines.* 2017. V. 187. P. 298–303.
61. Tunable green to red emission via Tb sensitized energy transfer in Tb/Eucodoped alkali fluoroborate glass / S. Gopi, S. K. Jose, E. Sreeja [et al.] // *J. Lumines.* 2017. V. 192. P. 1288–1294.
62. Facile synthesis of high-pressure polymorph $\beta\text{-YB}_3\text{O}_6$ by co-doping Bi^{3+} and RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Eu}$) with color-tunable emissions via energy transfer / Y. Gao, P. Jiang, W. Gao [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 278. P. 120915–120921.
63. Implanting bismuth in color-tunable emitting microspheres of $(\text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu})\text{BO}_3$ to generate excitation-dependent and greatly enhanced luminescence for anti-counterfeiting applications / Q. Zhu, Z. Fan, S. Li, J.-G. Li // *J. Asian Ceram. Soc.* 2020. V. 8, № 2. P. 542–552.
64. Color-tunable emissions via energy transfer in Bi^{3+} and Eu^{3+} doped $\beta\text{-LaB}_5\text{O}_9$: Sol-gel synthesis and photoluminescence / R. Yang, Y. Qi, Y. Gao [et al.] // *J. Lumines.* 2020. V. 219. P. 116880–116887.
65. Color-tunable luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics / R. Wang, D. Zhou, J. Qiu [et al.] // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 629. P. 310–314.
66. Structural and spectroscopic properties of lead phosphate glasses doubly doped with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions / M. Sołtys, J. Pisarska, M. Leśniak [et al.] // *J. Molec. Struct.* 2018. V. 1163. P. 418–427.
67. Synthesis of equal-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}, \text{Eu}$ mono-spheres and their color-tunable photoluminescence and thermal quenching properties / C. Ma, X. Li, M. Zhang [et al.] // *Ceram. Internat.* 2018. V. 44, № 15. P. 18462–18470.
68. Luminescence of the $\text{LiMgBO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ phosphor / Z. Liang, F. Mo, X. Zhang, L. Zhou // *J. Lumines.* 2014. V. 151. P. 47–51.
69. Enhanced photoluminescence properties of $(\text{Y}, \text{Bi})\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$) phosphors synthesized at low temperature / J. Gao, L. Song, X. Liu [et al.] // *J. Rare Earths.* 2011. V. 29, № 4. P. 335–339.
70. Beta- $\text{RE}_{1-x}\text{Bi}_x\text{B}_3\text{O}_6$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$): Bi^{3+} Substitution Induced Formation of Metastable Rare Earth at Ambient Pressure / X.R Sun, R.R. Yang, R.X. Song [et al.] // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55, № 18. P. 9276–9283.
71. Fujino S. [JP]. Fluorescent lamp including fired non-luminescent material: Pat. USA. № 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01J 61/38; fil. 31.01.1995; publ. 03.25.1997.
72. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. Москва: Наука, 1988. 353 с.

73. Сыч А.М., Голуб А.М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов // Успехи химии. 1977. Т. 56, № 3. С. 417–444.
74. Microstructure and thermal properties of $RETaO_4$ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials / J. Wang, X. Y. Chong, R. Zhou [et al] // Scripta Materi. 2017. V. 126. P. 24–28.
75. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения / К.А. Смирнова, В.В. Фомичев, Д.В. Дробот, Е.Е. Никишина // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10, № 1. С.76–82.
76. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование / Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 7. С. 651–685.
77. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1-2. С. 27–39.
78. Раков Э.Г. Химия и применение нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 934–952.
79. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
80. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus V.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998. 465 p.
81. Tanaka K., Yamabe T., Fuku K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. – Oxford: Elsevier, 1999. – 354 p.
82. Hosokawa S., Iwamoto S., Inoue M. Synthesis of nano-hollow-shaped rare earth oxides by glycothermal treatment of rare earth acetates and subsequent calcination // J. Alloys Comp. 2008. V. 457, № 1–2. P. 510–516.
83. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. Москва: КомКнига, 2006. 288 с.
84. Холькин А.И. Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 576–584.
85. Стеблевская Н.И., Белобелеца М.В., Медков М.А. Люминесцентные свойства боратов $LaBO_3$: Eu и $La(BO_2)_3$: Eu полученных экстракционно-пиролитическим методом // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4, С. 440–449.
86. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.-Y.: John Wiley and Sons, 2009. 438 p.

Глава 9. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Р.С. Федюк

Дальневосточный федеральный университет
Владивосток, Россия

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/193-214>

Аннотация. Развитие цивилизации неизбежно приводит к значительному воздействию аномальных природных и техногенных воздействий на человека, что доказывает актуальность разработки систем комплексной защиты, в т.ч. с использованием специальных сооружений. Выявлена необходимость расширения номенклатуры техногенного сырья для получения цементных композитов с различными заданными характеристиками, что важно для обеспечения эффективной эксплуатации специальных сооружений в экстремальных условиях. Разработаны теоретические основы проектирования материалов для создания защитных композитов с использованием новых сырьевых ресурсов (активированного по разработанным технологиям различного техногенного сырья), физические и математические модели композитов, что позволит создавать эффективные бетоны для специальных сооружений различного назначения с требуемыми физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками. Научно обоснованы способы подбора составов многокомпонентных вяжущих, заключающиеся в использовании трансдисциплинарных подходов в науке о материалах, что дает возможность создать композиционные вяжущие для специальных сооружений различного назначения: защитных, гидротехнических, дорожных и др. Разработаны составы фибробетона на композиционном вяжущем (КВ) с использованием нетрадиционных техногенных ресурсов. Установлен характер структурообразования фибробетонов на базе, состоящего наряду с портландцементом из активной кремнеземсодержащей добавки техногенного происхождения, тонко-молотого кварцевого песка и известнякового микронаполнителя, что позволило создать самоуплотняющиеся композиты, обеспечивающие эффективные физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики, в том числе повышенный в несколько раз коэффициент ударной вязкости. Разработана широкая номенклатура износостойких и ударопрочных базальтофибробетонов, модифицированных гидротермальным золем и нанопорошком диоксида кремния. Комплексный эффект на двух разномасштабных уровнях (нанокремнезем и микрофибра) положительно влияет на повышение прочностных свойств и характеристик долговечности (водопоглощение, морозостойкость, истираемость, термостойкость), что позволяет применять разработанные композиты для особо ответственных дорожных покрытий, в т.ч. аэродромов и космодромов.

Ключевые слова: цемент, композиционное вяжущее, композит, фибробетон, модифицирование.

Chapter 9. CEMENT COMPOSITE MATERIALS FOR SPECIAL STRUCTURES

R.S. Fediuk

Far Eastern Federal University
Vladivostok, Russia

Abstract. *The development of civilization inevitably leads to a significant impact of abnormal natural and man-made impacts on humans, which proves the relevance of the development of integrated protection systems, including with the use of special structures. The necessity of expanding the nomenclature of technogenic raw materials for the production of cement composites with various specified characteristics is revealed, which is important to ensure the effective operation of special structures in extreme conditions. The theoretical foundations of the design of materials for the creation of protective composites using new raw materials (activated by the developed technologies of various man-made raw materials), physical and mathematical models of composites have been developed, which will allow creating effective concretes for special structures for various purposes with the required physical and mechanical properties and operational characteristics. The methods of selecting compositions of multicomponent binders, consisting in the use of transdisciplinary approaches in the science of materials, are scientifically substantiated, which makes it possible to create composite binders for special structures for various purposes: protective, hydraulic, road, etc. Fiber concrete compositions based on a composite binder (CB) using unconventional man-made resources have been developed. Consisting along with Portland cement of an active silica-containing additive of technogenic origin, finely ground quartz sand and limestone micro-filler, was established, which made it possible to create self-compacting composites that provide effective physical and mechanical properties and operational characteristics, including a several-fold increased coefficient of impact strength. A wide range of wear-resistant and impact-resistant basalt fiber concrete modified with hydrothermal sol and silicon dioxide nanopowder has been developed. The complex effect at two different scale levels (nanosilicon and microfiber) has a positive effect on increasing the strength properties and durability characteristics (water absorption, frost resistance, abrasion resistance, heat resistance), which allows the use of developed composites for particularly critical road surfaces, including airfields and cosmodromes.*

Keywords: *cement, composite binder, composite, fiber concrete, modification.*

Введение

Современный этап развития цивилизации характеризуется значительным влиянием аномальных природных и техногенных воздействий, снижающих иммунитет человека. Соответственно, актуальной является разработка систем комплексной защиты, в т.ч. с использованием специальных сооружений. Ряд технологических проблем сдерживает производство специальных материалов: значительная энергоёмкость производства, истощение запасов природного сырья, необходимость применения дорогостоящих модификаторов [1–2].

Решением данных проблем является разработка научно обоснованных подходов к созданию цементных композитов, модифицированных с позиции трансдисциплинарных положений и многокомпонентности состава с учетом микро-

механики композиционных сред, которые олицетворяют новый этап в проектировании строительных материалов. За счет комплекса прочностных свойств и специальных характеристик, а также технологичности, экономичности и экологичности в результате применения техногенного сырья, модифицированные цементные композиты являются эффективными строительными материалами для специальных сооружений, обеспечивающие их эксплуатацию в экстремальных условиях и направленные на сохранение жизни, здоровья и поддержание комфорта человека.

Цементные композиционные материалы для специальных сооружений являются объектом исследования главы, посвященной решению научно-технологической проблемы создания модифицированных цементных систем на композиционных вяжущих, обладающих необходимыми целевыми характеристиками для эффективной работы в экстремальных условиях.

Научно аргументированные способы регулирования процессов структурообразования в полиминеральных твердеющих системах рассматриваются в работе в качестве предмета исследования, соответствующего фундаментальному применению возможностей тонкодисперсных многокомпонентных смесей, с использованием техногенного сырья. Предмет исследования коррелирует с современной идеей, представляющей совокупность задач проектирования и эксплуатации композиционных материалов, не учитываемых в классических подходах при производстве материалов и строительных изделий из стандартных цементных бетонов.

9.1. Краткий анализ мирового опыта изучения и применения цементных композитов

Основные технологические проблемы, ограничивающие возможность получения материалов с высокими значениями целевых эксплуатационных характеристик приведены на рис. 9.1 [3–4].

Выявлено, что отсутствуют четко сформулированные теоретические основы проектирования цементных композитов, предназначенных для работы в различных экстремальных условиях (ударные воздействия, высокие температуры, шумовая агрессия, воздействия токсических паров, жидкостей и газов и др.), в том числе с учетом применения многотоннажного некондиционного сырья техногенного происхождения.

Рассмотрена эволюция сырьевых ресурсов в бетоневедении [5–7]. Научность отраслей промышленности зависит, в том числе, от скорости смены сырья, которая для строительной индустрии достаточно низкая. Исследование и внедрение нового некондиционного сырья, в том числе техногенного происхождения, позволит проектировать цементные композиты для специальных сооружений различного назначения путем управления структурообразованием и повышения целевых эксплуатационных характеристик для работы в экстремальных условиях.



Рис. 9.1. Проблемы и способы повышения эффективности композитов для специальных сооружений

На основании фундаментальных положений о влиянии активных компонентов на процессы структурообразования минеральных вяжущих, классифицированы и проанализированы физические, химические и физико-химические способы активации сырья для строительных материалов. Установлено, что с экологической точки зрения (оптимизация системы «человек–материал–среда обитания»), механоактивация дает возможность получить наиболее энергоэффективное сырье за счет высвобождения внутренней энергии при создании дефектов в кристаллической решетке.

Выявлено, что специальные сооружения должны быть построены с применением композитов различной микроструктуры с улучшенными соответствующими эксплуатационными характеристиками: малопроницаемые (водо-, газо-, паронепроницаемость), защитные (прочность и ударная вязкость), звукозащитные (ячеистая структура, звукопоглощение в слышимом и неслышимом спектрах), покрытия взлетно-посадочных полос и стартовых площадок космодромов (ударная прочность, стойкость к истиранию, термическая стойкость). Повышение этих характеристик может быть достигнуто путем использования новых трансдисциплинарных подходов: микромеханики композиционных материалов, законов подобия и сродства структур, теории техногенного метасоматоза. Доказана необходимость дополнения методологических принципов формирования микроструктуры в цементных композиционных материалах, опираясь на фундаментальные представления о природе материальных систем, механизмах их самоорганизации, а также контроля над проходящими в них физическими явлениями и химическими превращениями.

Для специальных сооружений различного назначения необходимы цементные композиты, модифицированные с позиции трансдисциплинарных положений и многокомпонентности состава с учетом микромеханики композиционных сред, что олицетворяет новый этап в проектировании строительных материалов. За счет комплекса прочностных свойств и специальных эксплуатационных характеристик, а также технологичности, экономичности и экологичности в результате применения техногенного сырья, модифицированные цементные композиты являются эффективными строительными материалами для специальных сооружений, обеспечивающих их эксплуатацию в экстремальных условиях и направленных на сохранение жизни, здоровья и поддержание комфорта человека.

Выявлена необходимость расширения номенклатуры техногенного сырья для получения цементных композитов с различными заданными характеристиками, что важно для обеспечения эффективной эксплуатации специальных сооружений в экстремальных условиях. Использование полиминерального композиционного вяжущего, полученного на основе активированного сырья различного состава (кремнеземсодержащего, алюмосиликатного) и структуры (кристаллической, аморфизированной) в качестве регуляторов структурообразования на всех технологических этапах производства обеспечит получение композитов с повышенной технико-экономической эффективностью. Активированное композиционное вяжущее обусловит в случае высокоплотных изделий улучшение микроструктуры с повышением ударной вязкости и снижением проницаемости; в случае ячеистых – формирование прочной матрицы с высокой открытой пористостью. Это и явилось научной гипотезой данной работы.

9.2. Теоретические основы проектирования композитов для специальных сооружений

Моделирование процессов, протекающих при эксплуатации каждого класса композиционных материалов нового поколения, возможно при применении трансдисциплинарного подхода. В частности, для оценки параметров, разрушающих структуру материала, необходимо комплексно учитывать эффект физических явлений и химических процессов.

Выявлено отсутствие единого понимания математических моделей прогнозирования проницаемости цементных композитов; это замедляет выработку общих методов подбора состава вяжущих веществ с проектируемыми характеристиками непроницаемости в различные сроки твердения. Наиболее адекватной представляется модель, в которой система макрокапилляров непрерывна и представляет собой межкристаллитные образования в структуре цементной матрицы, где r_r – средний радиус частиц новообразований, а r – радиус макрокапилляров (рис. 9.2).

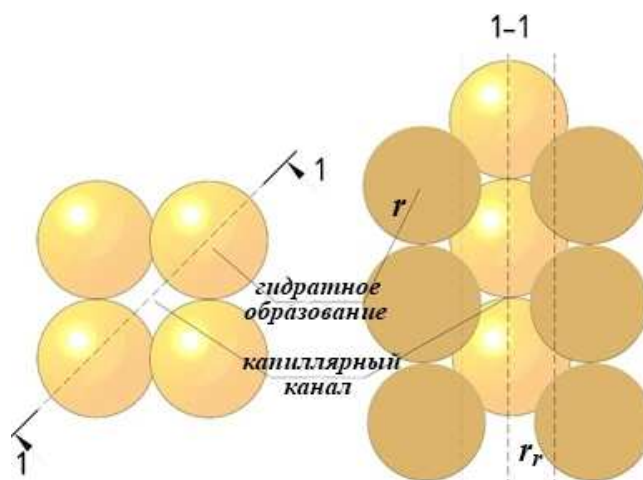


Рис. 9.2. Модель цементного композита

Повышение прочности и непроницаемости композитов возможно достичь уплотнением микроструктуры, в том числе за счет варьирования разновидностей и вида добавок (применение золы уноса и отсева дробления известняка), тонкости помола компонентов вяжущего. Прослеживается четкая связь между свойствами бетона и особенностями структуры цементного камня – увеличение количества гидросиликатных новообразований при комплексном снижении гелевой и капиллярной пористости, особенно на молекулярном и субмикроскопическом уровнях – это и предопределяет рост прочности и непроницаемости композита.

Исследовано влияние формы сооружения на его динамическую прочность. Установлен характер влияния углов удара на воздействие ударной волны относительно оболочки в полусферических конструкциях.

Для оценки структуры цементного композита на субмикроуровне использовали возможности микромеханики композиционных сред. В работе этот подход

проиллюстрирован на примере применения к гидросиликату кальция (C-S-H), который существует в трех структурно различных, но схожих по составу формах: с низкой плотностью (low density, LD), высокой плотностью (high density, HD) и сверхвысокой плотностью (ultra high density, UHD) (рис. 9.3). Эти три формы отличаются только плотностью упаковки частиц размером менее 5 нм (0,64; 0,74 и 0,83 соответственно).

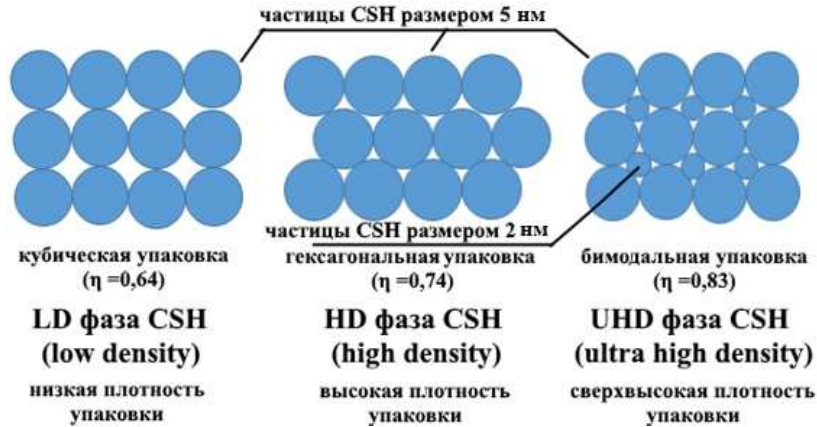


Рис. 9.3. Упаковка частиц гидросиликатов кальция с позиции микромеханики композиционных сред

Для создания звукопоглощающих ячеистых композитов, моделью пористой среды, применяемой в исследовании, является модель многослойной перфорированной панели с воздушными прослойками между слоями (рис. 9.4).

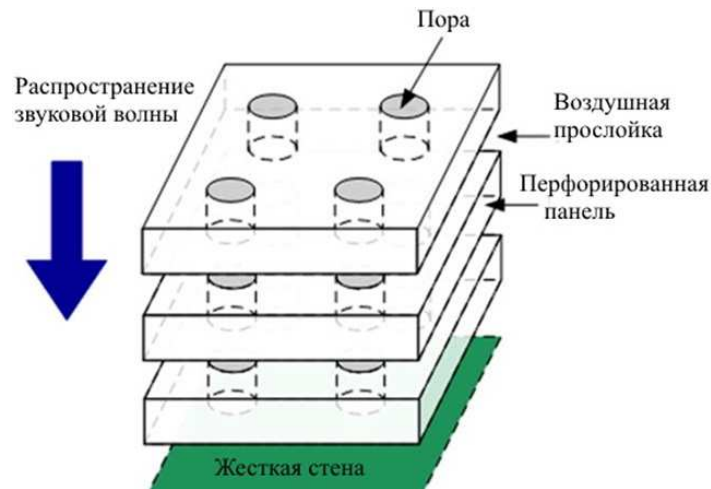


Рис. 9.4. Модель ячеистого композита

В данной модели принимается, что на поровую структуру композита влияют такие факторы, как целевая открытая пористость, granulometрия и форма запол-

нителей с учетом геометрического упрощения неоднородной текстуры. С физической точки зрения, эта концепция моделирования учитывает, что поглощение происходит из-за вязких потерь и термоупругого затухания при прохождении звуковых волн через воздушные полости.

Таким образом, разработаны теоретические основы проектирования материалов для создания защитных композитов с использованием новых сырьевых ресурсов (активированного по разработанным технологиям различного техногенного сырья), физические и математические модели композитов, что позволит создавать эффективные бетоны для специальных сооружений различного назначения с требуемыми физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

9.3. Принципы повышения эффективности композиционных вяжущих для различных специальных сооружений

Использование некондиционного сырья техногенного происхождения обеспечило получение цементных композитов с высокими эксплуатационными характеристиками. Установлено, что фундаментальные основы проектирования вяжущих могут быть реализованы путем применения новых нетрадиционных ресурсов, для чего была усовершенствована технология получения активных добавок из техногенного сырья: микро- и нанокремнезема из рисовой шелухи и сбросных вод ГеоЭС, алюмосиликатных добавок из золы уноса и золошлаковой смеси. В результате исследования кинетики механоактивации выявлен характер влияния различных видов мельниц на размолоспособность компонентов разработанных вяжущих. Диспергирование компонентов в варио-планетарных мельницах оказывается более энергоэффективным по сравнению с вибрационными и шаровыми измельчителями. Кроме того, в результате комплексного сочетания истирающих, ударных и центробежных сил повышается потенциал получения более дисперсных активированных порошков (до 900 м² / кг).

Установлен характер совместного влияния продуктов термообработки органического сырья (зола рисовой шелухи, зола уноса, золошлаковая смесь), карбонатсодержащего компонента и нанокремнезема на характеристики вяжущих разного состава, заключающийся в формировании плотнейшей структуры за счет ускоренного синтеза новообразований с более прочной контактной зоной между ними и создании композита высокой ударной прочности, износостойкости и долговечности. Образцы вяжущего, характеризующиеся повышенной прочностью, имеют более полную степень гидратации по сравнению с цементом (рис. 9.5).

Дифференциально-термический анализ также подтверждает различия состава разработанного и контрольного образцов (рис. 9.6).

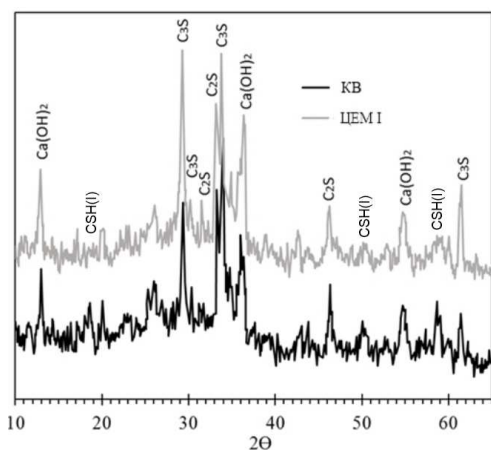


Рис. 9.5. Фазовый состав новообразований

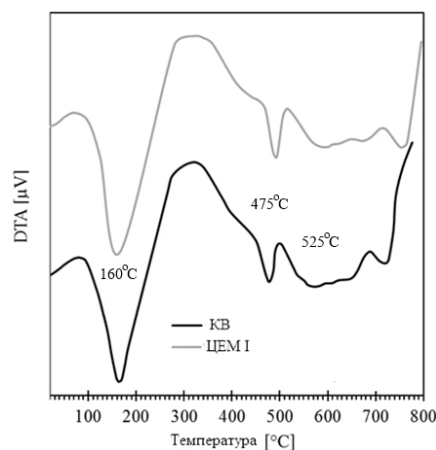


Рис. 9.6. Сравнение термометрических кривых образцов на КВ и цементе

Первый эндотермический эффект (при температуре 160 °С) вызван потерей адсорбционной воды из гидросиликатного геля. Уменьшение площади этого эндотермического эффекта на результатах дифференциально-термического анализа композиционного образца демонстрирует снижение количества гелеобразных гидратов за счет их перехода в кристаллическую фазу. Следующий эффект (475 °С) соответствует связыванию Ca(OH)_2 в гидросиликаты кальция второй генерации. Уменьшение площади под этим пиком на термограмме КВ подтверждает сниженное содержание портландита в его составе.

Структура цементного камня на композиционном вяжущем по сравнению с портландцементом представляет собой плотную упаковку зерен новообразований (рис. 9.7). Исследуемая матрица в затвердевшем вяжущем представляет собой однородную субстанцию с низкой микропористостью. Создание более плотной и прочной микроструктуры обеспечивается синтезом низкоосновных CSH и этtringитоподобных фаз.

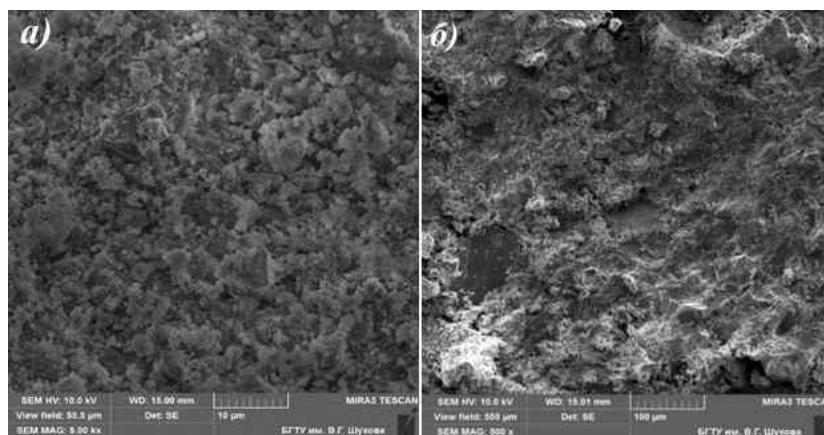


Рис. 9.7. Микроструктура новообразований образцов: а) на основе КВ; б) без добавок

Обязательным условием уплотнения, и, соответственно, упрочнения цементного камня, является смещение баланса в сторону увеличения количества низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) до той поры, пока чрезмерное количество наполнителя не начнет закрывать поверхность новых фаз, препятствуя образованию контактов и срастанию кристаллических гидратов. Выявлено присутствие в вяжущем оптимальной объемной концентрации кремнеземсодержащего наполнителя с учетом его пуццолановой активности. Эффективная дозировка известнякового микронаполнителя будет зависеть напрямую от необходимого для кольматации суммарного объема капиллярного порового пространства твердеющего композита.

Результаты выполненных экспериментальных исследований позволили определить рациональные составы КВ для создания цементных композитов повышенной непроницаемости и ударной прочности, а также разработать необходимые рекомендации по их эффективному применению (табл. 9.1). Прирост прочности разработанных составов в сравнении с показателями бездобавочного образца составил выше 60% при одновременном снижении клинкерной составляющей в количестве 40%.

Таблица 9.1

Зависимость свойств вяжущего от состава

Номер состава	Пропорции вяжущего, %				СП, в % от вяжущего	Свойства	
	цемент	кварцевая мука	известняк	АКД		нормальная густота теста, %	прочности при сжатии (28 с.), Па
1-1	70	2,5	2,5	25	1,0	22,3	60,31
1-2	64	2,5	2,5	31	1,3	21,6	61,96
1-3	58	2,5	2,5	37	1,6	20,3	62,21
2-1	65	5	5	25	1,0	22,7	65,36
2-2	59	5	5	31	1,3	21,5	71,21
2-3	63	-	-	37	1,6	20,8	64,39
3-1	60	7,5	7,5	25	1,0	23,0	61,36
3-2	69	-	-	31	1,3	22,1	62,65
3-3	63	-	-	37	1,6	22,6	60,11
ЦЕМ*	100	-	-	-	-	25,9	43,89

* – Контрольный состав не подвергался измельчению, для остальных составов $S_{уд}=550 \text{ м}^2/\text{кг}$

Актуальным является модифицирование композиционных вяжущих с целью достижения значений высокой ранней прочности. В диссертационном исследовании применялся нанокремнезем, полученный из гидротермальных источников Камчатских вулканов, в двух формах: золя и порошка. Эффект повышения прочности при сжатии цементных композитов, модифицированных золем, возрастал при увеличении дозировки SiO_2 и при этом максимальный эффект отме-

чается для значений ранней прочности: в возрасте 1 суток – до 91%. Это позволяет эффективно применять модифицированные вяжущие для срочного строительства и ремонта специальных сооружений.

Важная роль в обеспечении безопасности среды обитания человека отводится защите от шумовой агрессии, в том числе неслышимых частот. С использованием закона подобия разработано полиминеральное вяжущее для неавтоклавных ячеистых композитов, которое будет способствовать созданию высокопрочных межпоровых перегородок при достижении высокой открытой пористости и, соответственно, звукопоглощения.

Таким образом научно обоснованы способы подбора составов многокомпонентных вяжущих, заключающиеся в использовании трансдисциплинарных подходов в науке о материалах, что дает возможность создать КВ для специальных сооружений различного назначения: защитных, гидротехнических, дорожных и др.

9.4. Теоретическое и экспериментальное обоснование вопросов создания цементных композитов повышенной непроницаемости

Создание малопроницаемых композитов осуществляется благодаря использованию активированных малоразмерных компонентов, обладающих подобными свойствами и плотно упакованных. При этом осуществлено создание полиминерального композита с одновременным снижением клинкерной составляющей.

Предложены составы фибробетона на композиционном вяжущем, с использованием местных сырьевых ресурсов, (на 1 м³ смеси: ЦЕМ I 42,5 Н – 275 кг, зола уноса – 246 кг, известняк – 29 кг [осуществлен совместный помол компонентов вяжущего до удельной поверхности 550 м²/кг] с добавлением 1,2 кг поликарбоксилатного СП) (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Влияние состава сталефибробетонов на механические свойства

Номер состава	КВ, кг	Вода, л	Заполнители, кг	Стальная фибра, кг	Армирование от объема КВ, %	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа
3-1С	550	240	1623	–	–	84,2	9,0
3-2С	550	240	1623	43	1,0	86,2	11,2
3-3С	550	240	1623	52	1,2	87,3	12,3
3-4С	550	240	1623	61	1,4	96,1	13,4
3-5С	550	240	1623	69	1,6	100,9	14,5
3-6С	550	240	1623	78	1,8	95,5	13,4
3-7С	550	240	1623	86	2,0	89,6	12,4

Максимальные значения физико-механических свойств (прочность при сжатии почти 101 МПа) достигаются в результате армирования бетона стальной фиброй в количестве 1,6%. Выявлено, что добавка золы уноса и известняка значительно снижает характеристики воздухо- и водопроницаемости разработанных цементных композитов (табл. 9.3).

Мелкозернистая структура, обладающая высокой гомогенностью, позволяет снизить удельные напряжения в межфазной переходной зоне, что повышает интегральную адгезию между частицами песка и цементным каркасом.

Композиционное вяжущее при всех дозировках снижает водо- и воздухопроницаемость бетонов, что можно объяснить модификацией их структуры: повышенное количество кристаллогидратов в единице объема снижает пористость композита, особенно капиллярную и макроскопическую, с изменением структуры пор. Пуццолановая реакция с кремнеземсодержащими компонентами вяжущего уменьшает содержание капиллярных пор, при некотором увеличении непроницаемых для воды гелевых пор, с образованием дополнительного количества HD и UHD фазы гидросиликатов кальция. Связывание золой уноса гидроксида кальция, увеличивает плотность, толщину и адгезию контактной зоны вяжущей матрицы к зернам отсева, песка и фибре.

Таблица 9.3

Влияние состава КВ на воздухо- и водопроницаемость фибробетона

Разработанные составы	Компоненты (на 1 м ³), кг							Осадка конуса, см	Параметр воздухопроницаемости бетона a_w , см ³ /с	Марка по водонепроницаемости W	
	КВ			СП	Гранитный отсев	Кварцевый песок	Вода				Стальная фибра
	Цемент	Зола уноса	Известняк								
1	550	–	–	1,2	1000	623	220	69	10–12	0,0565	W10
2	288	235	27				240	69		0,0253 (в 2,2 раза)	W14
3	275	246	29				241	69		0,0289 (в 2,0 раза)	W14
4	257	257	36				242	69		0,0402 (в 1,4 раза)	W12
5	244	268	38				243	69		0,0465 (в 1,2 раза)	W12
6	230	278	42				244	69		0,0423 (в 1,3 раза)	W12

Снижение водопоглощения в 2,5 раза объясняется микроструктурой капиллярных пор уплотненного цементного композита. В разработанном бетоне крупных макроскопических пор всего около 1%, т.е. композиты имеют малый объем порового пространства (рис. 9.8).

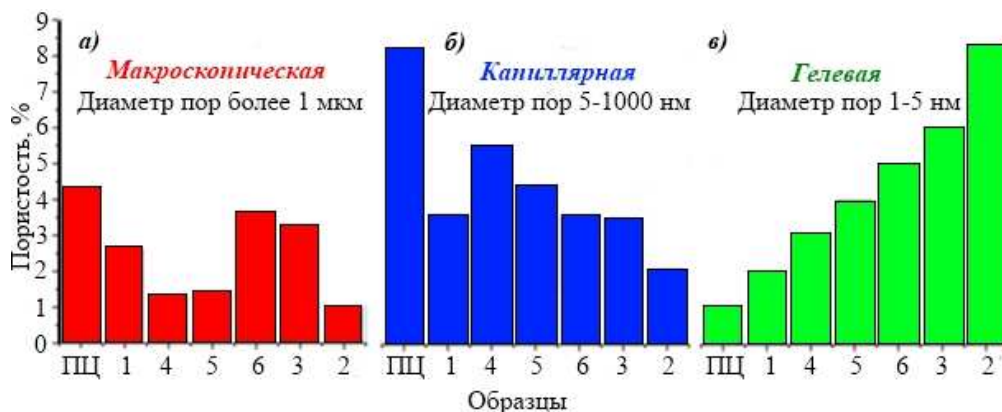


Рис. 9.8. Влияние КВ на макроскопическую (а), капиллярную (б) и гелевую (в) пористость образцов цементного композита (образцы согласно табл. 9.3)

Сниженные показатели проницаемости композита обеспечиваются и тем, что макроскопическая и капиллярная пористость снизилась в 4 раза (с 12 до 3%). В этом случае на высокую прочность влияет комплексное действие следующих условий: уменьшение капиллярной пористости; ускорение синтеза гидросиликатных фаз из-за образования кристаллогидратов второй генерации; за счет заполнения пространства на микро- и субмикроуровнях (50–100 нм и <50 нм соответственно) и создания плотной упаковки зернистой структуры на макроуровне (10^2 – 10^3 нм) с участием тонких компонентов КВ.

Известняковый порошок кольматрирует поры и снижает водонасыщение покрытия, что увеличивает срок эксплуатации. Этим же можно объяснить и достаточно малый уровень паропроницаемости материала – около 0,02 мг/(м·ч·Па). Вместе с тем, указанный уровень паропроницаемости не вызывает появления конденсата на внутренней поверхности многослойных стен и смещения точки росы в толщу утеплителя. Доказано, что исследуемый композит демонстрирует коэффициент диффузии около $1,3 \cdot 10^{-4}$ см/с, обеспечивая непроницаемость внутренних помещений от токсических газов. Коррозионная стойкость композитов также возрастает при снижении пористости, что важно для материалов, содержащих в исходном сырье кислые золы уноса.

Таким образом, разработаны составы фибробетона на композиционном вяжущем с использованием нетрадиционных техногенных ресурсов. Увеличение количества низкоосновных гидросиликатов кальция, повышенная гелевая и уменьшенная капиллярная пористость, особенно на субмикроскопическом уровне, определяют рост прочности и снижение водо-, газо- и паропроницаемости и, как следствие, повышение коррозионной стойкости композита, что позволяет использовать его для специальных сооружений различного назначения: гидротехнических, защитных, резервуаров и др.

9.5. Методологические основы проектирования высокопрочных самоуплотняющихся бетонов для защитных сооружений

Разработаны составы фибробетонов с применением эффективных многокомпонентных вяжущих с низким содержанием клинкера, которые обеспечивают весь комплекс требуемых свойств (удобоукладываемость, статическая и динамическая прочность при сжатии, растяжении и изгибе и др.).

Разработана широкая номенклатура фиброцементных материалов с высокими физико-механическими свойствами ($R_{сж} > 84$ МПа, $R_{изг}$ выше 15 МПа, $E > 40$ ГПа) с максимальными показателями при армировании 1,4–1,6 % по объему стальной и базальтовой фиброй (прочностные свойства сталефибробетона на 5,5–7,5 % выше, чем базальтофибробетона) (рис. 9.9).

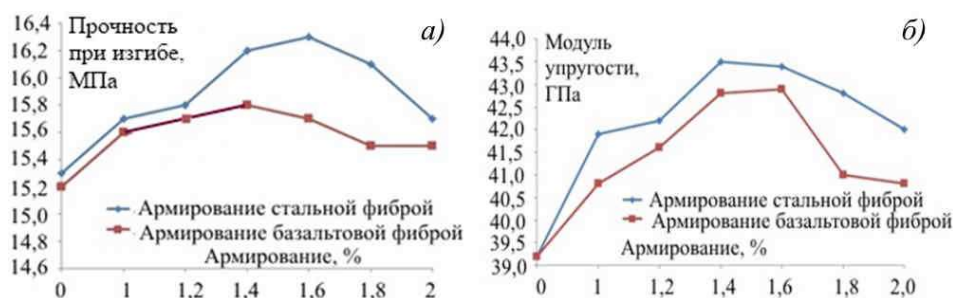


Рис. 9.9. Зависимость физико-механических свойств фибробетона от объемного содержания различных видов фибры: а) прочность при изгибе; б) модуль упругости

Материалы для подземных защитных сооружений часто применяются для монолитного бетонирования конструкций сложной формы, поэтому должны обладать улучшенной удобоукладываемостью по сравнению со стандартными бетонами. Согласно результатам комплексных исследований характеристик удобоукладываемости (рис. 9.10), разработаны самоуплотняющиеся бетонные смеси (марка SF2 по значению расплыва конуса). Для снижения расслоения и водоотделения самоуплотняющихся бетонных смесей предложены новые виды кольматирующих микронаполнителей (тонкомолотых известняка и кварцевого песка), которые создают дополнительный «каркас устойчивости», что положительно сказывается на однородности консистенции смеси.

Доказан рост характеристик ударной вязкости (коэффициент μ , являющийся отношением количества ударов до разрушения к количеству ударов до начала трещинообразования) до 6 раз за счет улучшения состава на макроуровне (применение фибры), при этом управление структурообразованием на микроуровне в результате применения композиционного вяжущего позволило повысить ударную вязкость разрушения на 60%. Это привело к росту коэффициента динамического упрочнения (КДУ) до 70% в результате комплексного эффекта комбинации внутренних напряжений на этапе твердения, а также замедления образования и раскрытия трещин с одновременным рассредоточением напряжений при нагружении.

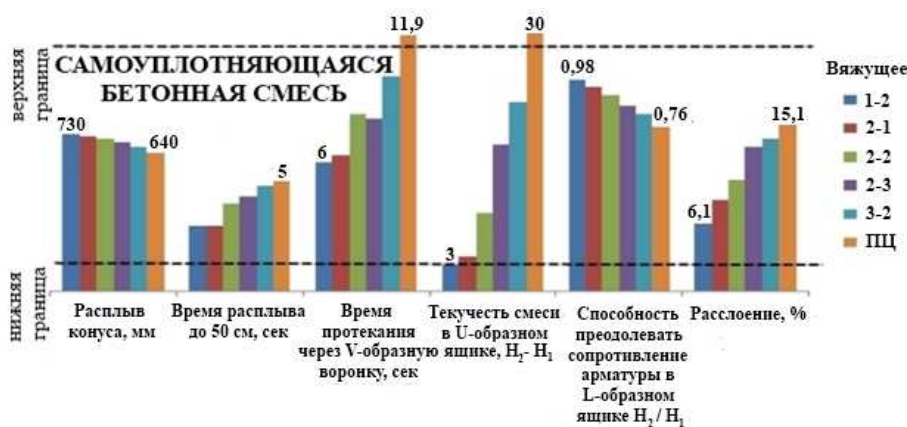


Рис. 9.10. Реологические характеристики самоуплотняющихся бетонных смесей на различных КВ (согласно табл. 9.1)

Это отчетливо можно наблюдать при сравнении характера разрушения разработанного и контрольного образцов. Неармированная бетонная панель разбилась на четыре части после разрушения (рис. 9.11а). Образец потерял свою структурную целостность, достигнув энергетической емкости удара. Однако фибробетонная плита (рис. 9.11б) была перфорирована падающим ударником, и образец не был разбит на куски. Рис. 9.11б показывает значительное количество вторичных (волосяных) трещин, подтверждающих повышенную ударную вязкость.

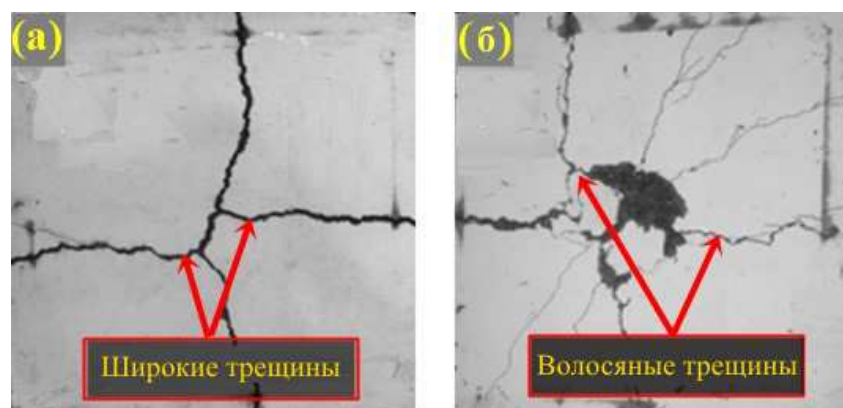


Рис. 9.11. Разрушение образцов без фибры (а) и с фиброй (б)

Ширина раскрытия трещины и количество вторичных трещин до разрушения фибробетонной панели возросло у разработанных композитов. Начальная ширина трещины использовалась в качестве сравнительной характеристики для определения эффективности стального волокна в мостиковых микротрещинах в фибробетоне. В оптимальном составе раскрытие трещины перед разрушением образца увеличилось на 69%, а количество вторичных трещин – в 4,5 раза по сравнению с контрольным образцом. Это подтверждает повышенную ударную вязкость, что

позволяет эффективно применять материалы для защитных сооружений, являясь особенно актуальным для строительства в сейсмоопасных районах.

Исследование коэффициента динамического упрочнения модифицированных композитов при скоростях деформации от 30 до 110 с⁻¹ выявило, что для оптимального образца 2-2 отмечается меньшая чувствительность деформаций от скоростей нагружения (рис. 9.12). В результате расчета по зарубежной нормативной методике СЕВ-FIP выявлено несоответствие расчетных и эмпирических результатов, особенно для композита 2-2. Вычисление по методике СЕВ-FIP показывает большую скорость деформации, чем в результатах, выявленных экспериментальным путем; схожая линейная зависимость наблюдается лишь в начальный этап, соответствующий скоростям деформации перехода из упругой стадии в пластическую (7, 11 и 15 с⁻¹ для образцов 2-2, 3-2 и 1-2, соответственно); а при скорости 30 с⁻¹ наблюдается несоответствие с расчетными данными по методике СЕВ-FIP.

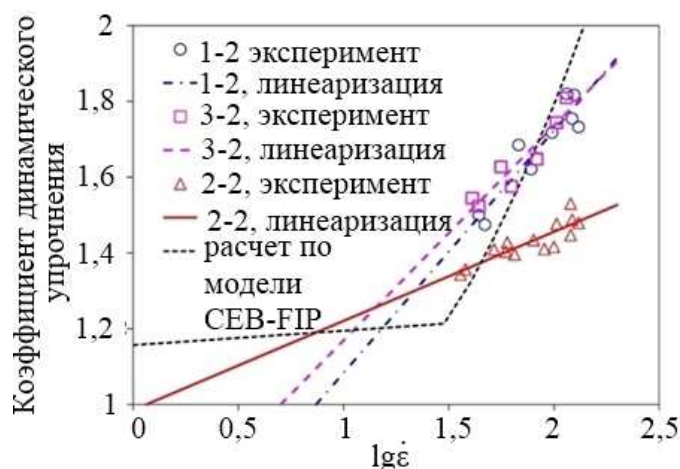


Рис. 9.12. Сравнение экспериментальных и расчетных значений КДУ разработанных фибробетонов (образцы согласно табл. 9.1)

Проведена корректировка расчетной формулы с учетом полученных экспериментальных результатов (1) для прогнозирования соотношения КДУ и скорости деформации фибробетонов; она допускает применимость методики СЕВ-FIP для скоростей деформации ниже скорости деформации перехода и показывает линейный рост коэффициента при логарифмической зависимости от скорости деформации выше скорости деформации перехода.

$$KDU = \begin{cases} (\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)^{0,01}, & \text{при } \dot{\epsilon} \leq \dot{\epsilon}_{TR} \\ A \cdot \lg(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0) + B, & \text{при } \dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{TR} \end{cases}, \quad (9.1)$$

где $\dot{\epsilon}_0 = 30 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_{TR}$ – скорости деформации перехода, А и В – экспериментально установленные константы.

Таким образом, установлен характер структурообразования фибробетонов на базе КВ, состоящего наряду с портландцементом из активной кремнеземсодержащей добавки техногенного происхождения, тонкомолотого кварцевого песка и известнякового микронаполнителя, что позволило создать самоуплотняющиеся композиты, обеспечивающие эффективные физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики, в том числе повышенный в несколько раз коэффициент ударной вязкости. Улучшенные характеристики ударной выносливости и удобоукладываемости подтверждают эффективность использования композитов для возведения объектов сложной формы, в том числе защитных подземных сооружений.

9.6. Модифицирование цементных композитов для дорожных покрытий, космодромов и аэродромов

В системе строительства специальных сооружений важная роль отводится дорогам для техники и взлетно-посадочным полосам, которые должны оборудоваться и ремонтироваться максимально быстро.

Разработана широкая номенклатура износостойких и ударопрочных базальтофибробетонов, модифицированных золом и нанопорошком SiO_2 , обеспечивающих высокие прочностные свойства ($R_{\text{сж}} > 48$ МПа, $R_{\text{изг}} > 13$ МПа) и эксплуатационные характеристики (истираемость – $0,68 \text{ г/см}^2$, водонепроницаемость – W18, марка по морозостойкости – F300, высокая термостойкость в диапазоне температур $700\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Комплексный эффект на двух разномасштабных уровнях (нанокремнезем и микрофибра) с позиции микромеханики объясняется тем, что наночастицы кремнезема повышают объемную плотность упаковки наногранул в плотной фазе CSH-геля, вследствие чего повышаются механические характеристики фаз – твердость и модуль упругости (подтверждается приращением прочности при сжатии и изгибе).

Эффект приращения прочности при сжатии и при изгибе, отнесенной к дозировке наночастиц SiO_2 , уменьшался по степенным зависимостям, которые можно аппроксимировать с высоким статистическим фактором R^2 для цементных композитов, модифицированных золом и базальтовой микрофиброй, для возраста 28 суток:

$$\Delta R_{\text{сж}}^{28}/[\text{SiO}_2] = A/[\text{SiO}]^z, A=25,379, z=0,62, R^2 = 0,9832; \quad (9.2)$$

$$\Delta R_{\text{изг}}^{28}/[\text{SiO}_2] = A/[\text{SiO}]^z, A=27,699, z=0,66, R^2 = 0,9892. \quad (9.3)$$

Испытания на ударную выносливость показали, что с возрастанием дозировки нанокремнезема изменялся характер разрушения цементных композитов: уже при дозировке SiO_2 0,01 масс. % и выше увеличилось количество трещин, уменьшилась их ширина и возрос коэффициент извилистости $K_{\text{сиз}}$ (рис. 9.13).

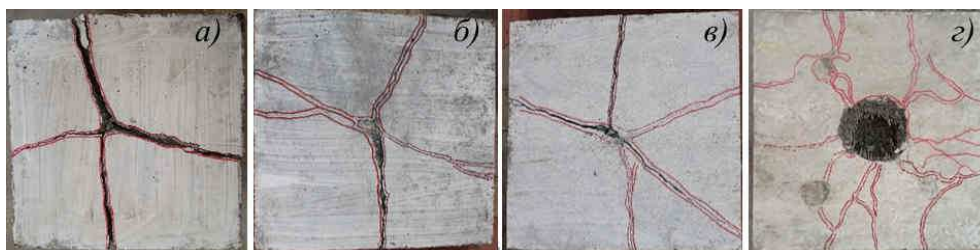


Рис. 9.13. Сравнение характера разрушения панелей: а) цемент без фибры; б) 0,01 % золя SiO_2 , без фибры; в) 0,05 % нанопорошка SiO_2 , без фибры; г) 0,05 % золя SiO_2 с фиброй

Показатели ударной выносливости (N_{ff} , N_{cd} , N_{iv}) модифицированных цементных композитов в возрасте 28 суток относительно контрольных образцов возрастали с увеличением дозировки наночастиц SiO_2 в диапазоне 0,01–3,0 масс. %. Приращение количества ударов до разрушения N_{cd} было сильнее выражено среди остальных показателей ударной выносливости и составляло до 600% (рис. 9.14).

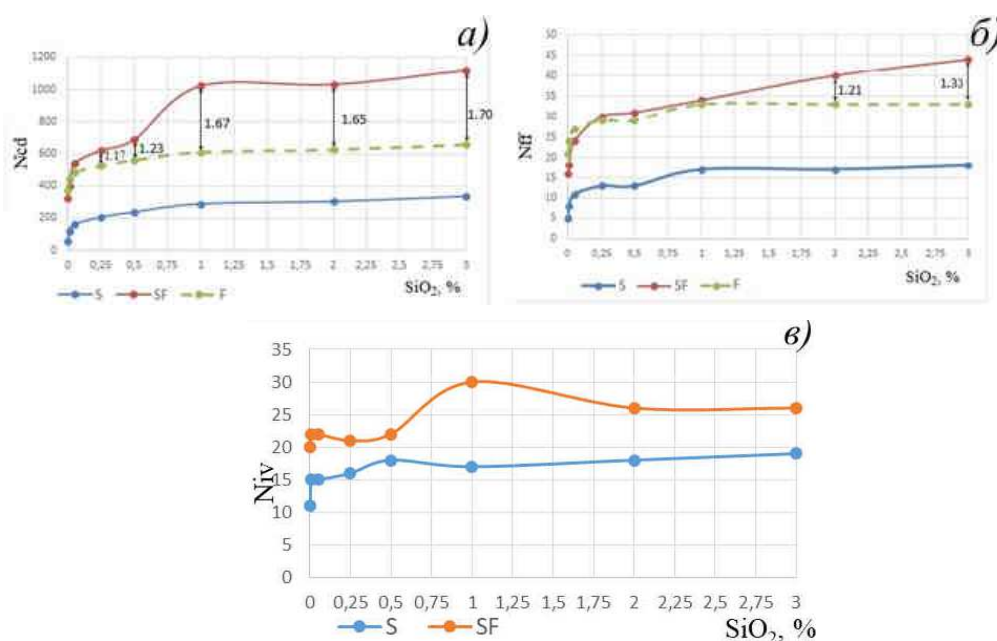


Рис. 9.14. Зависимость ударной выносливости цементных композитов для составов, модифицированных золом и фиброй (SF) и только золом (S) только фиброй (F): а) N_{cd} , б) N_{ff} , в) N_{cd}/N_{ff}

Кроме влияния фибры на ударную выносливость, определенный вклад вносят наночастицы SiO_2 , которые приводят: 1) к ускорению гидратации C_3S и к появлению дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция за счет пуццолановой реакции, увеличению объема CSH-геля и снижению пористости цементного композита; 2) ускорению полимеризации кремнекисло-

родных тетраэдров, повышению степени их полимеризации, снижению отношения Ca/Si в фазах гидросиликатного геля, формированию более упорядоченной структуры геля с повышенной долей HD фазы с объемной плотностью упаковки гранул $\eta = 0,74$ и более высоким средними значениями M, H по сравнению с низкоплотной LD фазой, имеющей $\eta = 0,64$. Микромеханические коэффициенты трещиностойкости пропорциональны увеличению объемной доли плотной фазы.

Подобие механизмов повышения механических характеристик F_{com}^{28} и F_{flex}^{28} и показателей ударной выносливости подтверждают найденные статистические корреляции между (N_{cd}, N_{ff}) и $(F_{com}^{28}, F_{flex}^{28})$ (рис. 9.15):

$$N_{ff}(F_{flex}^{28}): y = 8,5496 \cdot x - 58,115, R^2 = 0,9817 \quad (4) \quad N_{cd}(F_{flex}^{28}): y = 11,281 \cdot e^{0,396 \cdot x},$$

$$(\ln y = 0,396 \cdot x + 2,4229), R^2 = 0,9654; \quad (9.5)$$

$$N_{ff}(F_{com}^{28}): y = 2,2428 \cdot x - 62,583, R^2 = 0,9962; \quad (9.6)$$

$$N_{cd}(F_{com}^{28}): y = 10,152 \cdot e^{0,1014 \cdot x}, (\ln y = 0,1014 \cdot x + 2,317), R^2 = 0,9336. \quad (9.7)$$

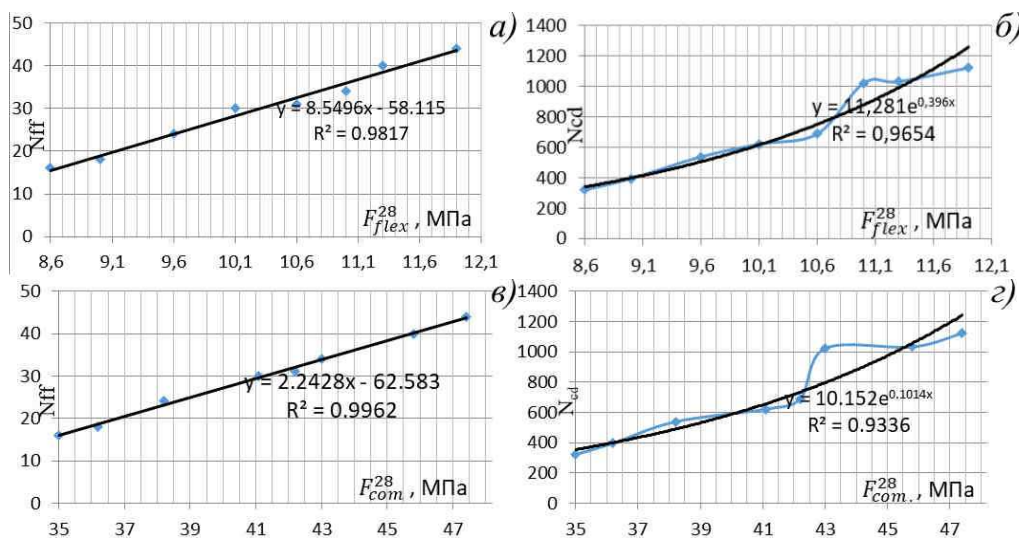


Рис. 9.15. Корреляции $(N_{cd}, N_{ff}) - (F_{flex}^{28}, F_{com}^{28})$, аппроксимационные линии трендов и статистические показатели R^2 (модификация золом и фиброй)

Уменьшение потери массы в опытах по износостойкости разработанных композитов происходило при увеличении дозировки SiO_2 в диапазоне 0,01–3,0 % с 0,9 до 0,68 г/см² соответственно (рис. 9.16). Образцы, модифицированные нано- SiO_2 при дозировке 1 масс. %, демонстрировали отсутствие профильтрованной воды при давлении 1,8 МПа, и соответствовали марке по водонепроницаемости W18 (рис. 9.17). При модифицировании тяжелого бетона нанокремнеземом в соответствии с кинетическими кривыми водопоглощения уменьшался средний диаметр и объем капиллярных пор.

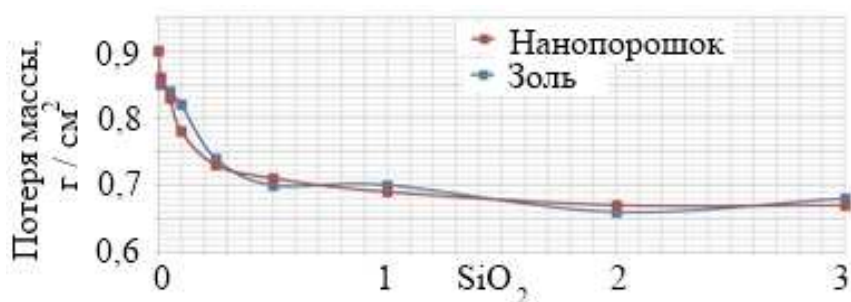


Рис. 9.16. Влияние дозировки SiO₂ на потерю массы при истирании

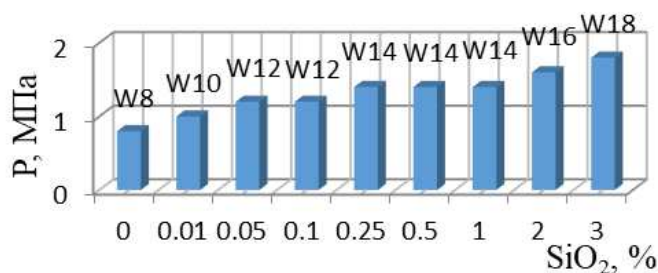


Рис. 9.17. Зависимость водонепроницаемости от доли наночастиц

Показатель пористой структуры λ и показатель однородности пор α , вычисленные по результатам кинетики водонасыщения $W_{\tau}(t) = W_{\max} \left[1 - e^{-(\lambda_1 \tau)^{\alpha}} \right]$, изменялись в зависимости от дозировки SiO₂; где W_{\max} – максимальное изменение массы бетона в результате водопоглощения. Показатель λ уменьшался, а показатель α увеличивался при росте количества введенного нанокремнезема, что соответствовало уменьшению среднего диаметра пор и повышению однородности дифференциального распределения объема пор по диаметру. Установлены следующие значения параметров λ и α для разных дозировок диоксида кремния:

Ref-1-1 – контрольный образец, $W_{\max} = 6,28 \%$, $\lambda = 1/50$, $\alpha = 0,30$;

001SAF – SiO₂ = 0,01 %, $W_{\max} = 6,27 \%$, $\lambda = 0,239$, $\alpha = 0,469$;

1SAF – SiO₂ = 1 %, $W_{\max} = 5,72 \%$, $\lambda = 0,080$, $\alpha = 0,706$;

2SAF – SiO₂ = 2 %, $W_{\max} = 5,41 \%$, $\lambda = 0,054$, $\alpha = 0,824$.

Снижение характеристик пористости и водопоглощения положительно сказывается на увеличении морозостойкости. При дозировке нанокремнезема в количестве 0,25 масс. %, число пройденных циклов повысилось от 200 до 300.

Важной эксплуатационной характеристикой для покрытий аэродромов и космодромов является термическая стойкость (табл. 9.4). Термостойкость повышается за счет микрофибры, но более сильное влияние оказывал ввод нанокремнезема. Причем по зависимости термостойкости от дозировки SiO₂ видно, что дальнейшее увеличение количества кремнезема приведет к значительному повышению показателей термической стойкости. Только влиянием нанокремнезема эти результаты объяснить нельзя;

здесь прослеживается комплексный эффект КВ, а также взаимодействие частиц песка с поверхностью микрофибры.

Таблица 9.4

Влияние состава на количество теплосмен до разрушения

№ состава	700 °С	900 °С	1100 °С
001SAF	5	5	1
1SAF	10	8	3
2SAF	12	9	5
3SAF	15	12	7
001PAF	6	4	2
1PAF	9	9	3
2PAF	13	9	4
3PAF	14	13	8
1LC	8	7	3
2LC	11	8	4
3LC	14	11	6
4LC	16	13	8
Ref-1	4	3	1
Ref-1-1	8	6	2
Ref-2	5	4	0
Ref-3	7	6	1

Таким образом, разработана широкая номенклатура износостойких и ударопрочных базальтофибробетонов, модифицированных гидротермальным золев и нанопорошком диоксида кремния. Комплексный эффект на двух разномасштабных уровнях (нанокремнезем и микрофибра) положительно влияет на повышение прочностных свойств и характеристик долговечности (водопоглощение, морозостойкость, истираемость, термостойкость), что позволяет применять разработанные композиты для особо ответственных дорожных покрытий, в т.ч. аэродромов и космодромов.

Согласно классификации ГОСТ 25192-2012 полученные цементные композиты на плотных заполнителях относятся к высокопрочным, тяжелым, конструкционным, быстротвердеющим, с плотной структурой, твердеющим в естественных условиях, обладающим высокой морозостойкостью, водонепроницаемостью и низкой истираемостью.

Список источников

1. Properties of cement-based materials incorporating nano-clay and calcined nano-clay: A review / X.-J. Niu, Q.-B. Li, Y. Hu [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 284. P.122820.
2. Ramezaniapour A.A., Mortezaei M., Mirvalad S. Synergic effect of nano-silica and natural pozzolans on transport and mechanical properties of blended cement mortars // *Journal of Building Engineering*. 2021. Vol. 44. P. 102667.
3. Optimizing the content of nano-SiO₂, nano-TiO₂ and nano-CaCO₃ in Portland cement paste by response surface methodology / Z. Ren, Y. Liu, L. Yuan [et al.] // *Journal of Building Engineering*. 2021. Vol. 35. P. 102073.
4. Properties and hydration mechanism of cement pastes in presence of nano-ZnO / X. Li, J. Li, Z. Lu, J. Chen // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 289. P. 123080.
5. Rheological behavior of cement paste with nano-Fe₃O₄ under magnetic field: Magneto-rheological responses and conceptual calculations / D. Jiao, K. Lesage, M.Y. Yardimci [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. 2021. Vol. 120. P. 104035.
6. Effect of TiO₂, Al₂O₃ and CaCO₃ nano-additives in singular, binary and ternary forms on the mechanical, thermal and microstructural properties of fly ash supplemented cement matrix / N. Vanitha, T. Revathi, R. Gopalakrishnan [et al.] // *Materialstoday: proceedings*. – 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.088
7. Jemimah Carmichael, M. Effect of partial replacement of cement with nano fly ash on permeable concrete: A strength study / M. Jemimah Carmichael, G. Prince Arulraj, P.L. Meyyappan // *Materialstoday: proceedings*. 2021. Vol. 43(2). P. 2109–2116.

Глава 10. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ β -КРИСТОБАЛИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЮВЕЛИРНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян, С.М. Айрапетян

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
Национальной академии наук Республики Армения
Ереван. Республика Армения*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/215-228>

Аннотация. Цель исследования – из β -кварца и диатомита, при температуре 1000–1200 °С, синтезировать β -кристобалит для применения в гипсовых формовочных смесях. Установлено влияние глинистых примесей в кварцевом песке и размер частиц песка на процесс фазового превращения β -кварца в β -кристобалит. Предложен dilatометрический метод для количественного определения β -кристобалита и β -кварца в гипсовой смеси. Определено оптимальное количество минерализаторов и количество β -кристобалита в кварцевом песке, обеспечивающее необходимый коэффициент термического расширения. Исследовано изменение свойств формовочной смеси в зависимости применения гипса α или β -модификации. Изучены физико-химические и механические свойства, а также кинетика твердения формовочного материала. Определены условная вязкость, пластическая прочность, газопроницаемость фармовочных масс.

Ключевые слова: β -кварц, β -кристобалит, минерализатор, гипсовая формовочная смесь.

Chapter 10. LOW-TEMPERATURE β -CRISTOBALITE FOR JEWELRY PRODUCTION MOLDING MIXTURES

K.G. Grigoryan, A.A. Khachatryan, S.M. Hayrapetyan

*M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences
of the Republic of Armenia
Yerevan. Republic of Armenia*

Abstract. The aim of the study is to synthesize β -cristobalite from β -quartz and diatomite at a temperature of 1000–1200 °C for use in gypsum molding mixtures. The influence of clay impurities in quartz sand and the size of sand particles on the process of phase transformation of β -quartz into β -cristobalite has been established. A dilatometric method is proposed for the quantitative determination of β -cristobalite and β -quartz in a gypsum mixture. The optimal amount of mineralizers and the amount of β -cristobalite in quartz sand, providing the necessary coefficient of thermal expansion, have been determined. The change in the properties of the molding mixture depending on the use of gypsum α or β -modification is investigated. The physicochemical and mechanical properties, as well as the kinetics of hardening of the molding material, have been studied. The conditional viscosity, plastic strength, gas permeability of the molding masses are determined.

Keywords: β -quartz, β -cristobalite, mineralizer, gypsum molding mixture.

Для процесса литья ювелирных изделий (а также цветных металлов) применяются кремнеземо-гипсовые формы.

Необходимые свойства формовочной смеси достигаются применением β -кристобалита, так как из всех модификаций кремнезема наибольшим термическим расширением отличается кристобалит. β -кристобалит претерпевает резкое увеличение размеров (1,13 %) при температуре 230 °С, которое компенсирует усадку гипса. Это позволяет избежать растрескивания форм при обжиге [1].

Проблемой получения β -кристобалита из β -кварца является не сам процесс синтеза, так как его можно осуществить различными методами, а пригодность полученного β -кристобалита в гипсо-формовочных смесях.

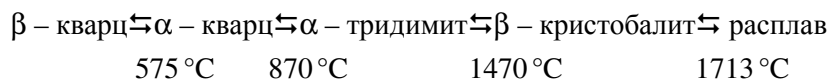
Несмотря на налаженное производство нестабилизированного β -кристобалита для формовочных смесей, такие крупные фирмы, как “Hoben International Limited”, “Specialist Refractory Services Limited” и др. проводят интенсивные научно-исследовательские работы по получению β -кристобалита в более экономичном режиме [1].

В формовочных смесях названных фирм как связующий компонент используется гипс α -модификации. Прочность на сжатие α -гипса выше ($39,3 \cdot 10^6$ Па) прочности β -гипса ($12,2 \cdot 10^6$ Па) примерно в три раза [1].

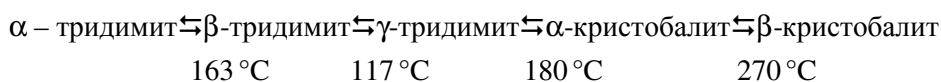
Необходим ли гипс с высоким пределом прочности? Модификация гипса в основном играет роль при регулировании времени подвижности формовочной смеси и, конечно, прочности. Для обеспечения прочности опоки имеются, также, и другие методы, и нет необходимости в применении α -гипса и можно использовать β -гипс [2–4].

10.1. Получение β -кристобалита из β -кварца

Кристаллический кремнезем встречается в семи полиморфных состояниях в различных температурных интервалах. Эти обратимые процессы с точками превращений (в °С) можно представить по следующей схеме [5]:



Этот ряд следует дополнить следующими энантиотропными превращениями, происходящими в тридимите и кристобалите в области их неустойчивого состояния при низких температурах:



На практике кристобалит появляется в температурной области устойчивого тридимита вне зависимости от присутствия минерализаторов. Наличие минерализаторов снижает температуру появления кристобалита при превращении диоксида кремния.

Вещества, образующие жидкую фазу с кварцем, являются сильными минерализаторами при условии, если жидкая фаза образуется уже при невысокой температуре, обладает малой вязкостью и хорошей смачивающей способностью

по отношению к зернам кварца, и растворимость в этой жидкой фазе диоксида кремния (или кристобалита), как неустойчивой формы, значительно больше, чем тридимита, как формы устойчивой до 1470 °С [6].

Проводились исследования, имеющие цель синтезировать β -кристобалит из β -кварца при температуре 1000–1200 °С с использованием специальных стабилизаторов (минерализаторов) [7, 8].

Как эффективное средство для количественного определения β -кристобалита предложен dilatометрический метод. В качестве связующего при dilatометрическом исследовании был использован полуводный гипс α – модификации.

Для этого были приготовлены образцы-стержни размером 5×5×54 мм из суспензий β -кристобалит – гипс. Изменения линейных размеров образцов на основе β -кристобалита и гипса определялись на стандартном dilatометре марки ДКВ-4 при нагреве до 700 °С со скоростью 3 °С/мин.

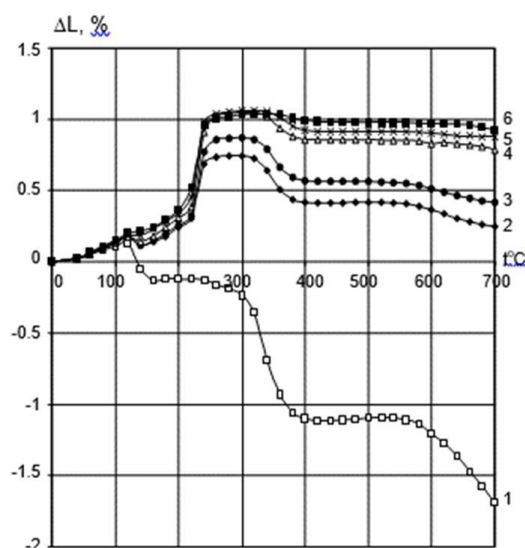


Рис. 10.1 Дилатометрические кривые: 1 – 100 % α -гипс; 2 – 50 % α -гипс + 50 % β -кристобалит; 3 – 40 % α -гипс + 60 % β -кристобалит; 4 – 30 % α -гипс + 70 % β -кристобалит; 5 – 20 % α -гипс + 80 % β -кристобалит; 6 – 10 % α -гипс + 90 % β -кристобалит

На рис. 10.1 отображены кривые изменения длины исследуемых образцов при последовательном снижении в формовочной массе части β -кристобалита по отношению к α -гипсу от 0,9 до 0,5. При нагреве, в температурном интервале 220–475 °С, α -гипс дает усадку за счет перехода растворимого ангидрита в нерастворимую форму. β -кристобалиту свойственно объемное расширение в этом же интервале температур, поэтому dilatометрический эффект при 300 °С является условным и не выражает действительную величину расширения. Однако полученные величины относительного удлинения (ΔL %) позволяют оценивать количество β -кристобалита.

10.2. Влияние глинистых примесей в песке на процесс фазового превращения β -кварца в β -кristобалит

Исследования проводились с кварцевым песком Авдеевского и Новоселовского месторождения в муфельной печи фирмы Naberterm типа LH 15/14.

Химический состав песка Авдеевского месторождения следующий: SiO_2 – 98,25; Fe_2O_3 – 0,08; CaO – 0,35; MgO – 0,25; Al_2O_3 – 0,63 (масс. %), который соответствует марке ВС-050-1 «Кварцевый песок небогатенный» плотностью $2,60 \text{ г/см}^3$ и объемной массой $1,45 \text{ г/см}^3$.

Для сравнения использован песок Новоселовского горно-обогатительного комбината марки ООВС-015-1, содержащий SiO_2 не менее 99,65, Fe_2O_3 не более 0,0145, Al_2O_3 не более 0,087% (масс. %). С целью удаления глинистых минералов из песка Авдеевского месторождения глину промывали водой репульпацией, высушивали при 100°C .

Процесс полиморфного превращения кварца в β -кristобалит проводился при 1200°C и продолжительности обжига 2 ч в присутствии 1, 3, 5 масс. % минерализатора.

Дилатометрические кривые формовочных смесей представлены на рис. 10.2. Как следует из кривых, увеличение количества минерализатора приводит к увеличению относительного удлинения непромытого образца до 0,37%. Для промытого образца оно достигает 0,98%. Следует отметить, что для Новоселовского кварцевого песка при использовании 1% минерализатора имеем относительное удлинение 1%. Низкий эффект минерализатора при использовании кварцевого песка с глиной объясняется взаимодействием минерализатора с глиной.

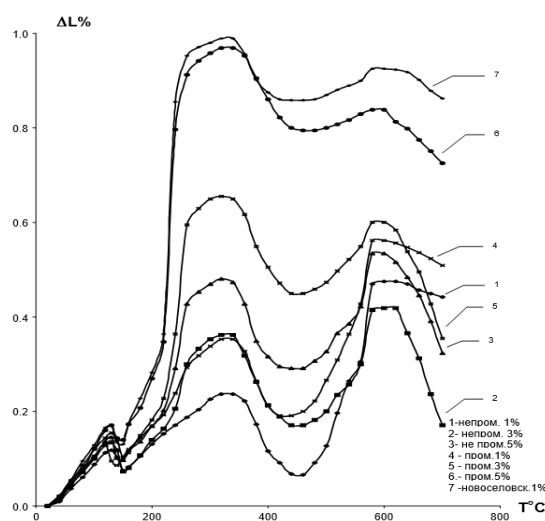


Рис. 10.2. Дилатометрические кривые формовочных смесей на основе обожженных кварцевых песков Авдеевского (кр. 1, 2, 3, 4, 5, 6) и Новоселовского (кр.7) месторождений

Использование большого количества минерализатора для превращения β -кварца в β -кristобалит в данном случае нежелательно, так как он приводит к

определенным осложнениям во время подготовки формовочной смеси (сроки схватывания, вспенивания и т.п.). Это создает определенные трудности также в печном отделении при работе с электронагревателями.

10.3. Исследование процесса превращения β -кварца в β -кристобалит в зависимости от размера частиц

Установлено [9], что уменьшение размера частиц β -кварца положительно влияет на степень превращения β -кварца в β -кристобалит. В указанной работе был использован бразильский хрусталь, который перед опытом промывался также кислотой и водой. Содержание SiO_2 в нем составляло 99,96 масс. %.

Исследования проводились с новоселовским кварцевым песком при температурах 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С при продолжительности 120 мин.

В табл. 10.1 представлен зерновой состав песка после отсева.

Таблица 10.1

Зерновой состав песка

Остаток на сите	Размер частиц, мкм					
	630–400	400–315	315–250	250–125	125–80	-50
Остаток на сите, масс. %	1	17	47	23	10	2

На рис. 10.3 представлены дериватограммы продуктов, полученных из β -кварца фракции – 50 мкм, при выдержке 2 ч при температуре 1000 °С, 1200 °С и 1300 °С. Как видно из кривых ДТА, характерный для β -кристобалита эндоэффект при 220–240 °С отсутствует. Эндоэффект при 560 °С соответствует полиморфному превращению β -кварца. Относительное удлинение (ΔL %) для этих же образцов составляло соответственно 0,18; 0,21 и 0,24. В случае обжига без минерализатора получены такие же результаты.

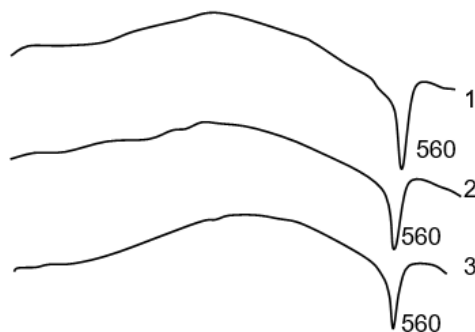


Рис. 10.3. Дериватограмма β -кварца с минерализатором (фракция – 50 мкм) после выдержки в течение 2 ч; 1 – 1000 °С; 2 – 1200 °С; 3 – 1300 °С

Это можно объяснить тем, что во фракции – 50 мкм содержится значительное количество глины, так как глина весьма тонкодисперсна.

Далее обжигу в течение 2 ч подвергли более крупную фракцию кварца (125–80 мкм) при температуре 1000, 1200 и 1300 °С. На дилатограммах этих образцов (рис. 10.4) относительное удлинение при температуре 300 °С, для образца 1 составляет 0,22, 2 – 0,43, 3 – 0,55, то есть при температуре 1000 °С практически отсутствует превращение β -кварца в β -кристобалит, а при 1200 и 1300 °С имеет место значительная степень превращения.

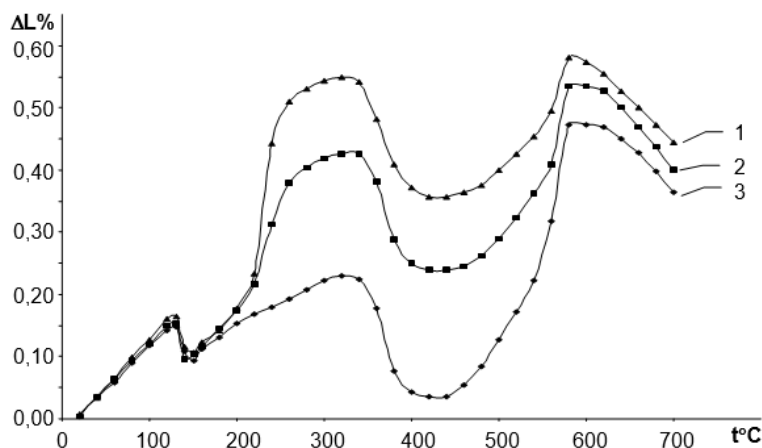


Рис. 10.4. Дилатограммы формовочной смеси из β -кварца (фракция 125–80 мкм) с минерализатором после выдержки в течение 2 ч при температурах: 1 – 1000 °С; 2 – 1200 °С и 3 – 1300 °С

Далее для подтверждения наших выводов β -кварц с размером частиц 630 мкм измельчался до –50 мкм. Фракция 630 мкм и фракция –50 мкм (полученной после измельчения фракции размером 630 мкм) подвергли обжигу при 1200 °С и продолжительности обжига 2 ч в присутствии 1 % минерализатора.

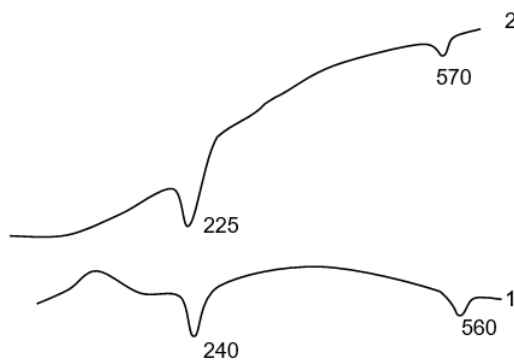


Рис. 10.5. Дериватограммы кварца после выдержки в течение 2 ч: 1 – фракция 630 мкм; 2 – фракция 630 мкм, измельченная до –50 мкм

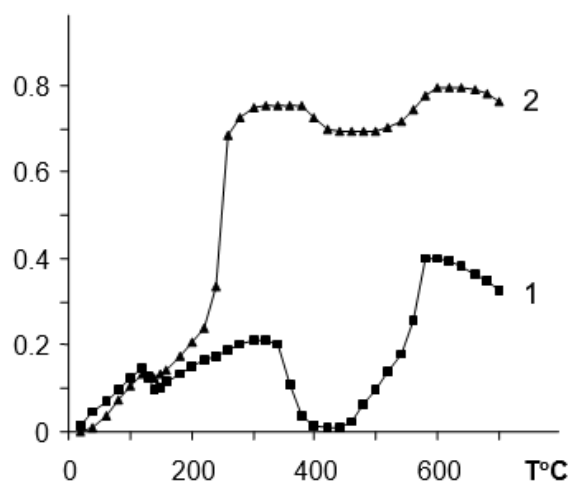


Рис. 10.6. Дилатограммы формовочной смеси из β -кварца:
1 – исходная фракция – 50 мкм; 2 – фракция 630 мкм, измельченная до – 50 мкм

Как следует из кривых ДТА (рис. 10.5), как в случае фракции 630 мкм (кривая 1), так и для фракции – 50 мкм, полученной после измельчения частиц размером 630 мкм до –50 мкм, имеются характерные для β -кristобалита эндоэффекты в пределах 225–240 °С.

На дилатограмме полученных образцов (рис. 10.6) пик ΔL при 300 °С для фракции –50 мкм (полученной после измельчения крупной фракции) составляет 0,77 %, тогда как для исходной фракции –50 мкм $\Delta L = 0,21$ %.

Для фракции –50 мкм, полученной измельчением крупной фракции, степень превращения резко увеличивается по сравнению с исходной фракцией –50 мкм, так как в крупных фракциях глина практически отсутствует.

На основе полученных результатов можно констатировать, что для β -кварца не содержащего глины, уменьшение размера частиц приводит к увеличению степени превращения β -кварца в β -кristобалит.

10.4. Модификационное превращение диатомита в β - кристобалит

Нами также в работе [10] был исследован процесс кристобалитизации диатомита, имеющего следующий состав (масс.%): SiO_2 – 86,40; Fe_2O_3 –1,16; Al_2O_3 – 4,32; CaO – 1,86; MgO – 0,99; R_2O – 0,36; CO_2 – 1.07; ппп – 5,24 [11].

Обжиг диатомита проводился при температурах 950; 1050; 1150; 1250 °С без минерализатора и с минерализатором Li_2CO_3 в количестве 1; 2; 3 масс. %.

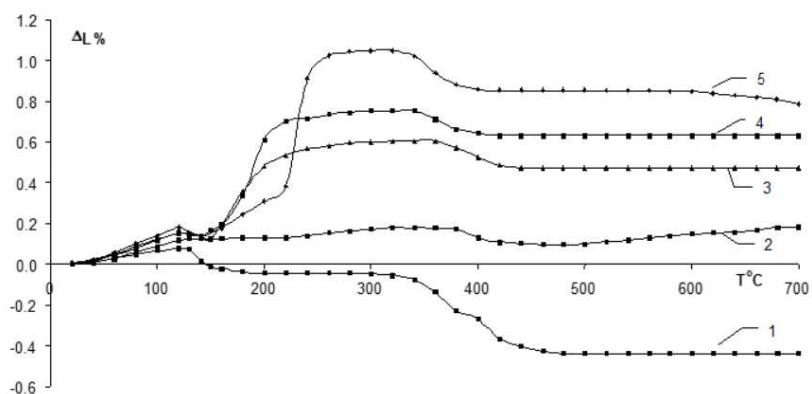


Рис. 10.7. Дилатогаммы образцов диатомита, обожженных при температурах: 1 – 950 °С; 2 – 1050 °С; 3 – 1150 °С; 4 – 1250 °С и 5 – при 1250 °С, эталонная смесь α-гипса (30 %) и β-кристобалита (70 %)

Как следует из дилатогамм обожженных образцов диатомита (рис. 10.7), процесс кристобалитизации начинается при 1050 °С, а при температурах 1150 и 1250 °С значение линейного расширения при 300 °С, соответственно, равно 0,6 и 0,75 %, что соответствует 57 и 71 % превращению.

На рис. 10.8 приведены дилатогаммы образцов диатомита, обожженных при 950; 1050; 1150; 1250 °С в присутствии 2 масс. % минерализатора.

В присутствии 2 % минерализатора (рис. 10.8) замечено образование β-кристобалита уже при 950 °С и получено значение ΔL при 300 °С и температурах обжига 950; 1050; 1150; 1250 °С соответственно: 0,31; 0,56; 0,64; 0,89 %, что соответствует 30; 53; 61; 85 % превращению диатомита в β-кристобалит. При 950 °С проявляется подъем кривой при ~ 570 °С, что соответствует модификационному превращению β-кварца в α-кварц.

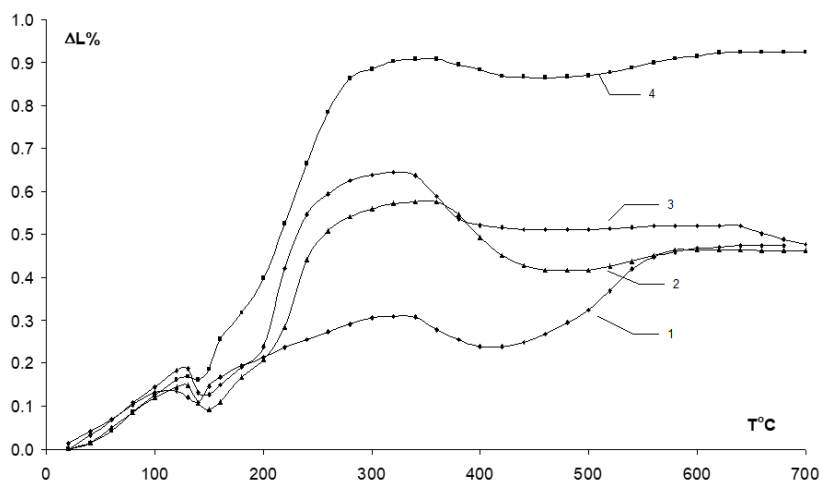


Рис. 10.8. Дилатогаммы образцов диатомита, обожженных в присутствии 2 масс. % минерализатора при температурах: 1 – 950; 2 – 1050; 3 – 1150; 4 – 1250 °С

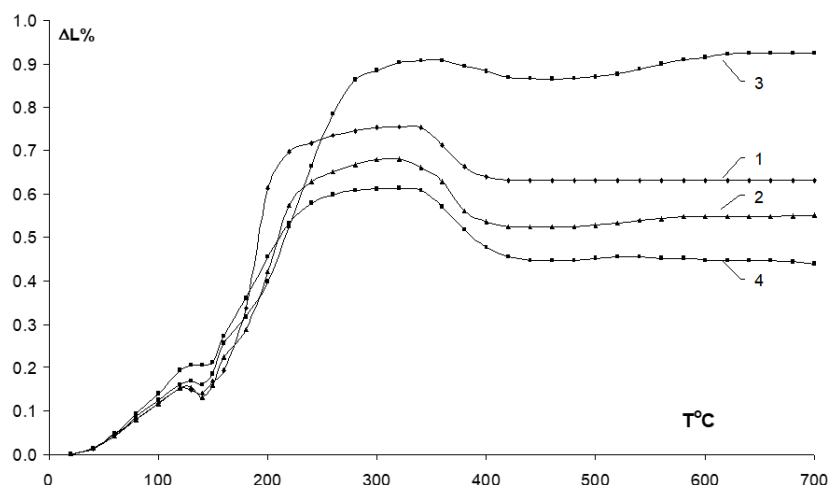


Рис. 10.9. Дилатограммы образцов диатомита, обожженных при 1250 °С в присутствии минерализатора: кр.1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3 (масс. %)

На рис. 10.9 представлены дилатограммы образцов, обожженных при температуре 1250 °С, в присутствии 0; 1; 2; 3 масс. % минерализатора.

Как следует из приведенных кривых, максимальное значение ΔL получено при содержании 2 % минерализатора (кривая 3). Уменьшение количества минерализатора до 1 % и увеличение его количества до 3 % приводит к уменьшению значения ΔL от 0,89 до 0,68 и 0,61 %.

Необходимо отметить, что без добавки минерализатора для ΔL получено значение 0,75 (кр. 1), т.е. выше, чем при добавке 1 и 3 % минерализатора. При добавке 2 % минерализатора значение ΔL увеличивается на 19 %.

10.5. Исследование физико-химических и механических свойств формовочного материала

10.5.1. Определение условной вязкости полученного формовочного материала

С целью выявления роли вязкости на водогипсовое соотношение и ее влияния в процессе затвердения формовочной смеси изучена условная вязкость суспензий формовочных смесей на основе β -гипса.

Вязкость загустевающих суспензий определялась измерением их условной вязкости путем сравнения времени истечения суспензии через вискозиметр при заданной температуре со временем истечения дистиллированной воды при прочих равных условиях на вискозиметре Энглера [12].

Для исследования вязкости суспензий с различным водомассовым соотношением (В/М, %) готовилась пульпа из формовочной смеси, состоящей из 30 % β -полуводного гипса и кварца (70 %), содержащего 40 % β -кристобалита. Насыпной вес песка составлял 0,9001 г/см³, а удельный вес 2,4900 г/см³.

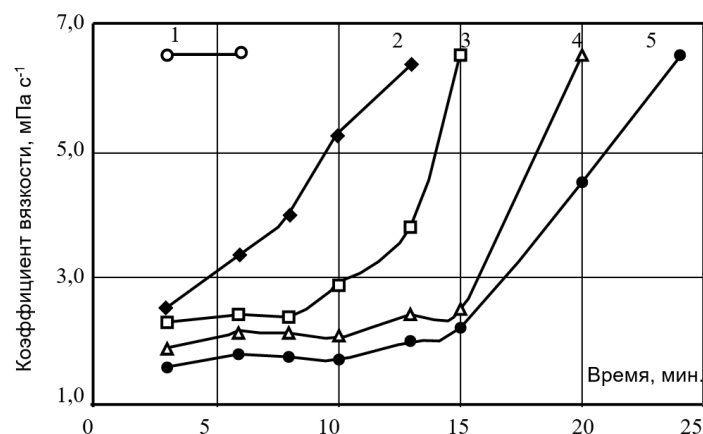


Рис. 10.10. Зависимость коэффициента вязкости от времени начала затворения:
1 – В/М – 40 %, 2 – В/М – 41 %, 3 – В/М – 42 %, 4 – В/М – 43 %, 5 – В/М – 44 %

Примечание. Перемешивание суспензии осуществлялось миксером с двумя лопатками, выполненными из двух крестообразных прямоугольников с размерами 4×6 см. Скорость перемешивания составляла 910 об./мин. Время перемешивания 2 мин, температура 20 °С. После этого суспензия переносилась в вискозиметр.

Из кривых на рис. 10.10 следует, что формовочные суспензии при В/М = 40 % через 3 мин теряют текучесть и вязкость пульпы составляет 6,5 мПа·с⁻¹. При В/М соотношении 41; 42; 43 и 44 % пульпа также теряет текучесть при вязкости 6,5 мПа·с⁻¹. Однако такую вязкость пульпа приобретает, соответственно, через 12,5; 15; 20 и 24 мин, то есть увеличение В/М соотношения приводит к удлинению времени затвердевания.

Обычно заливка ювелирных опок проводится в течение 8 или 12 мин после начала затворения водой. При этих рабочих условиях вязкость пульпы составляла для 41; 42; 43 и 44 % соответственно 4,0; 2,45; 2,2; 1,90 мПа·с⁻¹, а через 12 мин – 5,90; 3,50; 2,2; 2,0 мПа·с⁻¹.

Таким образом, установлено, что при различных В/М соотношениях через определенный отрезок времени с начала затворения водой формовочная смесь теряет текучесть при коэффициенте вязкости 6,50 мПа·с⁻¹. Установлено, что решающим фактором текучести является вязкость суспензии, которая остается постоянной при любых водомассовых соотношениях.

10.5.2. Исследование газопроницаемости полученного формовочного материала

В процессе литья через поры удаляются газы, образующиеся при заливке опоки расплавленными металлами. При литье в формах с малой газопроницаемостью, воздух и газы, выделяемые из расплавленных металлов, не могут удаляться из формы, что приводит к неудовлетворительному качеству поверхности ювелирных изделий, их внутренней пористости и многочисленным газовым раковинам.

На рис. 10.11 приведена разработанная нами схема прибора для определения газопроницаемости формовочной смеси, где за основу принят принцип перехода газа через твердое тело при постоянном перепаде давления. В случае стационарного изотермического процесса коэффициент газопроницаемости вычисляется по формуле [12]:

$$\mu = Pa/F(P_1 - P_2) \cdot t, \quad (10.1)$$

где μ – коэффициент газопроницаемости;

P – количество газа, прошедшего за время опыта, л;

F – площадь образца, m^2 ;

$P_1 - P_2$ – разность давлений при разрежении, мм вод. ст.;

a – толщина образца, м;

t – длительность испытаний, час.

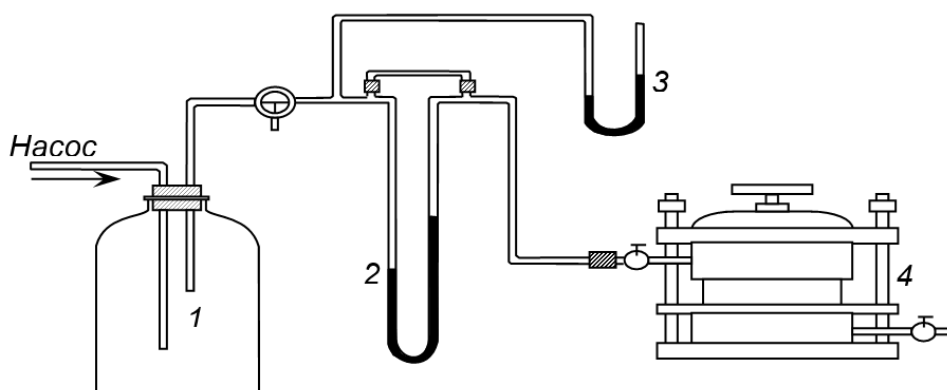


Рис. 10.11. Схема для определения газопроницаемости: 1 – ресивер, 2 – реометр, 3 – манометр, 4 – камера с испытуемым образцом, 5 – трехходовой кран

Для определения газопроницаемости затвердевшей формовочной смеси пульпу с различным водогипсовым соотношением заливали в разъемные формы в виде цилиндра с внутренним диаметром 8,0 см, высотой 3,6 см. Затвердевшие образцы извлекались из формы и после суточной выдержки на воздухе прокаливались в муфельной печи при $720^\circ C$, в течение 2 ч. Далее образцы охлаждались до комнатной температуры. Обожженный образец-цилиндр помещался в камеру 4 (рис. 10.11) с верхней подачей воздуха. Камера 4 представляет собой металлический цилиндр, заключенный между двумя фланцами, стягивающихся при помощи 3-х болтов для герметизации камеры. На дно камеры подкладывается медная сетка. Боковое пространство между стенкой камеры и образцом заливается газонепроницаемой замазкой. В камеру с испытуемым образцом насосом через ресивер 1 нагнетается воздух. Расход воздуха для образцов с различным водомассовым соотношением определялся при постоянном давлении, контролируемом манометром 3.

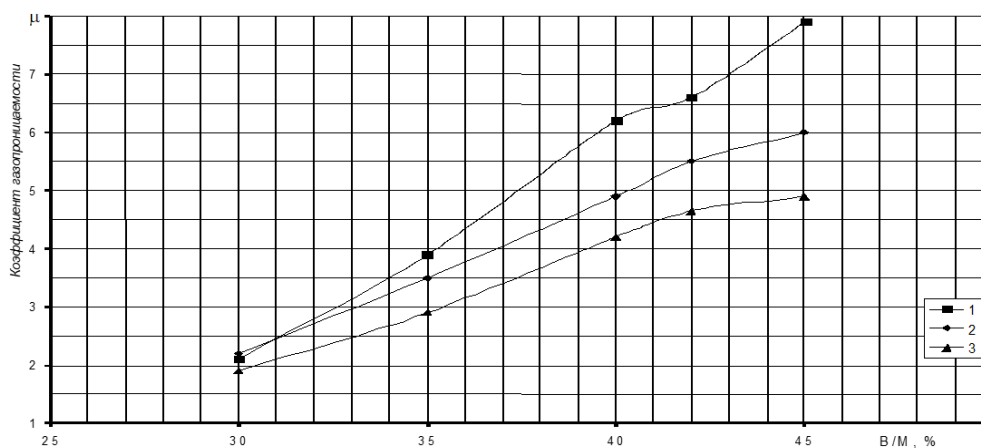


Рис. 10.12. Зависимость коэффициента газопроницаемости литейных форм от водомассового отношения. Расход воздуха, л/мин; 1 – 1,2; 2 – 3,5; 3 – 4,6

Экспериментальные данные зависимости газопроницаемости затвердевших формовочных смесей от расхода воздуха и водомассового соотношения формовочной смеси представлены на графике (рис. 10.12).

10.5.3. Физико-механическое исследование кинетики процесса твердения формовочной смеси

При затворении формовочной смеси водой полученная суспензия в течение определенного времени сохраняет пластичность, что позволяет подвергать её различным технологическим воздействиям: перемешиванию, вибрированию, вакуумированию.

Пластическая прочность измерялась с помощью пластомера МГУ [13]. Метод основан на определении предельного напряжения сдвига, соответствующего пластической прочности, при нагружении конуса в твердеющую формовочную массу [14].

Пластическая прочность рассчитывалась по формуле:

$$P_m = k \frac{P}{h^2} \quad \text{кгс/см}^2, \quad (10.2)$$

где k – константа прибора, зависящая от угла конуса при вершине. В нашем случае угол равен 60° и константа при этом составляет 0,21;

P – нагрузка, действующая на конус, кгс;

h – глубина погружения, см.

Пластическая прочность измерялась для формовочных смесей, составленных на основе β и α -полуводного гипса. Смесь состояла из 30% полуводного гипса и обожженного β -кварца (70%), содержащего 40% β -кristобалита.

Суспензия с оптимальным водогипсовым соотношением (41,5% для смеси на основе β -полугидрата и 38% для смеси на основе α -полугидрата) в количестве 40–50 г перемешивалась вручную или миксером в течение 3 мин. Полученное тесто переносилось в чашку диаметром $d=35$ мм и высотой $h=25$ мм и после

заглаживания поверхности устанавливалась на подъемный столик так, чтобы вершина конуса соприкасалась с поверхностью массы.

Показания прибора фиксировались каждые 3–5 мин до достижения предельной прочности, при постепенном увеличении нагрузки. Пластическая прочность измерялась при погружении конуса на глубину 5 мм, так как в этом случае значение P_m совпадает с их значениями в объеме.

Из рис. 10.13 видно, что при перемешивании затворенной формовочной смеси на основе β -полугидрата в течение 3 мин пластическая прочность образцов достигает своего максимального значения $0,93 \text{ кгс/см}^2$ за 16 мин при ручном и 24 мин – механическом перемешивании. Некоторое удлинение конца схватывания формовочных смесей при перемешивании миксером можно объяснить разрушением новых зародышей и нарушением кристаллизационных контактов при твердении. Однако разрушающаяся структура полностью восстанавливается.

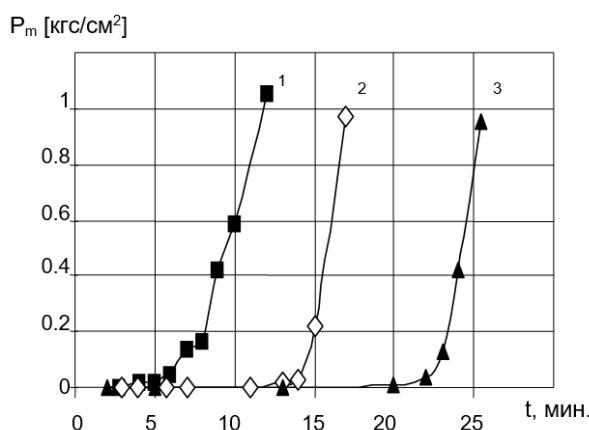


Рис. 10.13. Кинетика нарастания пластической прочности P_m суспензии формовочной смеси на основе β -гипса: 1 – чистый β -гипс, 2 – при ручном перемешивании, 3 – перемешивание миксером

Список источников

1. Художественное литье из драгоценных металлов / под общ. ред. Л.А. Гутова. Ленинград: «Машиностроение», Лен. отд., 1988. 224 с.
2. Григорян Г.О., Хачатрян А.А. Исследование процесса гидратации труднорастворимого CaSO_4 в присутствии гидроксида кальция // Арм. хим. ж. 1986. Т. 39. С. 23.
3. Григорян Г.О., Караханян С.С., Асланян К.А. Способ получения гипсового вяжущего. А.с. 695983, МКИ С04 В 11/02 // Б.И. 1979. № 41.
4. Шатовалов Г. Д., Потапов А. П. Перспективы развития отечественной гипсовой промышленности // Строит. материалы. 1984. № 8. С. 4.
5. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Москва, 1962. 1055 с.
6. Синельников Н.Н. О превращении кварца в кристобалит в температурной области устойчивости тридимита // ДАН СССР. 1956. Т. 106, № 5. С. 870.
7. Григорян Г.О. Низкотемпературная технология получения γ -тридимита и β -кристобалита и их использование для разработки нового способа получения волластонит-

- та и ювелирных формовочных смесей // Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ: материалы I Международного семинара. – Ереван. 2000. Ч. I. С. 292.
8. Проект А-714. Годовой технический отчет 1 фев. 2004. – 1 фев. 2005.
9. A.C.D. Chaklader Effect of trace Al_2O_3 on transformation of Quartz to Cristobalite // J. Amer. Cer. Soc. 44, № 1. P 175.
10. Григорян Г.О., Хачатрян А.А., Григорян К.Г. Модификационное превращение диотомита в β -кристобалит // Semantic Scholar. 2007.
11. Арутюнян А.А. Месторождения диатомитов Арм. ССР. Сырьевая база кремнистых пород СССР. Москва: Наука, 1974. С. 66.
12. Химическая энциклопедия. Москва: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 728 с.
13. Сегалова Е.Е., Амелина Е.А. Сборник материалов совещания по применению гипса в строительстве. Горький: Центр. б. техн. инфор., 1960.
14. Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Москва: Высшая школа, 1981.

Глава 11. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова, А.В. Оконешникова

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Якутск, Россия*

А.Н. Иванов

*Институт физико-технических проблем Севера СО РАН им. В.П. Ларионова
Якутск, Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/229-236>

Аннотация. В данной главе представлены результаты исследований физико-механических свойств и триботехнических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и органофицированного монтмориллонита (оММТ) разных марок (1Н1, 1О1/1О2, 1Р3). Наполнитель вводили в полимерную матрицу в концентрации 0,5, 1, 2 и 5 масс. %. Установлено, что введение 0,5 и 1 масс. % оММТ в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к увеличению прочности при растяжении на 20–26% и модуля упругости на 24% относительно не наполненного полимера. Показано, что скорость массового изнашивания материала, наполненного оММТ марки 1Р3, уменьшается в 6 раз по сравнению с исходным СВМПЭ в условиях сухого трения. Установлены особенности структурообразования композитов, заключающиеся в изменении геометрической формы и размеров структурных элементов, а также характера взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей в зависимости от модификации слоистого силиката. Показано, что органофицированные глины способствуют формированию менее рыхлой структуры ПКМ, где частицы монтмориллонита диспергированы в объеме полимера, тогда как у ПКМ с немодифицированным ММТ наблюдается их агломерация.

Ключевые слова: монтмориллонит, монамет, органоглина, органофициация, полимерный композиционный материал, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, слоистые силикаты.

Chapter 11. INVESTIGATION OF POLYMER-SILICATE COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND ORGANOMODIFIED MONTMORILLONITE

A.A. Okhlopkova, S.N. Danilova, A.V. Okoneshnikova

*North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov
Yakutsk. Russia*

A.N. Ivanov

*V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Yakutsk. Russia*

Abstract. *This chapter presents the results of studies of the physical and mechanical properties and tribotechnical characteristics of polymer composite materials (PCM) based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and organomodified montmorillonite (oMMT) of different grades (1H1, 1O1/1O2, 1P3). The filler was injected into the polymer matrix at a concentration of 0,5, 1, 2 and 5 wt. %. It was found that the introduction of 0,5 and 1 wt. % oMMT in ultrahigh molecular weight polyethylene leads to an increase in tensile strength by 20–26 % and elastic modulus by 24 % relative to the unfilled polymer. It is shown that the rate of mass wear of a material filled with 1P3 grade oMMT decreases by 6 times compared to the initial UHMWPE under dry friction conditions. The features of the structure formation of composites, consisting in a change in the geometric shape and size of structural elements, as well as the nature of the interaction of the filler with the polymer matrix, depending on the modification of the layered silicate, are established. It is shown that organomodified clays contribute to the formation of a less friable structure of PCM, where montmorillonite particles are dispersed in the polymer volume, whereas in PCM with unmodified MMT, their agglomeration is observed.*

Keywords: *montmorillonite, monamete, organogлина, organomodification, polymer composite material, ultrahigh molecular weight polyethylene, layered silicates.*

Вопросы создания высокопрочных и износостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) относятся к перспективной и интенсивно развивающейся области современного материаловедения, что обусловлено необходимостью замены традиционных дорогостоящих материалов [1]. Одной из перспективных полимерных матриц для изготовления высокопрочных технических изделий является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ как конструкционной полимер обладает относительно высокой прочностью, химической инертностью, смазывающей способностью, ударопрочностью и стойкостью к истиранию [2]. Однако, несмотря на уникальные свойства, СВМПЭ характеризуется низкими значениями твердости, модуля Юнга и ползучестью под нагрузкой. Для повышения всего комплекса эксплуатационных свойств СВМПЭ вводят различные волокнистые (стеклянные, базальтовые, углеродные, арамидные и т.д.) и дисперсные (диоксид кремния, кварц, древесная мука, оксиды металлов, металлические порошки и т.д.) наполнители микро- и нанометровых размеров [3, 4]. Используя самые разнообразные вещества и материалы в

качестве наполнителей, можно направленно менять эксплуатационные характеристики материала. Применение слоистых силикатов в качестве наполнителей СВМПЭ приводит к существенному повышению модуля упругости Юнга, прочности, эластичности, твердости и барьерных свойств ПКМ даже при малой степени наполнения [5]. Одним из наиболее часто используемых слоистых силикатов является монтмориллонит (ММТ), получаемый из бентонитовых глин [6]. Полимер-неорганические композитные материалы с наполнителями на основе минералов со слоистой структурой содержат армирующие элементы в виде пластин толщиной около 1 нм с различным соотношением длины к размеру поперечного сечения [7, 8]. Однако слоистые силикаты представляют собой агломераты, состоящие из анизотропных наноразмерных силикатных пластин. Известно, что только эксфолиация этих пластин в полимере является необходимым условием для заметного повышения физико-механических, барьерных и других характеристик композиционных материалов по сравнению со свойствами исходного полимера [9]. Первым этапом на пути к эксфолиации силикатных пластин является стадия органомодификации – обработка низкомолекулярными веществами, способными химически адсорбироваться на поверхности наноглин, придавая им гидрофобные характеристики. В случае ММТ это преобразование может быть достигнуто путем замены обменного иона (Na^+), присутствующего в межслоевом пространстве глины ММТ, органическими катионами. Эффективными модификаторами поверхности ММТ являются катионные поверхностно-активные вещества, родственные иону NH_4^+ . Чаще всего используют четвертичные аммониевые соли (ЧАС) [10]. Однако органомодифицированные слоистые силикаты начинают разлагаться при температуре выше 200°C , следовательно, структура ПАВ постепенно разрушается даже до пиролиза [11]. Поэтому наряду с модифицированием ЧАС, дополнительно глины обрабатывают термостабилизаторами. Одним из перспективных термостабилизаторов и антипиренов является олигомер на основе резорцинолдифосфата (РДФ) [12].

В данной работе исследовано влияние органомодифицированного монтмориллонита на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена. В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай), а в качестве наполнителя выступают ММТ марок Монамет (ЗАО «Метаклэй», Россия) [13]:

1Н1 – гидрофильная глина, состоящая из очищенного природного Na^+ ММТ.

1О1/1О2 – смесь модифицированного ММТ: 1О1 – обработан ЧАС с формулой $[\text{R}_1\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$, где R_1 – жирный алифатический радикал с количеством атомов углерода преимущественно 16–18; 1О2 – ЧАС с формулой $[\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}^-$, где R_1 и R_2 – жирные алифатические радикалы с количеством атомов углерода преимущественно 14–16.

1Р3 – модифицирован ЧАС как у 1О1/1О2 и дополнительно обработан резорцинолдифосфатом.

Были проведены структурные исследования наполнителей методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рис. 11.1 представлены ИК-спектры наполнителей, в которых видны основные пики органоглин, принадлежащих валентным и деформационным колебаниям связей кремния

с кислородом, водорода с кислородом, углерода с кислородом и водородом [14]. Широкая полоса поглощения в области $840\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ относится к асимметричным валентным колебаниям Si–O–Si мостиковых связей и симметричным колебаниям концевых связей Si–O в силикатном каркасе. Полоса в интервале поглощения $500\text{--}840\text{ см}^{-1}$ относится к симметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si колец кремнекислородного тетраэдра. В ИК-спектре ММТ 1Н1 зафиксирован пик при 1640 см^{-1} , который вызван наличием окклюзированной воды. Широкий пик в ИК-спектре при $3000\text{--}3726\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии гидроксильных-групп, связанных с валентными колебаниями связи O–H.

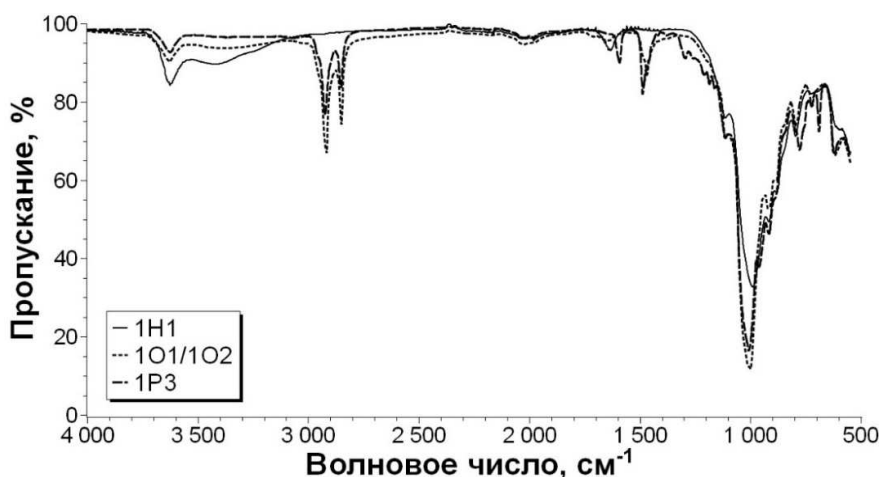


Рис. 11.1. ИК-спектры ММТ

На ИК-спектрах наполнителя ММТ 1О1/1О2 наблюдается отсутствие полос поглощения, относящихся к колебаниям молекул воды по сравнению с ИК-спектрами ММТ 1Н1. Обнаружено появление пика при 1592 см^{-1} , который относится к валентным колебаниям связи C–N, входящего в ЧАС. В интервале $2850\text{--}2952\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы два пика, относящихся к валентным и деформационным колебаниям —CH_2 связи (органомодификатор). Расшифровка ИК-спектров органоглины 1Р3 показала идентичность с ИК-спектром оММТ 1О1/1О2, за исключением нового пика при 1480 см^{-1} , который относится к скелетным колебаниям ароматического кольца термостабилизатора РДФ [15].

На рис. 11.2 представлены рентгенограммы кристаллической структуры ММТ. Видно, что при модификации ММТ пик при угле 9° у наполнителя 1Н1 (без модификации ММТ) смещается в сторону меньших углов, так у наполнителей 1О1/1О2 и 1Р3 – лежит при угле $5\text{--}6^\circ$. Это свидетельствует об интеркаляции ПАВ между силикатными пластинами глин, в результате чего увеличивается межплоскостное расстояние d_{001} [16]. Кроме того, зафиксированные пики при 19° и 27° относятся к кварцу в глинах [17].

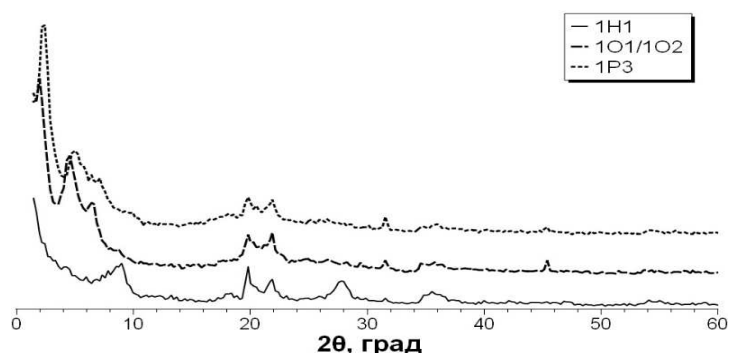


Рис. 11.2. Дифракционные картины ММТ

Физико-механические характеристики полимерных композитов являются основными показателями поведения материала при его деформации и разрушении при приложении внешних сил, которые зависят от их структуры, концентрации наполнителя, формирования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем. Известно [5], что слоистые силикаты являются перспективными фрикционными наполнителями, способствующими повышению износостойкости ПКМ даже при малом содержании. Для оценки перспективности наполнения СВМПЭ ММТ разных марок на свойства ПКМ были проведены исследования физико-механических и триботехнических параметров, результаты которых представлены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Физико-механические характеристики исследованных ПКМ

Параметр		ϵ_{pp} , %	σ_{pm} , МПа	E_p , МПа	f	I_h , мг/ч	
Матрица	ММТ	мас.%	311±18	34±2	588±25	0,38±0,01	0,12±0,01
СВМПЭ	1Н1	0,5	342±4	41±1	727±26	0,31±0,01	0,14±0,01
		1	308±2	38±2	729±33	0,38±0,03	0,06±0,01
		2	307±4	37±1	755±18	0,38±0,02	0,14±0,01
		5	291±5	36±1	748±22	0,38±0,02	0,22±0,02
	1О1/1О2	0,5	320±4	41±1	653±48	0,37±0,01	0,08±0,01
		1	330±2	40±1	636±46	0,40±0,03	0,10±0,01
		2	278±3	34±1	621±28	0,42±0,02	0,10±0,02
		5	7±1	18±1	632±39	0,39±0,02	0,14±0,02
	1Р3	0,5	344±8	43±1	730±29	0,40±0,01	0,04±0,01
		1	324±6	40±1	749±43	0,39±0,03	0,05±0,02
		2	276±7	37±1	731±29	0,39±0,02	0,02±0,02
		5	159±4	26±1	663±32	0,43±0,02	0,07±0,02

Примечание. ϵ_{pp} , % – относительное удлинение при разрыве; σ_{pm} , МПа – предел прочности при растяжении; E , МПа – модуль упругости; f – коэффициент трения; I_h , мг/ч – скорость массового изнашивания.

Из таблицы 11.1 видно, что ПКМ с 0,5 масс. % содержанием 1Н1 характеризуется повышенным значением предела прочности при растяжении на 20% по сравнению с исходным СВМПЭ. Дальнейшее увеличение содержания 1Н1 в СВМПЭ приводит к постепенному снижению деформационно-прочностных характеристик ПКМ. Установлено, что модуль упругости ПКМ повышается в среднем на 23–26% во всем концентрационном интервале. В случае введения в полимерную матрицу ММТ 1О1/1О2 наблюдается увеличение предела прочности при растяжении на 18%. Относительное удлинение при разрыве с данным наполнителем до 1 масс. % содержания остается на уровне исходной полимерной матрицы, но при повышении концентрации резко падает. При использовании ММТ марки 1Р3 в качестве наполнителя наблюдается повышение предела прочности при растяжении на 26% и модуля упругости на 27% по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

Анализ результатов триботехнических исследований показал, что композит, содержащий ММТ 1Н1, характеризуется снижением коэффициента трения на 18% и скорости массового изнашивания в 2 раза. При дальнейшем увеличении концентрации данного наполнителя наблюдается повышение скорости изнашивания, а коэффициент трения принимает исходные значения как у СВМПЭ. Это объясняется тем, что при превышении оптимального порога наполнения происходит агломерация частиц ММТ, что уменьшает эффективную площадь межфазного взаимодействия. Установлено, что введение в полимерную матрицу 0,5 масс. % ММТ 1О1/1О2 приводит к уменьшению скорости массового изнашивания в 1,5 раза по сравнению с исходным СВМПЭ, что объясняется формированием на поверхности трения оптимальной износостойкой структуры. Увеличение содержания наполнителя в системе вносит нежелательные факторы, например, увеличение концентрации ПАВ, которое нарушает химический состав поверхностного слоя. В результате этого оптимальная структура поверхностного слоя, обеспечивающего наименьший износ, претерпевает изменения. У композитов, содержащих 2 масс. % ММТ 1Р3, скорость массового изнашивания снижается в 6 раз, что объясняется интенсификацией участия эксфолированных слоистых пластин в формировании вторичных структур, при этом облегчаются процессы скольжения нанокompозита при трении.

Зарегистрированные результаты физико-механических и триботехнических исследований можно объяснить эффектом усиления полимерной матрицы за счет взаимодействия с модифицированной поверхностью органоглины. В обзоре Г.В. Козлова [18] установлен факт формирования хорошей межфазной адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, названный эффектом наноадгезии, что сопровождается повышением модуля упругости композитов при одновременном повышении эластичности. Автор отмечает, что определение уровня адгезии в полимерных композитах экспериментальными методами сопровождается некоторыми сложностями, вследствие разного рода неучтенных эффектов в реальных композитах. А поскольку межфазные явления влияют практически на все свойства полимерных композитов, наиболее удобным способом определения уровня межфазной адгезии в объемных композитах является оценка этого фактора по макроскопическим свойствам композитов. Поскольку композиты,

содержащие до 1 масс. % оММТ, характеризуются повышением всего комплекса деформационно-прочностных свойств, то эти данные являются доказательством усиления СВМПЭ, наполненного модифицированной органоглиной, вследствие межфазного взаимодействия между компонентами ПКМ.

Увеличение взаимодействия между полимерной матрицей и органоглиной также можно оценить результатами исследований надмолекулярной структуры ПКМ на сканирующем электронном микроскопе при сравнении образцов, наполненных немодифицированной и органоимодифицированной глиной (рис. 11.3). Видно, что надмолекулярная структура композитов характеризуется формированием сферолитной структуры.

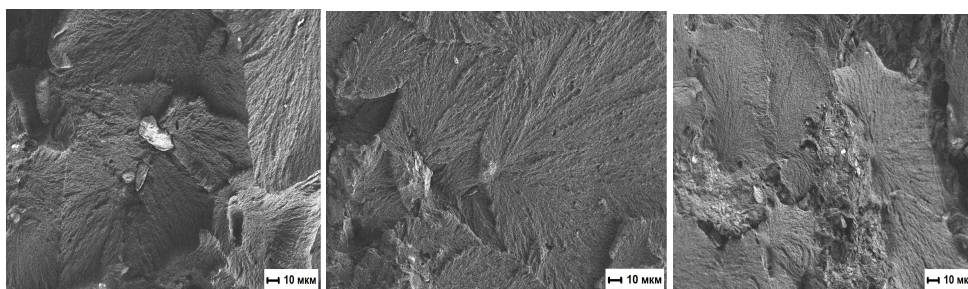


Рис. 11.3. Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ, содержащего 0,5 масс. % ММТ: а) – 1Н1; б) – 1О1/1О2; в) – 1Р3

Как показано на рисунке 11.3, ПКМ, содержащий немодифицированную глину, отличается наличием больших агломератов и дефектов, и неоднородным заполнением глины («структурной фрагментацией» системы в целом). Кроме того, при введении в полимер немодифицированной глины создается композиционная система, в которой присутствуют межслоевые нанопространства (рис. 11.3а). В случае ПКМ, наполненных органоглиной, наличие агломератов из наполнителя не наблюдается, что свидетельствует об диспергировании частиц ММТ за счет процессов интеркаляции (рис. 11.2) и усилением межфазного взаимодействия, тем самым достигается диспергирование наночастиц ММТ.

Таким образом, введение в СВМПЭ ММТ разных марок приводит к повышению предела прочности при растяжении на 18–26 % и модуля упругости – на 23–27 % относительно исходного СВМПЭ. Триботехническими исследованиями показано, что в случае наполнения СВМПЭ ММТ1Р3 происходит повышение относительной износостойкости в 6 раз по сравнению с исходным СВМПЭ. Показано, что органоимодификация ММТ способствует диспергированию частиц в объеме полимера, даже до отдельных слоистых пластин, тем самым достигается равномерное распределение нанопластин ММТ. Установлено, что эффективными модификаторами СВМПЭ для обеспечения необходимого комплекса свойств являются органоимодифицированные частицы монтмориллонита разных марок.

Список источников

1. Kurdi A., Chang L. Recent advances in high performance polymers-tribological aspects // *Lubricants*. 2018. Vol. 7, № 1. P. 2.

2. Kurtz S. M. UHMWPE biomaterials handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices. Academic Press, 2009. 568 p.
3. Šupová M., Martynková G. S., Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review // *Science of advanced materials*. 2011. Vol. 3, № 1. P. 1–25.
4. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications / D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes, E. Linul // *Polymers*. 2019. Vol. 11, № 10. P. 1667.
5. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов / С.А. Слепцова, Ю.В. Кириллина, Н.Н. Лазарева, М.М. Макаров // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2015. № 6 (50). С. 95–104.
6. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ / С.Н. Чвалун, Л.А. Новокшонова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов // *Российский химический журнал*. 2008. Т. 52, № 5. С. 52–57.
7. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites / D.M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon [et al.] // *Polymer*. 2002. Vol. 43. № 3. P. 813–822.
8. Tyan H.L., Wu C.Y., Wei K.H. Effect of montmorillonite on thermal and moisture absorption properties of polyimide of different chemical structures // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81, № 7. P. 1742–1747.
9. Weng C.J., Chang C.H., Yeh J.M. Polymer nanocomposites in corrosion control // *Polymer nanocomposites in corrosion control // Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. Woodhead Publishing, 2012. P. 330–356.
10. Mohan T.P., Kanny K. Study of catalytic effect of nanolayered montmorillonite organoclays in epoxy polymer // *ISRN Nanotechnology*. 2011. Vol. 2011. 7 p.
11. Uddin F. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. Vol. 39, № 12. P. 2804–2814.
12. Бахов Ф. Н. Получение органофицированного монтмориллонита с повышенной термической стабильностью // *Вестник евразийской науки*. 2013. № 3 (16). С. 9.
13. Пат. 2519174 Российской Федерации, МПКС01В 33/44. Способ получения органофицированного монтмориллонита с повышенной термической стабильностью (варианты) / Штепа С.В., Бахов Ф.Н., Черкина У.Ю.; заявитель и патентообладатель ЗАО "МЕТАКЛЭЙ" (RU). № 2013115195/05; заявл. 05.04.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 16. 16 с.: ил.
14. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Ленинград: Наука, 1968. 347 с.
15. Nandiyanto A.B.D., Oktiani R., Ragadhita R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material // *Indonesian Journal of Science and Technology*. 2019. Vol. 4, № 1. P. 97–118.
16. Maghemite intercalated montmorillonite as new nanofillers for photopolymers / B. Tablasi, C. Delaite, J. Brendle, C. Croutxe-Barghorn // *Nanomaterials*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 413–427.
17. Polyaniline and mineral clay-based conductive composites / S.O. Vilela, M.A. Soto-Oviedo, A.P.F. Albers, R. Faez // *Materials Research*. 2007. Vol. 10. P. 297–300.
18. Структура и свойства, дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, А.И. Буря, З.Х. Афашагова // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185, № 1. С. 35–62.

Глава 12. ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ И УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, Н.Н. Лазарева, А.А. Охлопкова

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Якутск. Россия*

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022/237-243>

Аннотация. В данной главе приведены результаты исследования влияния углеродных волокон совместно с механоактивированными бентонитом и цеолитом на свойства и структуру политетрафторэтилена (ПТФЭ). Выявлено, что введение углеродных волокон совместно с алюмосиликатами в ПТФЭ приводит к повышению прочности при сжатии до 70 % и условного предела текучести при растяжении до 45 % по сравнению с полимерной матрицей. Исследование триботехнических характеристик показало повышение износостойкости до 790 раз у композитов с углеродными волокнами и цеолитом, для композитов с бентонитом до 741 раз относительно исходного ПТФЭ. Таким образом, показано, что использование комбинированных наполнителей в качестве модификаторов ПТФЭ приводит к формированию композитов с высокими служебными характеристиками для эксплуатации в узлах трения в качестве уплотнений, подшипников скольжения, муфт, направляющих лент, втулок и манжет.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, углеродные волокна, бентонит, цеолит, полимерные композиционные материалы, износостойкость, коэффициент трения.

Chapter 12. TRIBOTECHNICAL MATERIALS BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE WITH LAYERED SILICATES AND CARBON FIBERS

A.P. Vasilev, T.S. Struchkova, N.N. Lazareva, A.A. Okhlopkova

*North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov
Yakutsk. Russia*

Abstract. This chapter presents the results of a study of the effect of carbon fibers together with mechanically activated bentonite and zeolite on the properties and structure of polytetrafluoroethylene (PTFE). It was revealed that the introduction of carbon fibers together with aluminosilicates in PTFE leads to an increase in compressive strength up to 70% and the conditional yield strength at tension up to 45% compared with the polymer matrix. The study of tribotechnical characteristics showed an increase in wear resistance up to 790 times for composites with carbon fibers and zeolite, for composites with bentonite up to 741 times relative to the initial PTFE. Thus, it is shown that the use of combined fillers as PTFE modifiers leads to the formation of composites with

high performance characteristics for use in friction units as seals, sliding bearings, couplings, guide belts, bushings and cuffs.

Keywords: *polytetrafluoroethylene, carbon fibers, bentonite, zeolite, polymer composite materials, wear resistance, coefficient of friction.*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) относятся к наиболее востребованным материалам для использования в узлах трения. Отличительными особенностями ПТФЭ являются самосмазывающиеся свойства, высокая стойкость к агрессивным средам и работоспособность в широком интервале рабочих температур [1]. В настоящее время известно всего несколько полимеров, сопоставимых по температурным характеристикам с ПТФЭ. Несмотря на великолепные антифрикционные и термостабильность, ПТФЭ характеризуется недостатками: низкая износостойкость и хладотекучесть (крип) даже при небольших нагрузках. Кроме того, одно из преимуществ ПТФЭ – химическая инертность, приводит к низкой адгезии к наполнителям любой природы. В связи с этим разработка ПКМ на основе ПТФЭ с высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками является актуальной задачей материаловедения [2].

Известно, что слоистые силикаты монотипны по размерам. Благодаря слоистой структуре глинистых минералов возможна интеркаляция полимерных цепей в межслоевые пространства и создание нанокомпозитов [3]. Волокнистые наполнители придают композитам на основе ПТФЭ высокие несущую способность, прочность, жесткость при сохранении химической стойкости [4–6]. Среди волокнистых материалов наиболее широко используются углеродные волокна (УВ), характеризующиеся высокой прочностью и модулем упругости. Кроме того, волокна обладают высокой термостойкостью и химической инертностью. Применение измельченных (коротких) углеродных волокон в качестве наполнителя полимеров, в частности для ПТФЭ, имеет ряд преимуществ по сравнению с дисперсными частицами и другими типами волокон, так как УВ обладают повышенной износостойкостью и минимальным воздействием на контртело. Волокна улучшают трибологические характеристики полимеров за счет увеличения несущей способности, предотвращения образования подповерхностных трещин и увеличения термической стабильности полимера.

В последнее десятилетие широко изучаются полимерные композиционные материалы с комбинированными наполнителями, с сочетанием разнородных по химическому составу, форме и размеру частиц. Такие композиты, включают сочетание двух или более различных наполнителей в полимерной матрице [7–9]. Установлено, что именно за счет сочетания разных по природе и форме частиц происходит положительное влияние на механические и функциональные свойства ПКМ. При этом эффективность этого влияния зависит исключительно от уровня их дисперсности в матрице, поскольку агломерация любого или обоих наполнителей существенно снижает или оказывает более отрицательное воздействие на получаемый композит. Таким образом, создание многокомпонентных композитов с улучшенным комплексом свойств с получением хорошей дисперсии частиц в полимерной матрице является наиболее актуальной задачей современного материаловедения.

Обсуждение результатов. Определяющим фактором при трении ПКМ на основе ПТФЭ с углеродными волокнами при малой степени наполнения (до 10 масс. % УВ) становится истирание полимера между отдельными волокнами на поверхности трения [7–8]. С целью улучшения износостойкости ПТФЭ+УВ в работе [7] вводили комбинированные наполнители, включающие углеродные волокна с природными слоистыми силикатами (каолин, вермикулит). При трении многокомпонентных ПКМ происходит многоуровневое модифицирующее действие комбинированного наполнителя при трении, что существенно повысило износостойкость материала. В [8, 9] нами были исследованы ПКМ на основе политетрафторэтилена с углеродным волокном и природными минералами разных типов. В качестве наполнителей использовали углеродный наполнитель в виде измельченных углеродных волокон (далее УВ) марки «Белум» с диаметром 4,5–10,0 мкм и длиной 50–500 мкм (Белоруссия) и природные минералы: бентонит (Б) и цеолит (Ц) – месторождения Республики Саха (Якутия), Россия. Образцы для исследования изготавливали по технологии холодного прессования порошкообразного политетрафторэтилена, смешанного с наполнителями, и последующего спекания при температуре 375 ± 5 °С. Природные наполнители перед введением в полимер подвергали механической активации при 80 G в течение 2 мин в планетарной мельнице.

На рис. 12.1 приведены результаты исследования прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, прочности условного предела текучести при растяжении и напряжения сжатия при деформации 10% ПТФЭ и ПКМ с комбинированными наполнителями.

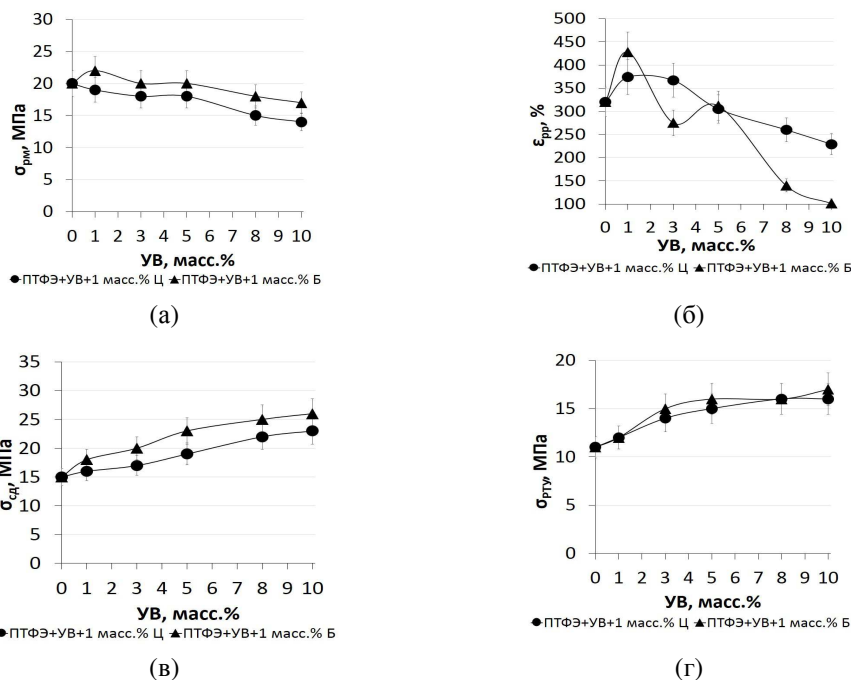


Рис. 12.1. Физико-механические свойства ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания и состава наполнителей: а) σ_{pm} – прочность при растяжении; б) ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве; в) σ_{sd} – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации 10%; г) $\sigma_{pту}$ – условный предел текучести при растяжении

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств при введении комбинированных наполнителей в количестве 1–5 масс. % УВ и 1 масс. % Ц и Б приводит к сохранению прочности при растяжении ПКМ на уровне исходного полимера. Однако значение относительного удлинения при разрыве ПКМ снижается с увеличением содержания волокон. Снижение относительного удлинения при разрыве ПКМ с увеличением содержания волокнистого наполнителя указывает на образование дефектных областей в полимерной матрице, снижающих способность к пластической деформации [10]. Из рис. 12.1в, г видно, что значение напряжения при сжатии и условном пределе текучести при растяжении ПКМ повышается с увеличением содержания УВ. Видно, что прочность при сжатии ПКМ повысилась до 70 %, а условный предел текучести повысился до 45 % по сравнению с исходным ПТФЭ. Физико-механические свойства кристаллизующихся полимеров связаны со структурой материала, в случае полимеров, наполненных волокнами, также важную роль играет межфазное взаимодействие на границе раздела фаз «полимер–волокно». Модифицированное углеродное волокно марки «Белум» имеет хорошую адгезию к ПТФЭ [4], что объясняет армирующий эффект данных волокон и увеличение показателей при сжатии и предела текучести при растяжении.

На рис. 12.2 представлены результаты исследования интенсивности изнашивания и коэффициента трения ПКМ с комбинированными наполнителями в зависимости от содержания углеродных волокон. В приведенной работе интенсивность изнашивания исходного ПТФЭ составляет $k = 4,82 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ и коэффициент трения 0,22 при заданных условиях испытания.

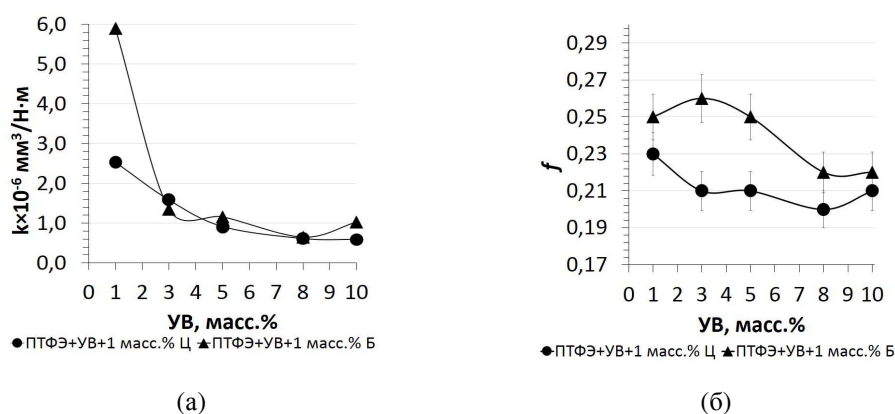


Рис. 12.2. Зависимость интенсивности изнашивания (а) и коэффициента трения (б) ПТФЭ и ПКМ от содержания и состава наполнителей

Как видно из рис. 12.2а, при введении комбинированных наполнителей в ПТФЭ существенно повысилась износостойкость по сравнению с исходным полимером (10^{-4} против 10^{-6}), что на 2 порядка выше. В зависимости от состава механоактивированных природных минералов значение интенсивности изнашивания ПКМ несколько отличается. Показатель коэффициента трения композитов во всем концентрационном интервале наполнения остается на уровне материа-

лов антифрикционного назначения ($f < 0,3$) [11]. Тем не менее, присутствуют некоторые различия в коэффициенте трения при содержании 1–5 масс. % УВ. Очевидно, что различие значений коэффициента трения ПКМ обусловлено природой минеральных наполнителей и их влиянием при малой степени наполнения волокнами (1–5 масс. % УВ).

Композиты – ПТФЭ+УВ+цеолит: интенсивность изнашивания ПКМ зависит от содержания УВ. С увеличением содержания волокон от 1 до 10 масс. % износостойкость композитов повысилась от $2,53 \times 10^{-6}$ до $0,61 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м. При сравнении результатов с исходным ПТФЭ показано повышение износостойкости в 190–790 раз у композитов ПТФЭ/УВ/Ц. Коэффициент трения между композитами находится в относительно узком диапазоне значений 0,19–0,23 независимо от содержания УВ и сопоставим с результатом исходного ПТФЭ.

Композиты – ПТФЭ+УВ+бентонит: интенсивность изнашивания ПКМ зависит от содержания УВ. С увеличением содержания волокон от 1 до 8 масс. % износостойкость композитов повысилась от $5,89 \times 10^{-6}$ до $0,65 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м. Дальнейшее увеличение содержания УВ до 10 масс. % несколько увеличивает интенсивность изнашивания ПКМ. При сравнении результатов с исходным ПТФЭ показано повышение износостойкости в 81–741 раз у композитов ПТФЭ/УВ/Б. Некоторое повышение значения коэффициента трения наблюдается в композитах с содержанием 1–5 масс. % УВ. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя от 5 до 10 масс. % УВ значение коэффициента трения ПКМ остается на уровне исходного ПТФЭ.

На рис. 12.3 представлены результаты исследования поверхности трения исходного ПТФЭ методом сканирующей электронной микроскопии.

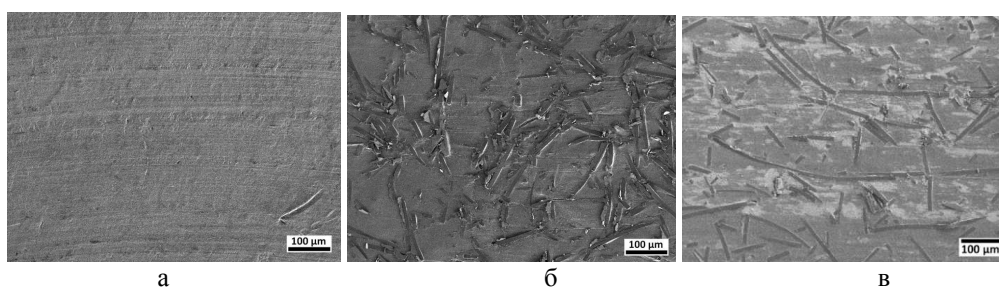


Рис. 12.3. Структура поверхности трения: а) исходный ПТФЭ; б) ПТФЭ+8 масс. % УВ+1 масс. % Ц; в) ПТФЭ+8 масс. % УВ+1 масс. % Б

Как видно из рис. 12.3, поверхность трения исходного ПТФЭ характеризуется относительно гладкой поверхностью, что обусловлено ленточной структурой полимера. УВ локализованы на поверхности трения ПКМ и ориентированы хаотично. Кроме того, на поверхности трения ПКМ между и вдоль волокон зарегистрированы структурные образования, которые идентифицированы как вторичные структуры. Методом ИК-спектроскопии на поверхностях трения ПКМ были выявлены новые пики в области ~ 1432 см⁻¹, ~ 1655 см⁻¹ и 3200–3600 см⁻¹. В работе [3] у композитов на основе ПТФЭ со слоистыми силикатами обнаруженные пики в области ~ 1432 см⁻¹ и ~ 1655 см⁻¹ отнесены к солям перфториро-

ванных карбоновых кислот $M_2(R_f-COO^-)$, образующих металлохелаты, а широкий пик в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$ отнесен к ассоциированным гидроксильным группам $-OH$. Подобные трибохимические процессы, протекающие при трении композитов на основе ПТФЭ, свидетельствуют об образовании вторичных структур, а также прочной пленки переноса на металлическом контртеле, что объясняет улучшение износостойкости материала. Таким образом, локализованные на поверхности трения волокна и вторичные структуры защищают поверхностный слой материала от разрушения, что объясняет значительное улучшение износостойкости ПКМ по сравнению с полимерной матрицей.

С целью выяснения эффективности используемых комбинированных наполнителей проведено сравнение (рис. 12.4) триботехнических характеристик разработанных ПКМ с композициями состава ПТФЭ + УВ.

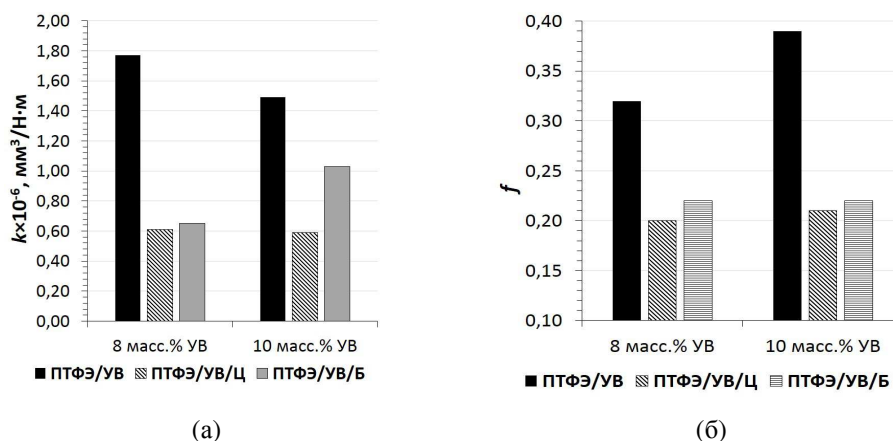


Рис. 12.4. Сравнение интенсивности изнашивания ПКМ в зависимости от состава и содержания наполнителей

Из рис. 12.4 видно, что износостойкость композитов и коэффициент трения ПКМ с комбинированными наполнителями лучше по сравнению с композитами, содержащими только волокна. Как видно из рис. 12.4а, износостойкость композитов состава ПТФЭ/10УВ/Ц в 2,5 раза, состава ПТФЭ/10УВ/Б в 1,4 раз выше по сравнению с композитами, содержащими только УВ. Коэффициент трения ПКМ с комбинированными наполнителями ниже на 75 %, относительно композитов, содержащих только волокна, независимо от содержания природных наполнителей. Таким образом, композиты с содержанием механоактивированных природных наполнителей повышают износостойкость при сохранении низкого значения коэффициента трения ПКМ по сравнению с исходным ПТФЭ.

Выводы

В результате проведенных исследований показана эффективность использования углеродных волокон в сочетании с механоактивированными природными наполнителями в качестве модификаторов ПТФЭ. Введение комбинированных наполнителей в ПТФЭ позволяет получать материалы с гораздо более высокими механическими и триботехническими характеристиками. Разработанные мате-

риалы могут быть рекомендованы для применения в узлах трения в качестве уплотнений, подшипников скольжения, муфт, направляющих лент, втулок и манжет.

Финансирование работы

Синтез и физико-химические исследования керамических материалов выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-00304. Исследования с применением источников синхротронного излучения и аналитическая обработка соответствующих экспериментальных данных выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, тема № 00657-2020-0006.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНУВО РФ НИР № FSRG–2020–0017.

Список источников

1. Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. Ленинград: Химия, 1987. 168 с.
2. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.П. Алхимов [и др.]. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
3. Sleptsova S. A. et al. The influence of metal cations of mechanoactivated bentonite on tribochemical processes in PTFE // Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39, № 6. P. 469–475.
4. Influence of the Type of Carbon Fiber Filler on the Physical–Mechanical and Tribological Properties of PTFE Composites / P.N. Grakovich, V.A. Shelestova, V.J. Shumskaja [et al.] // Journal of Friction and Wear. 2019. Vol. 40, № 1. P. 11–16.
5. Bijwe J., Neje S., Indumathi J. Friction and wear performance evaluation of carbon fibre reinforced PTFE composite // Journal of reinforced plastics and composites. 2002. Vol. 21, № 13. P. 1221–1240.
6. Shi Y., Feng X., Wang H. Tribological properties of PTFE composites filled with surface-treated carbon fiber // Journal of materials science. 2007. Vol. 42, № 20. P. 8465–8469.
7. Vasilev, A. P. Mechanical and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Composites with Carbon Fiber and Layered Silicate Fillers / A.P. Vasilev, T.S. Struchkova, L.A. Nikiforov [et al.] // Molecules. 2019. Vol. 24, № 2. P. 224.
8. Mechanical and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Composites Modified by Carbon Fibers and Zeolite / T.S. Struchkova [et al.] // Lubricants. 2021. № 1 (10). С. 4.
9. Study of the Influence of Carbon Fibers and Bentonite on the Tribological Properties of PTFE / A.A. Okhlopkova [et al.] // Journal of Friction and Wear. 2020. № 6 (41). С. 571–577.
10. Mechanical Behavior and Morphological Study of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composites under Static and Cyclic Loading Condition / K. Mazur [et al.] // Materials. 2021. № 7 (14). С. 1712. DOI: 10.3390/ma14071712
11. Мышкин Н.К., Петроковец М.И., Ковалев А.В. Трибология полимеров: адгезия, трение, изнашивание и фрикционный перенос // Трение и износ. 2006. Т. 27, № 4. С. 429–443.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная коллективная монография подготовлена при поддержке Научного совета РАН по керамическим материалам и посвящена современным достижениям в области разработки физико-химических основ создания функциональных керамических и композиционных материалов.

Научный совет РАН по керамическим материалам создан в 2010 г., является научно-консультативным органом РАН, который работает на общественных началах при Отделении химии и наук о материалах РАН и обладает довольно существенным функционалом, от проведения анализа состояния и тенденций развития отечественной и мировой науки в области керамических материалов, подготовки рекомендаций для РАН и заинтересованных органов государственной власти до составления координационных планов и научных программ, а также координации деятельности научно-исследовательских организаций, промышленных предприятий и Российского керамического общества. Совет включает секции оксидной керамики, бескислородной керамики, покрытий, композиционной керамики, прозрачных керамических материалов, стеклообразных материалов и Дальневосточную секцию.

Дальневосточная секция Научного совета РАН, объединяющая специалистов в области технологии современных керамических материалов, создана в 2020 г. В состав секции вошли ученые из числа научных институтов Дальневосточного отделения Российской академии наук (Института химии ДВО РАН, Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, Института геологии и природопользования ДВО РАН, Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН) и ключевых университетов Дальневосточного региона (Дальневосточного федерального университета, Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова).

Монография является фактически первым совместным научным трудом членов Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам. В монографии представлены работы и результаты научных исследований, включающие разнообразные авторские подходы химического синтеза в получении широкого спектра функциональных керамических и композитных материалов на основе оксидов, алюмосиликатов, силикатов, боридов и др., в том числе в составе с полимерными матрицами на основе полиэтилена и политетрафторэтилена. Уделено детальное внимание изучению физико-химических основ формирования состава и структуры материалов, морфологических особенностей, физико-механических характеристик и индивидуальных функциональных свойств. Высокое качество научных результатов продиктовано применением современных методов исследования материалов различного назначения: керамических полимерных, цементных композиционных материалов, магнитных материалов, материалов на основе редкоземельных элементов, покрытий и др.

Представленные разработки дальневосточных ученых свидетельствуют об активном развитии исследований в рассматриваемой области, при этом имеет

место активная интеграция с зарубежными коллегами и коллегами из других регионов России. Поэтому для повышения эффективности научных исследований Дальневосточной секции, представленной учеными Дальневосточного отделения РАН и ведущих вузов Дальневосточного региона России, принято решение расширить состав секции за счет привлечения ученых из Беларуси, Армении.

Коллектив авторов монографии надеется, что результаты исследований в области керамических и композитных материалов будут интересны и полезны специалистам соответствующего профиля, аспирантам, магистрантам и станут основой для развития дальнейших работ по рассмотренным вопросам.

Научное издание

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРАКТИЧЕСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Под научной редакцией В.И. Сергиенко,
академика РАН

Ответственные редакторы:

Е.К. Папынов, канд. хим. наук,
С.Б. Ярусова, канд. хим. наук, доцент
Дизайн обложки А.Е. Панасенко

**FUNCTIONAL CERAMIC AND COMPOSITE
MATERIALS OF PRACTICAL USE: SYNTHESIS,
PROPERTIES, APPLICATION**

Under the scientific editorship of

V.I. Sergienko, Academician of the Russian Academy of Sciences

Responsible editors:

E.K. Papynov, Candidate of Chemical Sciences,
S.B. Yarusova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Cover design by A.E. Panasenko

Редактор Л.Е. Стрикаускас
Компьютерная верстка М.А. Портновой

Подписано в печать 29.12.2022. Формат 70×100/16.
Усл.-печ. л. 17,66. Уч.-изд.л. 15,39. Тираж 500 экз. (I–50). Заказ 205

Издательство Владивостокского государственного университета
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41
Отпечатано в ресурсном информационно-методическом центре ВВГУ
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

ISBN 978-5-9736-0677-0



9 785973 606770