

ISSN 2949-1215



Российская Академия Наук
ТРУДЫ
Кольского научного центра РАН

4/2023(14)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук
ТРУДЫ

4/2023(14)

Научно-информационный журнал
Основан в 2010 году
Выходит 4 раза в год

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

Главный редактор
акад. РАН, д. г.-м. н. С.В. Кривовичев

Заместитель главного редактора
к. б. н. Е.А. Боровичев

Редакционный совет:
акад. РАН, д. б. н. Г.Г. Матишов,
чл.-корр. РАН д. б. н. В.К. Жиров,
чл.-корр. РАН д. т. н. А.И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,
д. э. н. Ф.Д. Ларичкин,
д. ф.-м. н. Е.Д. Терещенко,
к. т. н. А.С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,
д. т. н. А.В. Горохов,
д. х. н. С.Р. Деркач,
д. т. н. Б.В. Ефимов,
д. т. н. А.А. Козырев,
д. т. н. Н.В. Коровкин,
д. т. н. С.И. Кривошеев,
д. х. н. С.А. Кузнецов,
д. т. н. С.В. Лукичев,
д. т. н. В.А. Марлей,
д. т. н. М.В. Маслова,
д. т. н. А.В. Маслобоев,
д. т. н. В.А. Маслобоев,
д. т. н. О.В. Наговицын,
д. т. н. А.Г. Олейник,
д. т. н. В.В. Рыбин,
д. т. н. А.А. Фридман,
д. т. н. М.Г. Шишаев,
к. т. н. Т.Н. Васильева,
к. т. н. И.О. Датьев,
к. х. н. Д.П. Домонов,
к. т. н. О.Г. Журавлева,
к. т. н. А.И. Калашник,
к. т. н. А.С. Карпов,
к. т. н. В.В. Колобов,
к. т. н. Н.М. Кузнецов,
к. т. н. С.М. Маслобоева,
к. т. н. В.А. Минин,
к. т. н. Г.И. Митрофанова,
к. т. н. А.С. Опалев,
к. т. н. В.Н. Селиванов,
к. т. н. И.Э. Семенова,
к. т. н. А.М. Фёдоров

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской
академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН)

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-83502 от 30 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Технический редактор В.Ю. Жиганов
Редакторы Е.Н. Еремеева, Ю.Н. Еремеева
Подписано к печати 14.04.2023.
Дата выхода в свет 19.04.2023.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 26,85. Заказ № 29. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, редакции, издателя и типографии:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН)
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14
Тел.: 8 (81555) 7-53-50; 7-95-95, факс: 8 (81555) 7-64-25
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru

Ответственные редакторы номера:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,
д. х. н. С.А. Кузнецов

СОДЕРЖАНИЕ

Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Папынов Е. К.	Перспективные неорганические твердые электролиты с литий-ионной проводимостью.....	9
Лозанов В. В., Бакланова Н. И.	Влияние гексаборида кальция на фазообразование в системах диборид гафния — иридий и диборид тантала — иридий.....	15
Майоров Д. В., Веляев Ю. О.	Влияние технологических параметров солянокислотного разложения нефелина на фильтруемость кремнеземных остатков.....	21
Майоров Д. В., Копкова Е. К.	Влияние условий регидратации на структурно-поверхностные свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия.....	26
Маркова Н. П., Березина О. Я.	Синтез и фотоэлектрические свойства нанонитей индий-цинк оксида.....	32
Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н.	Технологические подходы к получению легированной магнием и иттрием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$	38
Медков М. А., Грищенко Д. Н.	Получение функциональных стеклокерамических материалов методом пиролиза органических растворов.....	44
Петров А. М., Тихомирова Е. Л., Корнейков Р. И., Аксенова С. В., Иваненко В. И.	Извлечение ионов Ag(I) и Sb(III) из водных сред фосфатотитановыми сорбентами.....	51
Полякова И. Г., Лушникова Е. О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н. Г.	Кристаллизация стекол в разрезе $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ натриево-бариево-боратной системы.....	56
Протасов А. С., Сенина М. О., Лемешев Д. О.	Влияние методов и условий соосаждения на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната для получения высокоплотной керамики.....	62
Рюмин М. А.	Термодинамическое исследование сложных оксидов самария со структурой пирохлора.....	68
Сафарян С. А., Беликов М. Л.	Улучшение фотокаталитических свойств материалов на основе диоксида титана методом кальцинирования.....	72
Сенина М. О., Мартюхова Д. А., Попова Н. А.	Высокотемпературные керамические волокна на основе диоксида циркония для теплозащиты летательных аппаратов.....	77

Сидоров Н. В., Пятышев А. Ю., Свербиль П. П., Скрабатун А. В., Палатников М. Н.	Исследование структурного совершенства монокристаллов и керамик ниобата и танталата лития разного состава и технологий по спектрам комбинационного рассеяния света первого и второго порядков.....	83
Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Пикулев В. Б.	Особенности люминесцентных дефектных центров в ниобийсодержащих монокристаллических и керамических материалах, полученных по разным технологиям.....	88
Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Компьютерное моделирование состояния дефектной структуры кристалла ниобата лития.....	95
Стеблевская Н. И., Белобелецкая М. В.	Зависимость состава и люминесцентных характеристик люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров.....	100
Титов Р. А., Кадетова А. В., Токко О. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Влияние концентрации катионов бора в кристаллах ниобата лития на тип и концентрацию точечных структурных дефектов катионной подрешетки.....	106
Тюрнина Н. Г., Лопатин С. И., Тюрнина З. Г., Шугуров С. М., Полякова И. Г., Свиридов С. И.	Синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$	113
Ульянова А. В., Сенина М. О.	Исследование влияния концентрации спекающей добавки на температуру и процесс фазообразования в алюмомагниево-шпинели.....	119
Федоров П. П.	Низкотемпературные фазовые равновесия в бинарных системах и получение функциональных материалов.....	125
Шарлаев А. С., Березина О. Я., Ларионов Д. Н., Праслов Н. А.	Катод аккумулятора на основе пентаоксида ванадия.....	129
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Синтез и свойства оксидов алюминия и иттрия для керамообразующих материалов.....	134
Баранцева С. Е., Климош Ю. А., Попов Р. Ю., Азаренко И. М., Курилович М. А.	Научные и технологические аспекты рационального использования магматических и осадочных пород для получения силикатных материалов.....	139
Бастрыгина С. В.	Влияние добавок термоактивированных глин на прочность и структурообразование цементного камня.....	145
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В.	Магнийфосфатные материалы из отхода Ковдорского ГОКа.....	151

Белогурова Т. П., Миханошина И. А.	Изучение порошков нанодисперсного диоксида кремния, полученных из побочных продуктов переработки рудного сырья, в качестве добавок в бетон.....	157
Богатырева Е. В., Генкин М. В., Евтушенко А. В., Комков А. А.	Низкотемпературная конверсия дигидратного гипса в полугидратный в воде.....	163
Калинкин А. М., Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г.	Применение механоактивации для получения геополлимерных материалов на основе золоотходов сжигания угля с добавками карбонатных минералов.....	168
Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинкин А. М.	Геополлимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина.....	175
Манакова Н. К., Суворова О. В.	Неорганические термопеносиликатные материалы на основе минерального и техногенного сырья Кольского полуострова.....	181
Мартиросян А. В., Гургенян Н. В., Григорян А. Е., Костандян М. Ф., Варданян Н. К., Татосян Г. В.	Разработка технологии получения композиционного теплоизоляционного пеноматериала на основе отходов алюмосиликатных горных пород с помощью СВЧ-нагрева.....	188
Мирошниченко И. К., Семёнова П. В., Прибыткова Е. В., Терентьев К. Ю.	Биохимические процессы в тканях гидробионтов как маркеры окислительного стресса при биомониторинге антропогенного воздействия на водные экосистемы.....	195
Таскин А. В., Черкасова Т. Г., Федюк Р. С., Петухов В. И., Федотов Д. Р., Кулаков Н. Д., Матвеев Е. А., Панарин И. И.	Строительные материалы и минеральные вяжущие вещества на основе гидратированных золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения.....	201
Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В.	Мелкозернистые фотокаталитические бетоны на основе титаносиликатных отходов.....	207
Фоменко Е. В., Акимочкина Г. В., Гареева А. С., Аншиц А. Г.	Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер РМ ₁₀ из энергетических зол от сжигания бурых углей и получение новых керамических материалов на их основе.....	213
Шайдуллин С. М., Козлов П. В., Ремизов М. Б.	Исследования коррозионной устойчивости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол.....	220
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Получение муллитокремнеземистых безобжиговых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина.....	226

4/2023(14)

Scientific journal
Published since 2010
Publication frequency — four times a year

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

Editor-in-Chief
S.V. Krivosheev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

Deputy Editor-in-Chief
E.A. Borovichev, PhD (Biology)

Editorial Council:
G.G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Biology),
V.K. Zhirov, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
F.D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
E.D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),
A.S. Karpov, PhD (Engineering) — Executive Secretary

Editorial Board:
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
A.V. Gorokhov, Dr. Sc. (Engineering),
S.R. Derkach, Dr. Sc. (Chemistry),
B.V. Efimov, Dr. Sc. (Engineering),
A.A. Kozirev, Dr. Sc. (Engineering),
N.V. Korovkin, Dr. Sc. (Engineering),
S.I. Krivosheev, Dr. Sc. (Engineering),
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry),
S.V. Lukichev, Dr. Sc. (Engineering),
V.A. Marlej, Dr. Sc. (Engineering),
M.V. Maslova, Dr. Sc. (Engineering),
A.V. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
V.A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
O.V. Nagovitsin, Dr. Sc. (Engineering),
A.G. Oleinik, Dr. Sc. (Engineering),
V.V. Ribin, Dr. Sc. (Engineering),
A.Ya. Fridman, Dr. Sc. (Engineering),
M.G. Shishaev, Dr. Sc. (Engineering),
T.N. Vasileva, PhD (Engineering),
I.O. Datjev, PhD (Engineering),
D.P. Domonov, PhD (Chemistry),
O.G. Zhuravleva, PhD (Engineering),
A.I. Kalashnik, PhD (Engineering),
A.S. Karpov, PhD (Engineering),
V.V. Kolobov, PhD (Engineering),
N.M. Kuznetsov, PhD (Engineering),
S.M. Masloboeva, PhD (Engineering),
V.A. Minin, PhD (Engineering),
G.I. Mitrofanova, PhD (Engineering),
A.S. Opalev, PhD (Engineering),
V.S. Selivanov, PhD (Engineering),
I.E. Semenova, PhD (Engineering),
A.M. Fedorov, PhD (Engineering)

Executive Editors:
A.I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry)

Founder — Federal State Budget Institution of Science
Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian
Academy of Sciences”

Mass Media Registration Certificate
ПИ No. ФС77-83502 issued by the Federal Service for Supervision
of Communications, Information Technology and Mass Media
on June, 30 2022

Scientific publication

Technical Editor V.Yu. Zhiganov
Editors E.N. Yeremeyeva, Yu.N. Yeremeyeva

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia
Tel.: 8 (81555) 7-93-80. Fax: 8 (81555) 7-64-25
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru

CONTENTS

Kunshina G. B., Bocharova I.V., Papynov E. K.	Promising inorganic solid electrolytes with lithium-ion conductivity.....	9
Lozanov V. V., Baklanova N. I.	The effect of calcium hexaboride on the phase formation in the hafnium diboride — iridium and tantalum diboride — iridium systems.....	15
Mayorov D. V., Velyaev Yu. O.	Influence of technological parameters of hydrochloric acid decomposition of nepheline on filterability of silica residues.....	21
Mayorov D. V., Kopkova E. K.	Effect of rehydration conditions on the structural and surface properties of reduced layered double hydroxides of magnesium and aluminum.....	26
Markova N. P., Berezina O. Ya.	Synthesis and photoelectric properties of indium-zinc oxide nanofibers.....	32
Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N.	Technological approaches to obtaining magnesium and yttrium-doped lithium niobate charge for growing LiNbO ₃ :Mg:Y single crystals.....	38
Medkov M. A., Grishchenko D. N.	Obtaining functional ceramic glass materials by the method of pyrolysis of organic solutions.....	44
Petrov A. M., Tikhomirova E. L., Korneikov R. I., Aksenova S. V., Ivanenko V. I.	Extraction of Ag(I) and Sb(III) ions from aqueous media with phosphate-titanium sorbents.....	51
Polyakova I. G., Lushnikova E. O., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G.	Crystallization of glasses in Na ₂ O·2B ₂ O ₃ — BaO·2B ₂ O ₃ section of the sodium-barium-borate system.....	56
Protasov A.S., Senina M. O., Lemeshev D. O.	Influence of methods and conditions of co-precipitation on the morphology and structure of yttrium-aluminium garnet powders for high-density ceramics.....	62
Ryumin M. A.	Thermodynamic investigation of complex samarium oxides with the pyrochlore structure.....	68
Safaryan S. A., Belikov M. L.	Improving the photocatalytic properties of titanium dioxide-based materials by calcination.....	72
Senina M.O., Martyukhova D. A., Popova N. A.	Zirconium dioxide-based high-temperature ceramic fibers for thermal protection of flying machines.....	77
Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu., Sverbil P. P., Skrabatun A. V., Palatnikov M. N.	Investigation of the structural perfection of lithium niobate and tantalate single crystals and ceramics of different composition and technologies on the first and second orders Raman scattering spectra.....	83

Smirnov M. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Pikulev V. B.	The features of luminescent defect centers in niobium contained monocrystalline and ceramic materials, obtained by different technologies.....	88
Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Computer simulation of the state of the defect structure of a lithium niobate crystal.....	95
Steblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V.	Dependence of phosphor composition and luminescence characteristics on pyrolysis temperature of precursors.....	100
Titov R. A., Kadetova A.V., Tokko O. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	The boron cation concentration influence in lithium niobate crystals on the type and concentration of point structural defects in the cationic sublattice.....	106
Tyurnina N.G., Lopatin S. I., Tyurnina Z. G., Shugurov S. M., Polyakova I. G., Sviridov S. I.	Synthesis and investigation of physicochemical and thermodynamic properties in the Na ₂ O-BaO-B ₂ O ₃ system.....	113
Ulyanova A. V., Senina M. O.	Study of the effect of sintering additive concentration on temperature and phase formation process in aluminum- magnesium spinel.....	119
Fedorov P. P.	Low-temperature phase equilibria in binary systems and preparation of functional materials.....	125
Sharlaev A. S., Berezina O. Ya., Larionov D. N., Praslov N. A.	Battery cathode based on vanadium pentoxide.....	129
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	Synthesis and characteristics of alumina and yttrium furnace charge.....	134
Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Popov R. Yu., Azarenko I. M., Kurilovich M. A.	Scientific and technological aspects of the rational use of igneal and sedimentary rocks to obtain silicate materials.....	139
Bastrygina S. V.	The effect of additives of thermally activated clays on the strength and structure formation of cement stone.....	145
Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V.	Magnesium phosphate materials from Kovdor mining and processing plant waste.....	151
Belogurova T. P., Mikhanoshina I. A.	Study of nanodispersed silicon dioxide powders obtained from by-products of ore processing as additives to concrete.....	157
Bogatyreva E. V., Genkin M. V., Evtushenko A. V., Komkov A. A.	Low-temperature conversion of dihydrate gypsum into semi-hydrate gypsum in water.....	163
Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Kruglyak E. A., Ivanova A. G.	Application of mechanoactivation for obtaining geopolymer materials based on coal combustion fly ash wastes with additives of carbonate minerals.....	168

Kalinkina E.V., Kruglyak E. A., Ivanova A. G., Kalinkin A. M.	Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline.....	175
Manakova N. K., Suvorova O. V.	Inorganic thermopenosilicate vitreous materials based on mineral technogenic raw materials of the Kola Peninsula.....	181
Martirosyan A. V., Gurgenyanyan N. V., Grigoryan A. E., Kosstandyan M. Ph., Vardanyan N. K., Tatosyan G. V.	Development of technology for producing composite heat- insulating foam material based on waste of aluminosilicate rocks using mw – heating.....	188
Miroshnichenko I. K., Semenova P. V., Pribytkova E. V., Terentyev K. Yu.	Biochemical processes in the tissues of hydrobionts as markers of oxidative stress during biomonitoring of anthropogenic impact on aquatic ecosystems.....	195
Taskin A. V., Cherkasova T. G. Fediuk R. S., Petukhov V. I., Fedotov D. R., Kulakov N. D., Matveev E. A., Panarin I. I.	Building materials and mineral binding substances based on hydrated waste from coal-burning power plants and waste of coal preparation.....	201
Tyukavkina V. V., Tsiryatyeva A. V.	Fine-grained photocatalytic concretes based on titanosilicate waste.....	207
Fomenko E. V., Akimochkina G. V, Gareeva A. S., Anshits A. G.	Aerodynamic separation of PM ₁₀ dispersed microspheres from fly ash of lignite combustion and production of new ceramic materials.....	213
Shaydullin S. M., Kozlov P. V., Remizov M. B.	Study of corrosion resistance of refractory materials in borosilicate glass melts.....	220
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	Mullite-silica refractories based on the products of the nepheline processing synthesis.....	226

Научная статья
УДК 541.135.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Галина Борисовна Куншина¹, Ирина Витальевна Бочарова², Евгений Константинович Папынов³

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

¹*g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

²*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

³*papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>*

Аннотация

В настоящее время в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук разработаны новые эффективные способы синтеза неорганических твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре. Это твердые электролиты состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON и со структурой граната состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) с широким окном электрохимической стабильности. Способы синтеза легко масштабируются, не требуют сложного технологического оборудования и защищены патентами РФ. Приводятся результаты физико-химического, термического и электрохимического исследований синтезированных материалов современными методами. Изучена морфология и микроструктура методом сканирующей электронной микроскопии. Значения удельной ионной проводимости LATP, LAGP и LLZ при комнатной температуре, измеренные методом импедансной спектроскопии, находились в интервале 10^{-3} – 10^{-4} См/см, что соответствует максимальным значениям для твердых электролитов указанного состава. Изучена температурная зависимость ионной проводимости в интервале 25–200 °С и определена энергия активации проводимости (0,28–0,42 эВ). По электрохимическим характеристикам синтезированные твердые электролиты являются перспективными материалами для твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова:

твердые электролиты, синтез, ионная проводимость, искровое плазменное спекание, электрохимический импеданс

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Папынов Е. К. Перспективные неорганические твердые электролиты с литий-ионной проводимостью // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

Original article

PROMISING INORGANIC SOLID ELECTROLYTES WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY

Galina B. Kunshina¹, Irina V. Bocharova², Evgeniy K. Papynov³

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

³*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*

¹*g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

²*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

³*papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>*

Abstract

New effective methods for the synthesis of inorganic solid electrolytes with high lithium-ion conductivity at room temperature have been developed at ICTREMRM KSC RAS. These are solid electrolytes of the composition $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) and $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) with a NASICON structure and with a garnet structure of the composition $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) with a wide window of electrochemical stability. Synthesis methods are easily scaled, do not require complex technological equipment and are protected by patents of the RF. The report presents the results of physico-chemical, thermal and electrochemical studies of synthesized materials by modern

methods. Morphology and microstructure were studied by scanning electron microscopy. The values of the specific ionic conductivity for LATP, LAGP and LLZ at room temperature, measured by impedance spectroscopy, were in the range of 10^{-3} – 10^{-4} S/cm, which corresponds to the maximum values for solid electrolytes of the specified composition. The temperature dependence of the ionic conductivity in the range of 25–200°C was studied and the activation energy of the conductivity (0.28–0.42 eV). Based on electrochemical characteristics, synthesized solid electrolytes are promising materials for all solid-state lithium-ion batteries.

Keywords:

solid electrolytes, synthesis, ionic conductivity, spark plasma sintering, electrochemical impedance

Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget on the topic of state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Kunshina G. B., Bocharova I. V., Papynov E. K. Promising inorganic solid electrolytes with lithium-ion conductivity // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

В последнее десятилетие интенсивно изучаются неорганические твердые электролиты с высокой проводимостью по иону Li^+ с целью использования их в качестве мембран, композитных электродов и электролитов в твердотельных электрохимических устройствах и суперконденсаторах [1, 2]. Твердые электролиты обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими и полимерными материалами, так как характеризуются высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью. Использование твердых электролитов может существенно повысить безопасность литий-ионных аккумуляторов [3]. Перспективными с точки зрения величины ионной проводимости и стабильности считаются замещенные титанофосфаты и германофосфаты лития, твердые растворы на основе титанатов лития и лантана со структурой перовскита и представители нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [4]. В настоящее время наблюдаются непрерывный рост числа публикаций о твердом электролите $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с момента его открытия в 2007 г. [5] и бимодальное распределение сообщений о твердом электролите $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [6, 7], связанное с возобновившимся интересом в результате постепенного решения проблем совместимости путем создания композитных электродов (рис. 1).

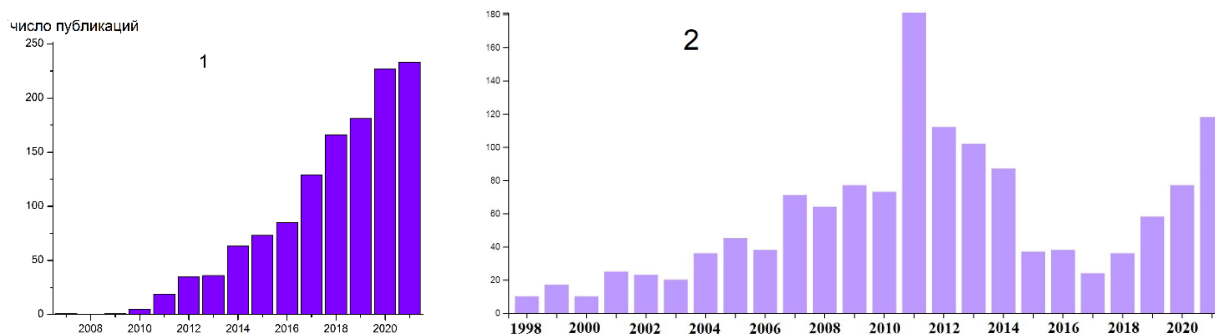


Рис. 1. Число публикаций (WoS) по твердым электролитам LLZ (1) и LATP (2)

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза перспективных твердых электролитов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), а также в комплексном изучении и сопоставлении электрохимических свойств для потенциального использования их в литий-ионных аккумуляторах нового поколения с высокой плотностью энергии.

Экспериментальная часть

Для комплексного изучения механических, термических, физико-химических, электрохимических свойств синтезированных твердых электролитов широко использовали современные методы. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Термическую стабильность и температуру плавления исследовали методом

дифференциально-термического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1400 °С в корундовом тигле. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb П 2300 (Micromeritics). Гранулометрический состав $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ исследовали на гранулометрическом анализаторе Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch”. Для изучения микроструктуры образцов использовали двулучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber.

Ионную проводимость изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0,1 В с использованием импедансметра Z-2000 (Elins). Величину электронной проводимости, которая контролирует саморазряд литиевого аккумулятора, и число переноса иона Li^+ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии с использованием потенциостата P-8 (Elins). Окно электрохимической стабильности (потенциал разложения твердых электролитов) оценивали методом вольтамперометрии с линейной разверткой.

Оригинальные способы синтеза твердых электролитов со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) со структурой граната разработаны нами ранее и подробно описаны в патентах РФ [8–10]. Преимущество разработанных способов заключается в использовании жидкофазных прекурсоров на основе пероксидного и цитратного комплексов Ti(IV) и водорастворимого оксалатного комплекса Ge(IV). При использовании жидкофазного прекурсора химическое взаимодействие в многокомпонентном растворе происходит с получением целевого продукта за одну стадию без образования промежуточных соединений. Это позволяет значительно снизить температуру и продолжительность синтеза благодаря лучшей гомогенизации реакционной смеси и упростить проведение технологических операций. При синтезе LLZ использование низкоплавких кристаллогидратов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в составе шихты ускоряет процесс взаимодействия компонентов за счет плавления шихты, способствует равномерному распределению добавки прекурсора Al и обеспечивает получение кристаллических монофазных порошков LLZ за одну стадию при $t = 900$ °С, что значительно ниже температуры классического твердофазного синтеза (1200 °С).

Результаты и обсуждение

Твердые электролиты отличаются высокой термической стабильностью по сравнению с жидкими и полимерными электролитами. Термическую стабильность твердых электролитов исследовали методом дифференциально-термического анализа. Ранее [11] была определена температура плавления монофазного LAGP (1105 °С), начало термического эффекта процесса плавления LAGP на кривой ДСК составляло 1029 °С. На термограмме синтезированной керамики LLZ вплоть до температуры плавления никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено. Для тетрагональной модификации недопированного LLZ на кривой ДСК (рис. 2, а) наблюдали единичный ярко выраженный пик при 1309 °С, соответствующий температуре плавления (в литературе данные о температуре плавления LLZ отсутствуют).

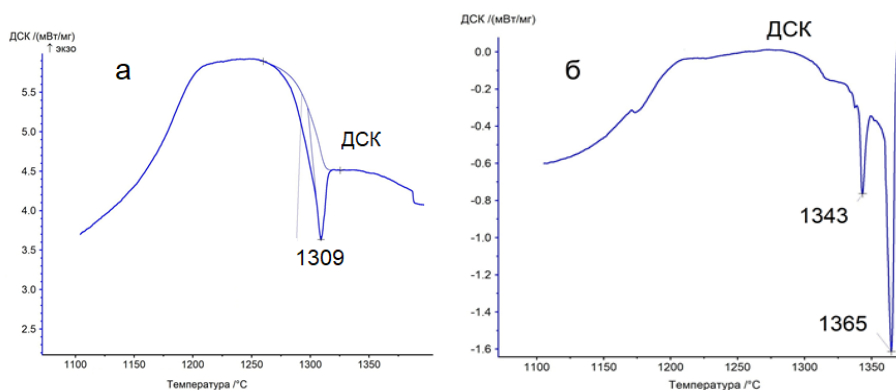


Рис. 2. Термограмма тетрагонального (а) и кубического (б) LLZ после спекания при 1150 °С

Интенсивные эндотермические пики плавления на кривой ДСК для образца LLZ кубической модификации при температуре 1343 и 1365 °С (см. рис. 2, б), вероятно, связаны с присутствием в кубическом образце LLZ некоторого количества тетрагональной модификации, которое не определяется методом РФА. Изменение массы на кривой ТГ составляло менее 1 %. Таким образом, была подтверждена высокая термическая стабильность и определена температура плавления твердого электролита LLZ.

Достаточно высокая температура плавления LLZ обуславливает необходимость повышенной температуры спекания прессованных таблеток для получения керамики с высокой плотностью. С этой целью могут быть использованы преимущества инновационного метода искрового плазменного спекания (ИПС) [12]. Предварительно методика ИПС была отработана на стабильном твердом электролите LATP [13].

Гранулометрический анализ монофазного порошка LATP после кристаллизации при 800 °С без дополнительного измельчения показывает узкое распределение частиц по размерам в интервале 0,3–0,9 мкм с максимумом 0,5 мкм. Средний размер частиц порошков LATP, рассчитанный по величине удельной поверхности ($6,1 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) составлял 330 нм. На основе расчета ОКР установлено, что размер кристаллитов LATP не превышал 100 нм. Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом ИПС на установке SPS-515S фирмы Dr.Sinter·LAB™ (Япония). Были установлены оптимальные режимы получения плотной керамики (97–98 %), изучена зависимость усадки порошков LATP от времени спекания, зависимость скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания. Применение метода ИПС позволило существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости керамики LATP. Однако в результате кратковременного (в течение 5 мин) процесса ИПС формируются мелкодисперсные частицы и высок вклад зернограничного сопротивления в ионную проводимость керамики. Дополнительное спекание непосредственно после ИПС способствует росту зерен, уменьшению общей площади их поверхности, снижению зернограничного сопротивления и, следовательно, повышению общей ионной проводимости керамики LATP (рис. 3). Подобные технологические операции описаны в [14, 15].

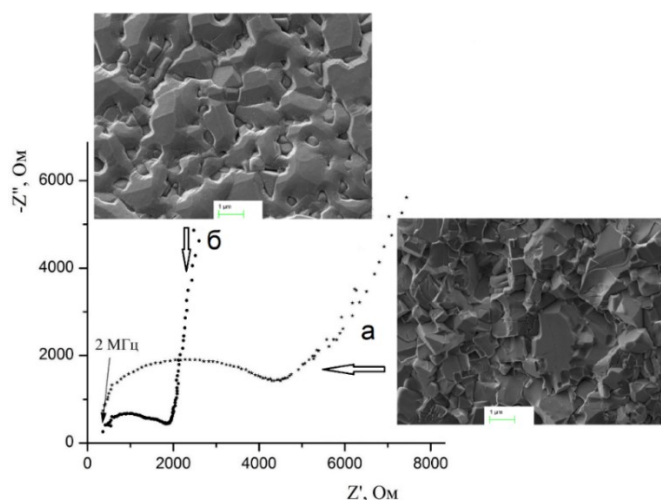


Рис. 3. Спектр электрохимического импеданса LATP после ИПС (а) и постотжига (б) и соответствующие СЭМ-изображения керамики

Было установлено также, что постотжиг после ИПС способствует снижению в 4 раза электронной проводимости (рис. 4, а) и расширению окна электрохимической стабильности (см. рис. 4, б). Напряжение от потенциостата Р-8 со скоростью развертки 0,5 мВ/с подавали на ячейку с двумя инертными графитовыми электродами. Потенциал разложения твердого электролита был определен как потенциал, при котором происходит стремительный рост силы тока по мере повышения напряжения (см. рис. 4, б). По результатам линейной развертки вольтамперометрии потенциал разложения LATP составил 2,4 В после ИПС и 2,75 В после постотжига при температуре 900 °С соответственно, что коррелирует с литературными данными [16].

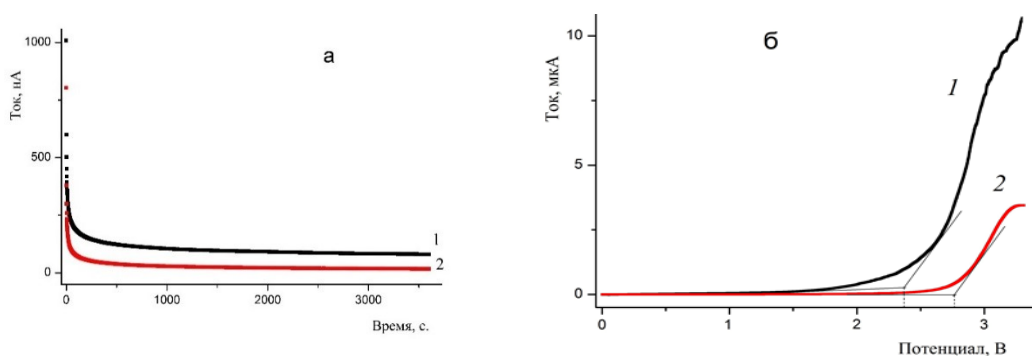


Рис. 4. Потенциостатическая хроноамперометрия (а) твердого электролита LATP после ИПС (1) и постотжига (2). Линейная вольтамперометрия (б) LATP после ИПС (1) и постотжига (2)

Список источников

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 759–770.
2. Hu X., Chen Y. L., Hu Z. C., Li Y., Ling Z. Y. All-Solid-State Supercapacitors Based on a Carbon-Filled Porous/Dense/Porous Layered Ceramic Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165 (7). A1269–A1274.
3. Liang J., Luo J., Sun Q., Yang X., Li R., Sun X. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries // *Energy Storage Materials*. 2019. V. 21. P. 308–334.
4. Kundu S., Kraysberg A., EinEli Y. Recent development in the field of ceramics solid state electrolytes: I–oxide ceramic solid state electrolytes // *J. Solid State Electrochemistry*. 2022. V. 26. P. 1809–1838.
5. Murugan R., Thangadurai V., and Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–17781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
6. Yang K., Chen L., Ma J., He Y.-B., Kang F. Progress and perspective of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte in lithium batteries // *InfoMat*. 2021. V. 3 (11). P. 1195–1217. <https://doi.org/10.1002/inf2.12222>
7. Tolganbek N., Serikkazyeva A., Kalybekkyzy S., Sarsembina M., Kanamura K., Bakenov Z. and Mentbayeva A. Interface modification of NASICON-type Li-ion conducting ceramic electrolytes: a critical evaluation // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 3055–3069.
8. Пат. 2493638 РФ. Способ получения частиц твердого электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) / Куншина Г. Б., Громов О. Г., Локшин Э. П., Калинин В. Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012133359/04; заявл. 03.08.2012; опубл. 20.09.2013.
9. Пат. 2583762 РФ. Способ получения порошкообразного твердого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015114901/07; заявл. 20.04.2015; опубл. 10.05.2016.
10. Пат. 2682325 РФ. Способ получения твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, легированного алюминием / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Иваненко В. И.; Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2018124156/07; заявл. 02.07.2018; опубл. 19.03.2019.
11. Kunshina G. B., Shcherbina O. B., Bocharova I. V. Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure // *Rus. J. Electrochemistry*. 2021. V. 57. No. 9. P. 953–961. doi: 10.1134/S1023193521080073
12. Парунов Е. К., Шичалин О. О., Mayorov V. Y., Portnyagin A. S., Tkachenko I. A., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Modin E. B., Belov A. A., Gridasova E. A. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics // *Nanotechnol. Russ.*, 2017. V. 12, No. 1–2. P. 49–61.
13. Куншина Г. Б., Шичалин О. О., Белов А. А., Папынов Е. К., Бочарова И. В., Щербина О. Б. Свойства литийпроводящей керамики $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, полученной методом искрового плазменного спекания // *Электрохимия*. 2023. Т. 59, № 3. С. 173–181.
14. Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A., Leon C., Nygren M. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 651. P. 636–642.
15. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2334–2341.
16. Yu S., Mertens A., Tempel H., Schierholz R., Kungl H., and Eichel R.-A. Monolithic all-phosphate solid-state lithium-ion battery with improved interfacial compatibility // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 22264–22277.

References

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, pp. 759–770.
2. Hu X., Chen Y. L., Hu Z. C., Li Y., Ling Z. Y. All-Solid-State Supercapacitors Based on a Carbon-Filled Porous/Dense/Porous Layered Ceramic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165 (7), pp. A1269–A1274.
3. Liang J., Luo J., Sun Q., Yang X., Li R., Sun X. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 21, pp. 308–334
4. Kundu S., Kraytsberg A., EinEli Y. Recent development in the field of ceramics solid state electrolytes: I–oxide ceramic solid state electrolytes. *J. Solid State Electrochemistry*, 2022, vol. 26, pp. 1809–1838.
5. Murugan R., Thangadurai V., and Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46, pp. 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
6. Yang K., Chen L., Ma J., He Y.-B., Kang F. Progress and perspective of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte in lithium batteries. *InfoMat.*, 2021, vol. 3 (11), pp. 1195–1217. <https://doi.org/10.1002/inf2.12222>
7. Tolganbek N., Serikkazyeva A., Kalybekkyzy S., Sarsembina M., Kanamura K., Bakenov Z. and Mentbayeva A. Interface modification of NASICON-type Li-ion conducting ceramic electrolytes: a critical evaluation. *Mater. Adv.*, 2022, vol. 3, pp. 3055–3069.
8. Kunshina G. B., Gromov O. G., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T. Sposob polucheniya chastitc tverdogo elektrolita $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) [Method of producing particles of solid electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$)]. Patent RF, no. 2493638, 2013. (In Russ.).
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Sposob polucheniya poroshkoobraznogo tverdogo elektrolita s vysokoj provodimost'yu po ionu litiya [Method for obtaining a powdered solid electrolyte with high lithium ion conductivity]. Patent RF, no. 2583762, 2016. (In Russ.).
10. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Sposob polucheniya tverdogo elektrolita $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, legirovannogo alyuminiem [Method for producing $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte doped with aluminum]. Patent RF, no. 2682325, 2019. (In Russ.).
11. Kunshina G. B., Shcherbina O. B., Bocharova I. V. Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 9, pp. 953–961. doi: 10.1134/S1023193521080073
12. Papynov E. K., Shichalin O. O., Mayorov V. Y., Portnyagin A. S., Tkachenko, I. A., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Modin E. B., Belov A. A., Gridasova E. A. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics. *Nanotechnol. Russ.*, 2017, vol. 12, no. 1–2, pp. 49–61.
13. Kunshina G. B., Shichalin O. O., Belov A. A., Papynov E. K., Bocharova I. V., Shcherbina O. B. Properties of $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Lithium-Conducting Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering. *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. <https://doi.org/10.1134/S1023193523030060>.
14. Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A., Leon C., Nygren M. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 651, pp. 636–642.
15. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique. *Mater. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, pp. 2334–2341.
16. Yu S., Mertens A., Tempel H., Schierholz R., Kungl H., and Eichel R.-A. Monolithic all-phosphate solid-state lithium-ion battery with improved interfacial compatibility. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 22264–22277.

Информация об авторах

Г. Б. Куншина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;

Е. К. Папынов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

G. B. Kunshina — PhD (Engineering), Leading Researcher;

I. V. Bocharova — Junior Researcher;

E. K. Papynov — PhD (Chemistry), head of the laboratory.

Статья поступила в редакцию 03.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 03.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 546.271, 546.93
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.4.002

ВЛИЯНИЕ ГЕКСАБОРИДА КАЛЬЦИЯ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ ДИБОРИД ГАФНИЯ — ИРИДИЙ И ДИБОРИД ТАНТАЛА — ИРИДИЙ

Виктор Васильевич Лозанов¹, Наталья Ивановна Бакланова²

^{1,2}*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия*

¹*lozanov.25@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1169-8224>*

²*baklanova@solid.nsc.ru*

Аннотация

Исследовано влияние гексаборида кальция на взаимодействие HfB_2 и TaB_2 с иридием в зависимости от температуры и соотношения исходных реагентов. Показано, что замена половины диборида переходного металла на CaB_6 , а также повышение температуры приводят к значительному изменению фазового состава продуктов. Во всех смесях наблюдается образование кальций-иридий-содержащих фаз. Введение CaB_6 подавляет образование некоторых тройных боридов гафния и тантала, а также интерметаллида тантала. Результат необходимо учитывать при разработке высокотемпературных материалов.

Ключевые слова:

иридий, гексаборид кальция, тройные бориды, высокотемпературный синтез

Благодарности:

авторы выражают благодарность кандидату химических наук А. В. Ухиной, Т. А. Борисенко, Я. А. Никифорову и И. Б. Орехову. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-00019).

Для цитирования:

Лозанов В. В., Бакланова Н. И. Влияние гексаборида кальция на фазообразование в системах диборид гафния — иридий и диборид тантала — иридий // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.002

Original article

THE EFFECT OF CALCIUM HEXABORIDE ON THE PHASE FORMATION IN THE HAFNIUM DIBORIDE — IRIDIUM AND TANTALUM DIBORIDE — IRIDIUM SYSTEMS

Victor V. Lozanov¹, Natalia I. Baklanova²

^{1,2}*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia*

¹*lozanov.25@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1169-8224>*

²*baklanova@solid.nsc.ru*

Abstract

The effect of calcium hexaboride on the interaction of HfB_2 and TaB_2 with iridium was studied as a function of temperature and the ratio of initial reagents. It is shown that the replacement of half of the transition metal diboride by CaB_6 , as well as an increase in temperature, lead to a significant change in the phase composition of the products. In all mixtures, the formation of calcium-iridium-containing phases is observed. The introduction of CaB_6 suppresses the formation of some hafnium and tantalum ternary borides, as well as tantalum intermetallic. The result must be taken into account when developing high-temperature materials.

Keywords:

iridium, calcium hexaboride ternary borides, high temperature synthesis

Acknowledgments:

the authors are grateful to A. V. Ukhina (PhD), T. A. Borisenko, Ya. A. Nikiforov and I. B. Orekhov. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-79-00019).

For citation:

Lozanov V. V., Baklanova N. I. The effect of calcium hexaboride on the phase formation in the hafnium diboride — iridium and tantalum diboride — iridium systems // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.002

Введение

Тугоплавкие бориды, включая дибориды тантала и гафния в сочетании с иридием, представляют большой интерес для современного материаловедения в качестве высокотемпературных материалов,

устойчивых к окислению в условиях воздействия тепловых потоков высокой мощности на воздухе [1–3]. Известно, что в сильно неравновесных условиях происходит диссипация тепловой энергии различными способами, например, за счёт излучения, термоэлектронной эмиссии и т. п. Теоретически повысить устойчивость любого материала к тепловым потокам возможно, если усилить один из путей отвода тепла [3–5]. Например, снижение работы выхода электронов (ϕ) материала увеличит диссипацию тепловой энергии за счёт усиления эффекта термоэлектронной эмиссии. В данной работе в качестве дополнительного компонента с низким значением ϕ предлагается использовать гексаборид кальция ($\phi = 2,86$ эВ, $T_{\text{пл}} = 2235$ °С).

Ранее было показано, что взаимодействие иридия с диборидом гафния или диборидом тантала приводит к формированию продуктов, качественный и количественный фазовые составы которых меняются в зависимости от температуры и исходного соотношения диборида металла и иридия [1, 2, 6, 7]. К сожалению, сведения о системах CaB_6 — HfB_2 — Ir и CaB_6 — TaB_2 — Ir отсутствуют в литературе. В качестве первого шага на пути исследования этих систем мы поставили цель изучить влияние добавок гексаборида кальция на фазовый состав продуктов, образующихся в системах HfB_2 — Ir и TaB_2 — Ir в интервале температур 1000–1600 °С.

Материалы и методы

Были подготовлены смеси порошков в мольном соотношении $(\text{MB}_2 + \text{CaB}_6):\text{Ir} = 1 : 1$ и $1 : 3$, где MB_2 — HfB_2 или TaB_2 . Соотношение между MB_2 и CaB_6 составляло $1 : 1$. Для сравнения также были приготовлены смеси $\text{MB}_2 : \text{Ir}$ в соотношении $1 : 1$ и $1 : 3$. Термообработка смесей была проведена в высоковакуумной ($\sim 10^{-5}$ торр) печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО «Призма», город Искитим, Россия). Смеси загружали в тигли из терморасширенного графита и нагревали до заданной температуры в интервале 1000–1600 °С с шагом 100 °С в течение 1 ч. После термообработки образцы перетирались в агатовой ступке. Учитывая высокую твёрдость продуктов реакции, нельзя исключать присутствие диоксида кремния в продуктах после перетирания в ступке [8]. Дифрактограммы продуктов реакции регистрировались на дифрактометре D8 Advance (Bruker, USA) и обрабатывались полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker, USA). Для идентификации фаз использовали базу данных ICSD для HfB_2 (# 44315), TaB_2 (# 44588), Ir (# 64922), $\text{IrB}_{0,9}$ (# 42628), $\text{IrB}_{1,1}$ (# 24364), HfIr_3B_4 (# 1518), TaIr_3 (# 104566). Данные о кристаллических структурах $\text{HfIr}_3\text{B}_{0,45}$, CaB_6 , TaIr_2B_2 , $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ были взяты из литературных источников [2, 9–11].

Результаты

Ранее нами было изучено взаимодействие в системе HfB_2 — Ir при различных соотношениях диборида гафния и иридия [2]. Было показано, что фазовый состав продуктов значительно меняется при повышении температуры от 1200 до 1300 °С. Так, при 1300 °С формируются тройные боридные фазы $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$, HfIr_3B_4 , $\text{HfIr}_{2,1}\text{B}_{1,3}$ и $\text{HfIr}_{5,7}\text{B}_{2,7}$ (последняя появляется только в смеси с соотношением $1 : 3$). Нами показано, что рефлексы фазы $\text{HfIr}_{2,1}\text{B}_{1,3}$ удовлетворительно описываются ($R\text{-Bragg} = 4,616$), если предположить, что элементарная ячейка этой фазы построена на основе $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ при частичном замещении атома иридия в общей позиции $2c$ на атомы бора (рис. 1, таблица). Параметры элементарной ячейки равны соответственно $a = 5,6196(2)$ Å, $b = 11,5815(4)$ Å, $c = 3,7139(2)$ Å.

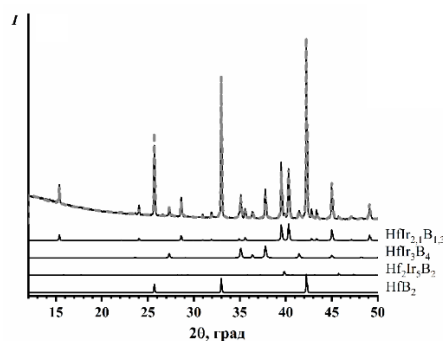


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ продуктов смеси $\text{HfB}_2 : \text{Ir} = 1 : 1$ после прогрева при 1300 °С

Уточнённые координаты атомов для структуры борида $\text{HfIr}_{2,1}\text{V}_{1,3}$

Атом	Позиция	x	y	z	s. o. f
Ir1	4g	-0,0021(23)	0,2503(14)	1	1
Ir2	4h	0,2453(29)	0,36549(24)	1/2	1
Ir3	2c	0	1/2	0	0,2
Hf1	4h	0,7407(23)	0,39846(27)	1/2	1
B1	4g	-0,111	0,059	1	1
B2	2c	0	1/2	0	0,8

При добавлении в эту систему CaV_6 в смесях 1 : 1 и 1 : 3 уже при 1000 °С наблюдаются более интенсивные по сравнению с системой сравнения рефлексы $\text{IrV}_{0,9}$, $\text{IrV}_{1,1}$ и, вероятно, кальцийсодержащая фаза (рефлексы отмечены * на рис. 2, а). Повышение температуры до 1100–1200 °С приводит к исчезновению рефлексов фазы $\text{IrV}_{0,9}$, иридия и рефлексов, отмеченных *, и появлению рефлексов фаз HfIr_3V_4 и CaIr_4V_4 (рис. 2, а). Отметим, что рефлексы фазы CaIr_4V_4 полностью описываются в предположении, что структура аналогична известному ранее соединению LaIr_4V_4 (ICSD #100711). В интервале температур 1300–1500 °С качественный фазовый состав смесей 1 : 1 и 1 : 3 не меняется, меняются только соотношения фаз между собой. Можно напомнить, что в системе сравнения $\text{HfV}_2\text{-Ir}$ в этом температурном интервале наблюдался набор боридных фаз $\text{Hf}_2\text{Ir}_3\text{V}_2$, HfIr_3V_4 , $\text{HfIr}_{2,1}\text{V}_{1,3}$ и $\text{HfIr}_{5,7}\text{V}_{2,7}$ [2]. При 1600 °С появляются различия между смесями 1 : 1 и 1 : 3, которые заключаются в исчезновении рефлексов фазы CaIr_4V_4 в продуктах смеси 1 : 1 (см. рис. 2, б). Отметим, что в интервале температур 1300–1600 °С относительное содержание фазы CaIr_4V_4 стабильно снижается, а фазы HfIr_3V_4 — увеличивается, в результате чего можно осторожно предположить подавление реакций, ведущих к образованию CaIr_4V_4 . Колебания в относительном содержании фаз HfV_2 и CaV_6 также наблюдаются, однако изменения в их относительном содержании не столь существенны (HfV_2 уменьшается с 10,5 до 6,9 %, а CaV_6 увеличивается с 39,4 до 48,4 % в диапазоне 1300–1400 °С, а затем немного снижается до 41 %). Малые изменения в относительном содержании боридов HfV_2 и CaV_6 могут быть связаны с большой погрешностью оценки методом рентгенофазового анализа компонентов с сильно различающейся плотностью ($\rho(\text{CaV}_6) = 2,44 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{HfV}_2) = 11,16 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{CaIr}_4\text{V}_4) = 12,43 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{HfIr}_3\text{V}_4) = 15,41 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{IrV}_{1,1}) = 16,74 \text{ г/см}^3$). Вследствие высокой плотности иридийсодержащих продуктов глубина проникновения рентгеновского излучения в вещество ограничивается единицами микрометров, что не позволяет оценить состав по всему объёму порошкового продукта. Также следует отметить, что при 1600 °С в продуктах реакции становятся различимыми малоинтенсивные рефлексы борида иридия $\text{IrV}_{1,35}$, который ранее в системе $\text{HfV}_2\text{-Ir}$ не наблюдался.

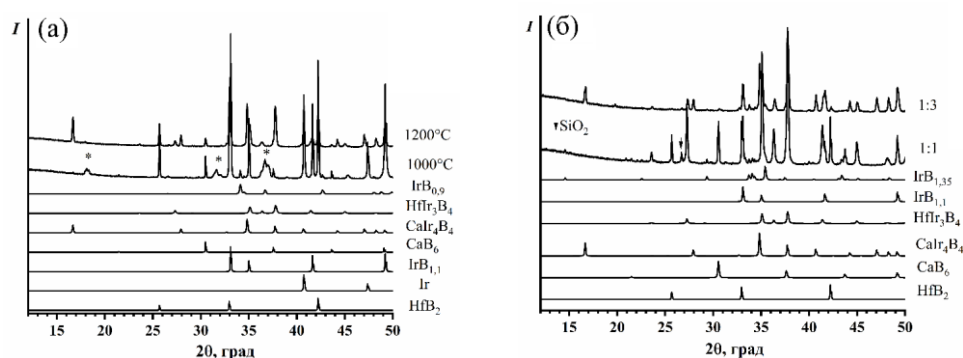


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ продуктов смеси $(\text{HfV}_2 + \text{CaV}_6) : \text{Ir} = 1 : 1$ после прогрева при 1000 и 1200 °С (а), а также смесей 1 : 1 и 1 : 3 после прогрева при 1600 °С (б)

Рассмотрим фазообразование во второй системе сравнения — TaV_2 — Ir, соотношения $\text{TaV}_2 : \text{Ir} = 1 : 1$ и 1 : 3. Взаимодействие иридия с TaV_2 при 1000 °С приводит к появлению фазы $\text{IrV}_{0,9}$ (рис. 3, а, б). С повышением температуры до 1200 °С на рентгенограмме появляются рефлексы фаз TaIr_2V_2 , $\text{IrV}_{1,1}$ и TaIr_3 (смесь 1 : 1). Интересно отметить, что пики TaV_2 фазы в рентгенограмме можно отнести к элементарным ячейкам с двумя различными параметрами: $a = 3,094 \text{ \AA}$, $c = 3,234 \text{ \AA}$ и $a = 3,077 \text{ \AA}$, $c = 3,270 \text{ \AA}$

(расщепление рефлексов TaB_2 на рис. 3, *a*). Это наводит на мысль об изменении состава TaB_2 фазы в пределах области гомогенности и формировании твёрдых растворов на основе TaB_2 . Литературные данные подтверждают это предположение [12, 13]. В то же время в продуктах смеси 1 : 3 после термообработки при 1200 °C наблюдаются только $IrB_{0,9}$ и $TaIr_3$. При увеличении температуры до 1300 °C в продуктах взаимодействия в смесях 1 : 1 и 1 : 3 наблюдаются фазы $TaIr_2B_2$, $IrB_{1,1}$ и $TaIr_3$, а также в небольших количествах непрореагировавший TaB_2 . Количественный РФА показывает, что повышение температуры приводит к изменению соотношения между фазами. Так, содержание фаз $TaIr_3$ и $IrB_{1,1}$ увеличивается, а содержание тройного борида $TaIr_2B_2$ уменьшается.

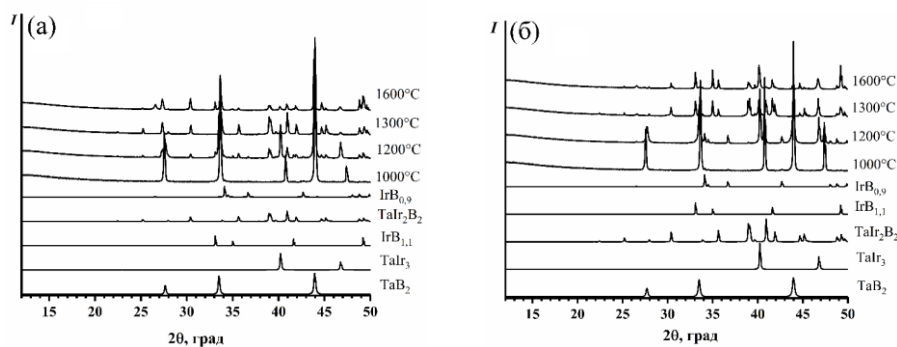


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ продуктов смеси с соотношением $TaB_2 : Ir = 1 : 1$ (*a*), $1 : 3$ (*b*)

Добавление в систему CaB_6 приводит к некоторым изменениям в рентгенограммах продуктов, полученных при 1000 °C. Так, наблюдаются дополнительные по сравнению с системой сравнения рефлексы, которые можно отнести к $IrB_{1,1}$ и $TaIr_3$. Кроме этого, присутствует ряд рефлексов при $2\theta \sim 18,3, 31,6, 36,9^\circ$ (рис. 4, *a*), которые наблюдались в продуктах для гафниевого аналога ($HfB_2 + CaB_6$) : Ir (обозначены как * на рис. 2, *a*). Увеличение температуры до 1200 °C приводит к появлению $CaIr_4B_4$ фазы и исчезновению $IrB_{0,9}$ и $TaIr_3$ (только в смеси 1 : 3 небольшое количество $TaIr_3$ всё ещё присутствует). В диапазоне температур 1300–1500 °C в обеих смесях в продуктах присутствует фаза $CaIr_4B_4$, а также непрореагировавший TaB_2 . Важно отметить, что в продуктах реакции после термической обработки при 1300 °C и выше отсутствуют фазы $TaIr_2B_2$ и $TaIr_3$, что может свидетельствовать в пользу более высокой термодинамической стабильности $CaIr_4B_4$ по сравнению с тройным боридом и интерметаллидом тантала. После термообработки при 1600 °C наблюдаются различия в фазовом составе продуктов, полученных в смесях с соотношением 1 : 1 и 1 : 3. В смеси с соотношением 1 : 1 помимо рефлексов фаз $CaIr_4B_4$ и $IrB_{1,1}$ появляются интенсивные рефлексы борида $IrB_{1,35}$, ранее не наблюдавшегося в системе сравнения $TaB_2 - Ir$. Отличительным признаком системы 1 : 3 является образование в продуктах фазы $CaIr_2B_2$ (~ 3 % (мас.)). Кроме того, на рентгенограмме появляется ряд рефлексов $2\theta \sim 17,9, 32,1, 36,2^\circ$, положение которых близко к положениям ранее наблюдавшихся широких рефлексов для продуктов, полученных при 1000 °C (обозначены как *, рис. 4, *b*). Выяснение природы этих рефлексов требует отдельного изучения.

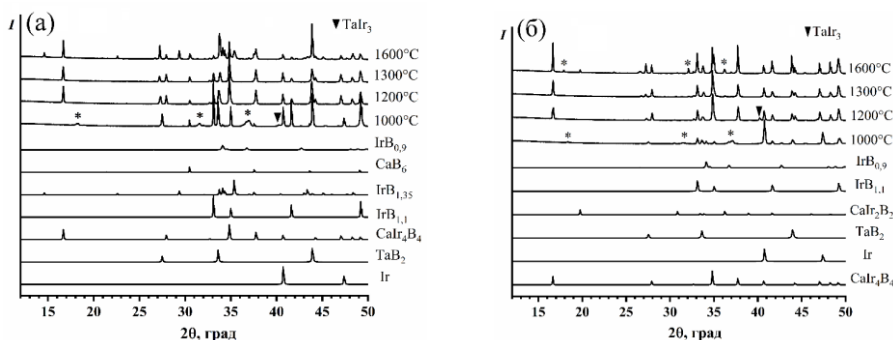


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ продуктов смеси с соотношением $(TaB_2 + CaB_6) : Ir = 1 : 1$ (*a*), $1 : 3$ (*b*)

В системах, содержащих кальций, подавляется формирование большинства тройных боридов тантала и гафния, ранее наблюдавшихся в обеих системах сравнения. Во всём изученном интервале температур тройные бориды гафния, включая $\text{HfIr}_3\text{B}_{0.45}$, $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$, $\text{HfIr}_{2.1}\text{B}_{1.3}$ и $\text{HfIr}_{5.7}\text{B}_2$ (гафнийсодержащая система), а также TaIr_2B_2 (танталсодержащая система), в присутствии кальция не обнаруживаются методом РФА.

Таким образом, фазовые превращения, протекающие в многокомпонентных системах, содержащих дибориды переходных металлов, гексаборид кальция и иридий, являются сложными процессами, в которых присутствие кальция как четвёртого элемента оказывает значительное влияние на формирование фазового состава продуктов. Этот результат необходимо учитывать при разработке защитных материалов и покрытий для высокотемпературных приложений.

Список источников

1. Baklanova N. I., Lozanov V. V., Titov A. T. The first evidence of the high oxidation resistance of the novel ternary tantalum-iridium-boron phase// *Corros. Sci.* 2019. V. 160. P. 108178.
2. Lozanov V. V., Utkin A. V., Gavrilova T. A., Titov A. T., Beskrovny A. I., Letyagin G. A., Romanenko G. V., Baklanova N. I. New hard ternary Hf–Ir–B borides formed by reaction hafnium diboride with iridium// *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. P. 2323–2333.
3. Simonenko E. P., Sevast'yanov D. V., Simonenko N. P., Sevast'yanov V. G., Kuznetsov N. T. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications// *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58, No. 14. P. 1669–1693.
4. Kolychev A. V., Kernozhitskii V. A., Chernyshov M. V. Thermionic Methods of Cooling for Thermostressed Elements of Advanced Reusable Launch Vehicles// *Russ. Aeronaut.* 2019. V. 62, No. 4. P. 669–674.
5. Hanquist K. M., Boyd I. D. Plasma Assisted Cooling of Hot Surfaces on Hypersonic Vehicles // *Front. Phys.* 2019. V. 7. P. 9.
6. Лозанов В. В., Бакланова Н. И., Бескровный А. И. Исследование продуктов взаимодействия иридия с W_2B и TaB_2 с применением метода времяпролётной нейтронографии // Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021): тез. докл. (Екатеринбург, 27 сентября — 1 октября 2021 г.). Екатеринбург, 2021. С. 169–170.
7. Лозанов В. В., Уткин А. В., Бакланова Н. И. Особенности химического взаимодействия металлического иридия с диборидами гафния и тантала при высоких температурах // XXIII Международная Чернышевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сб. тез. докл. (Новосибирск, 3–7 октября 2022 г.). Новосибирск, 2022. С. 91.
8. Lozanov V. V., Baklanova N. I., Bannykh D. A., Titov A. T. Effect of Antimony on the Reaction of Hafnium Diboride with Iridium // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1665–1671.
9. CaB_6 crystal structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721776).
10. Rogl P., Nowotny H. Studies of the (Sc, Zr, Hf) – (Rh, Ir) – B systems // *J. Less-Common Met.* 1979. V. 67. P. 41–50.
11. Górnicka K., Gui X., Wiendlocha B., Nguyen L. T., Xie W., Cava R. J. Klimczuk T. NbIr_2B_2 and TaIr_2B_2 — New low symmetry noncentrosymmetric superconductors with strong spin-orbit coupling // *Adv. Funkt. Mater.* 2021. V. 31. P. 2007960.
12. Lönnberg B. Thermal expansion studies on the group IV-VII transition metal diborides // *J. Less-Common Met.* 1988. V. 141. P. 145–156.
13. Okada Sh., Kudou K., Higashi I., Lundström T. Single crystals of TaB , Ta_5B_6 , Ta_3B_4 and TaB_2 , as obtained from high-temperature metal solutions, and their properties // *J. Cryst. Growth.* 1993. V. 128. P. 1120–1124.

References

1. Baklanova N. I., Lozanov V. V., Titov A. T. The first evidence of the high oxidation resistance of the novel ternary tantalum-iridium-boron phase. *Corros. Sci.*, 2019, vol. 160, p. 108178.
2. Lozanov V. V., Utkin A. V., Gavrilova T. A., Titov A. T., Beskrovny A. I., Letyagin G. A., Romanenko G. V., Baklanova N. I. New hard ternary Hf–Ir–B borides formed by reaction hafnium diboride with iridium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, vol. 105, pp. 2323–2333.
3. Simonenko E. P., Sevast'yanov D. V., Simonenko N. P., Sevast'yanov V. G., Kuznetsov N. T. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 14, pp. 1669–1693.
4. Kolychev A. V., Kernozhitskii V. A., Chernyshov M. V. Thermionic Methods of Cooling for Thermostressed Elements of Advanced Reusable Launch Vehicles. *Russ. Aeronaut.*, 2019, vol. 62, no. 4, pp. 669–674.
5. Hanquist K. M., Boyd I. D. Plasma Assisted Cooling of Hot Surfaces on Hypersonic Vehicles. *Front. Phys.*, 2019, vol. 7, p. 9.

6. Lozanov V. V., Baklanova N. I., Beskrovny A. I. Issledovanie produktov vzaimodeistviya iridiya s W_2B i TaB_2 s primeneniem metoda vremyaproletnoy neytronografii [Investigation of the products of the interaction of iridium with W_2B and TaB_2 using the method of time-of-flight neutron diffraction]. *Konferenciya po ispolzovaniyu rasseyaniya neytronov v issledovanii kondensirovannih sred: tez. dokl. (Yekaterinburg, 27 sentyabrya — 01 oktyabrya 2021 g.)* [Conference on the Use of Neutron Scattering in Condensed Matter Research (RNICS-2021): Book of Abstracts]. Yekaterinburg, 2011, pp. 169–170. (In Russ.).
7. Lozanov V. V., Utkin A. V., Baklanova N. I. Osobennosti himicheskogo vzaimodeistviya metallicheskogo iridiya s diboridami gafniya i tantala pri vysokih temperaturah [Features of the chemical interaction of metallic iridium with hafnium and tantalum diborides at high temperatures]. *XXIII Mezhdunarodnaya Chernyaevskaya konferentsiya po himii, analitike i tehnologii platinovih metallov (Novosibirsk, 3–7 oktyabrya 2022 g.)* [XXIII International Chernyaev Conference in Chemistry, Analytics and Technology of Platinum Metals: Book of abstracts]. Novosibirsk, 2022, p. 91. (In Russ.).
8. Lozanov V. V., Baklanova N. I., Bannykh D. A., Titov A. T. Effect of Antimony on the Reaction of Hafnium Diboride with Iridium. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, pp. 1665–1671.
9. CaB_6 crystal structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721776).
10. Rogl P., Nowotny H. Studies of the (Sc, Zr, Hf) – (Rh, Ir) – B systems. *J. Less-Common Met.*, 1979, vol. 67, pp. 41–50.
11. Górnicka K., Gui X., Wiendlocha B., Nguyen L. T., Xie W., Cava R. J., Klimczuk T. $NbIr_2B_2$ and $TaIr_2B_2$ — New low symmetry noncentrosymmetric superconductors with strong spin-orbit coupling. *Adv. Funkt. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2007960.
12. Lönnberg B. Thermal expansion studies on the group IV-VII transition metal diborides. *J. Less-Common Met.*, 1988, vol. 141, pp. 145–156.
13. Okada Sh., Kudou K., Higashi I., Lundström T. Single crystals of TaB , Ta_5B_6 , Ta_3B_4 and TaB_2 , as obtained from high-temperature metal solutions, and their properties. *J. Cryst. Growth.*, 1993, vol. 128, pp. 1120–1124.

Информация об авторах

В. В. Лозанов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. И. Бакланова — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

V. V. Lozanov — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

N. I. Baklanova — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.12.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 22.12.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 661.862:546
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА НА ФИЛЬТРУЕМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ОСТАТКОВ

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Юрий Олегович Веляев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru, ORCID 0000-0003-0372-2458

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению влияния технологических параметров (температуры, концентрации HCl и др.) на скорость разделения жидкой и твердой фаз реакционной пульпы от солянокислотного разложения нефелина. На основании полученных данных выбраны оптимальные условия разложения, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования: концентрация кислоты 25–30 %; температура процесса 85–95 °С; продолжительность загрузки нефелина в кислоту 3,0–3,5 ч с дополнительной выдержкой 0,5–1 ч и расходом «затравки» 10–15 % от массы нефелина.

Ключевые слова:

нефелин, соляная кислота, разложение, диоксид кремния, скорость фильтрации

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Веляев Ю. О. Влияние технологических параметров солянокислотного разложения нефелина на фильтруемость кремнеземных остатков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 21–25. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

Original article

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF HYDROCHLORIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE ON FILTERABILITY OF SILICA RESIDUES

Dmitriy V. Mayorov¹, Yuriy O. Velyaev²

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru, ORCID 0000-0003-0372-2458

Abstract

The results of studies on the influence of technological parameters (temperature, HCl concentration, etc.) on the separation rate of the liquid and solid phases of the reaction pulp from the hydrochloric acid decomposition of nepheline are presented. Based on the data obtained, optimal decomposition conditions were selected, under which the highest filtration rate was achieved: acid concentration 25–30 %; process temperature 85–95 °C; duration of loading nepheline into acid 3.0–3.5 hours with an additional exposure of 0.5–1 hour and the consumption of "seed" 10–15 % of the mass of nepheline.

Keywords:

nepheline, hydrochloric acid, decomposition, silicon dioxide, filtration rate

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Velyaev Yu. O. Influence of technological parameters of hydrochloric acid decomposition of nepheline on filterability of silica residues // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 21–25. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

Введение

Нефелин — алюмосиликат натрия и калия ортокремниевой кислоты $((\text{Na}_{0,78}\cdot\text{K}_{0,22})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)$, является побочным продуктом флотационного обогащения апатитнефелиновых руд. Самым крупным их месторождением в РФ является Хибинский массив (Мурманская область), где их добывают

и обогащают с целью выделения апатита на обогатительных фабриках ОАО «Апатит». При этом большая часть отходов обогащения, содержащих в основном нефелин, располагают на хранение в хвостохранилища, только ~ 10 % от их количества перерабатывается на полезные компоненты по методу спекания с известняком, а возрастающие потребности в апатитовом концентрате будут способствовать тому, что в хвостохранилище будет направлено еще много миллионов тонн полезных компонентов. Кроме того, миллионы рублей будут затрачены ОАО «Апатит» на организацию новых шламовых полей и их эксплуатацию [1, 2].

Учитывая то, что нефелин отличается высокой реакционной способностью по отношению к кислотам, весьма перспективными являются кислотные способы переработки этого минерала с получением глинозема, коагулянтов, аморфного диоксида кремния и других видов ценных продуктов.

Однако особенности кристаллохимического строения нефелина являются причиной того, что при его кислотном разложении в раствор, наряду с Al, Na и K, переходит и SiO₂, содержащийся в этом минерале. С течением времени растворенный кремнезем полимеризуется, что приводит к образованию слизистых гидрофильных осадков и существенно затрудняет разделение жидкой и твердой фаз, что, в свою очередь, препятствует реализации кислотных методов переработки нефелина.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН был разработан способ и подобраны технологические параметры азотно- и сернокислотного разложения нефелина, позволяющие получать осадки SiO₂ в хорошо фильтруемой форме [3, 4]. Однако солянокислотное разложение нефелина практически не изучалось по причине высокой коррозионной способности этой кислоты и летучести, что затрудняет реализацию данного способа разложения. К преимуществам солянокислотной технологии можно отнести сокращение в 1,3–1,4 раза, по сравнению с серной, и в 1,7–1,8 раза, по сравнению с азотными кислотами, материальных потоков, а также возможность наиболее полной регенерации кислоты, так как при высокотемпературной обработке хлоридных солей она выделяется в виде HCl, а не распадается до оксидов (NO, NO₂, SO₂), как это происходит при термообработке азотнокислых и сернокислых солей.

В настоящей статье приводятся результаты исследований по солянокислотному разложению нефелина с целью изучения влияния технологических параметров (температуры, концентрации HCl и др.) на скорость разделения жидкой и твердой фаз реакционной пульпы для нахождения оптимальных условий разложения нефелинового концентрата HCl, что является одной из главных задач в создании солянокислотной технологии переработки этого сырья.

Экспериментальная часть и методы

Работы проводились с нефелиновым концентратом (НК) состава, мас. %: Al₂O₃ — 28,48 (Al₂O₃ кислоторастворимый — 25,72); Na₂O — 14,25; K₂O — 7,24; Fe₂O₃ — 3,74; SiO₂ — 43,3. Методика экспериментов заключалась в следующем: 100 г нефелинового концентрата равными порциями в течение определенного времени при перемешивании загружали в термостатированную трехгорлую колбу с расчетным количеством раствора соляной кислоты определенной концентрации, в который предварительно добавляли «затравку» аморфного кремнезема. В качестве «затравки» использовался высушенный кремнеземсодержащий остаток от предыдущих опытов. По завершении загрузки пульпу дополнительно для завершения процесса осаждения SiO₂ из раствора перемешивали в течение 1 ч, после чего фильтровали на вакуум-фильтре для отделения солянокислого раствора от кислотонерастворимого остатка. В процессе фильтрации измеряли продолжительность фильтрации и объем основного фильтрата. Полученный кислотонерастворимый остаток промывали 5 раз горячей водой по 200 мл. Промывды соединяли вместе и измеряли общий объем. Основной раствор и объединенная промывка анализировались на содержание в них Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, SiO₂; HCl_{общ.} и HCl_{своб.}. В процессе экспериментов варьировали продолжительность загрузки нефелинового концентрата в соляную кислоту от 2 до 4 ч, температуру разложения варьировали от ~ 72,5 до ~ 92,5 °С, концентрацию HCl — от 20 до 30 %, количество «затравки» изменяли от 0 до 10 г/100 г нефелинового концентрата.

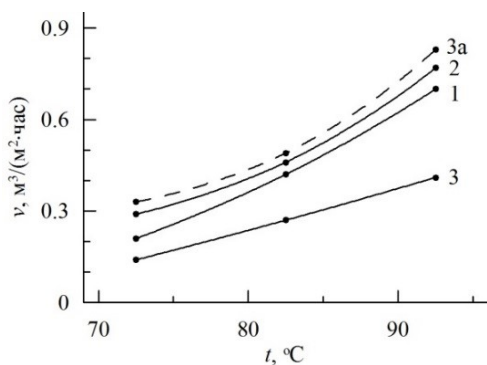
Скорость фильтрации рассчитывали по формуле:

$$v_{\phi} = V_{\phi} \cdot 3600 / (\tau_{\phi} \cdot F_{\phi}), \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где V_{ϕ} — объем фильтрата, м³; τ_{ϕ} — время фильтрации, ч; F_{ϕ} — площадь фильтра, м².

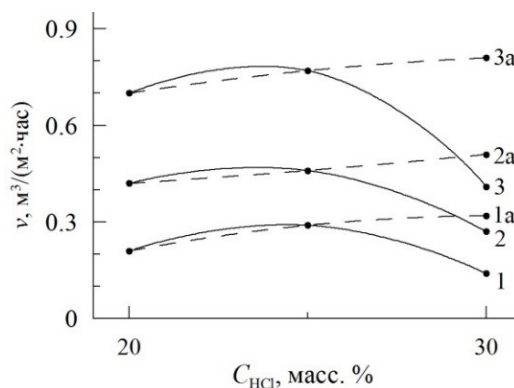
Обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации солянокислых пульп от концентрации HCl (C), используемой при разложении нефелинового концентрата, и температуры (t) процесса разложения, при продолжительности дозирования нефелинового концентрата в кислоту 2 ч.



Концентрация HCl, мас. %:
1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 3a — 30; продолжительность разложения 2 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

Рис. 1. Зависимость скорости фильтрации от температуры разложения и концентрации HCl



Средняя температура разложения, $^\circ\text{C}$:
1 — 72,5; 2 — 82,5; 3 — 92,5; продолжительность разложения 2 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

Рис. 2. Зависимость скорости фильтрации от концентрации HCl и температуры разложения

Как видно, эти параметры являются одним из главных факторов, определяющих фильтрационные свойства получаемых осадков. При использовании кислоты концентрацией 20 % с температурой 72,5 $^\circ\text{C}$ получаются плохо фильтрующиеся осадки (скорость фильтрации составляет менее 0,2 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$). При увеличении концентрации кислоты до 25 % и температуры разложения до 92,5 $^\circ\text{C}$ скорость фильтрации возрастает, достигая 0,8 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Вместе с этим отчетливо видно преобладающее влияние температуры солянокислотного разложения на скорость фильтрации получаемых пульп. Так, повышение ее с 72,5 до 92,5 $^\circ\text{C}$ приводит практически к 3-кратному увеличению скорости фильтрации, тогда как повышение концентрации кислоты с 20 до 25 % оказывает не столь заметное действие, приводя к 10–15 %-му увеличению скорости фильтрации.

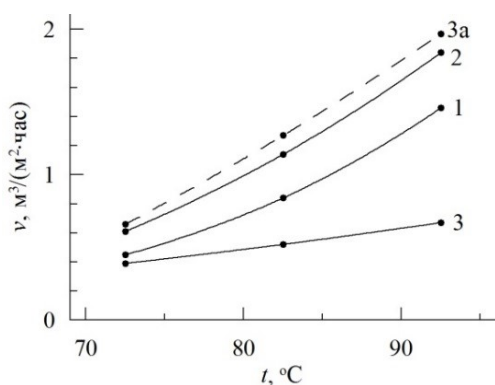
Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение концентрации HCl свыше 25 % приводит к резкому снижению скорости фильтрации, обусловленному, видимо, получением насыщенных солевых растворов, что приводит к кристаллизации из них при фильтрации солей, которые забивают поры фильтроткани и твердого остатка. Это подтверждается тем, что разбавление получаемых пульп перед фильтрацией до 25 %-й концентрации по HCl (в пересчете на начальную концентрацию) приводит к повышению скорости фильтрации (здесь и далее на рисунках индекс «a» у номера линии означает данные с разбавлением пульпы перед фильтрацией до 25 %).

На рисунках 3 и 4 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации солянокислых пульп от концентрации HCl и температуры процесса разложения при продолжительности дозирования нефелинового концентрата в кислоту 4 ч.

Как видно, и в этом случае преобладает влияние температуры солянокислотного разложения на скорость фильтрации получаемых пульп. Так, увеличение ее с 72,5 до 92,5 $^\circ\text{C}$ приводит, как и в предыдущем случае, к 3-кратному увеличению скорости фильтрации, тогда как повышение концентрации кислоты с 20 до 25 % увеличивает скорость фильтрации на 15–20 %.

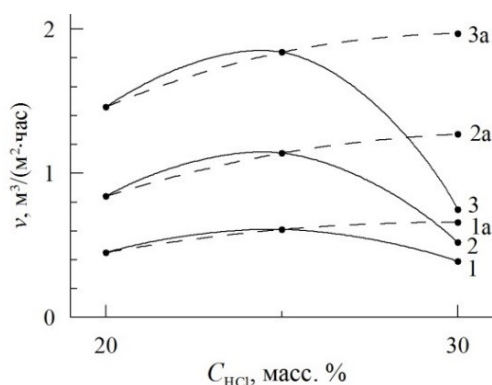
Вместе с тем, представленные данные свидетельствуют также о том, что с повышением концентрации кислоты роль температуры снижается.

На рисунках 5 и 6 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации от продолжительности процесса разложения (τ), концентрации раствора HCl, а также количества используемой «затравки» при разложении НК (m).



Концентрация HCl, мас. %:
 1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 3a — 30;
 продолжительность разложения 4 ч, доосаждения SiO₂ — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

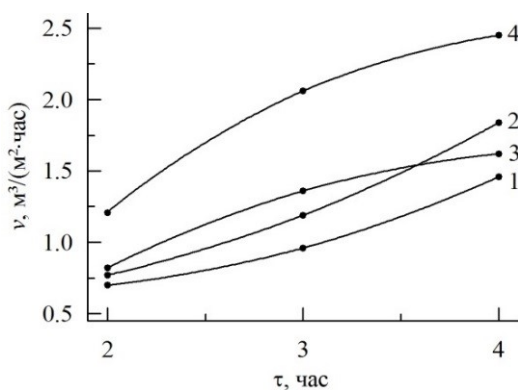
Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации от температуры разложения и концентрации HCl



Средняя температура разложения, °С:
 1 — 72,5; 2 — 82,5; 3 — 92,5; продолжительность разложения 4 ч, доосаждения SiO₂ — 1 ч, количество «затравки», г/100 г НК — 0

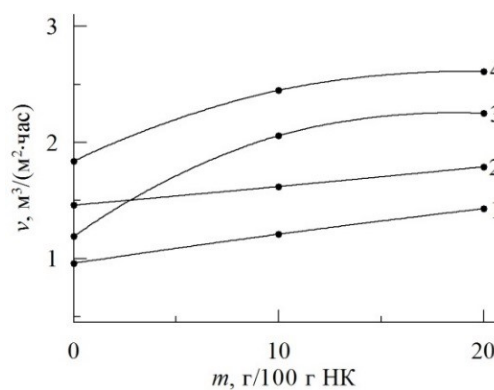
Рис. 4. Зависимость скорости фильтрации от концентрации HCl и температуры разложения

Как видно из представленных данных, присутствие «затравки» оказывает более сильное влияние при продолжительности загрузки НК в менее 3 ч при HCl 25 %. Вместе с этим, увеличение её количества свыше 10 % не оказывает существенного влияния на процесс разделения жидкой и твердой фаз при фильтрации реакционной пульпы.



Температура разложения 92.5 °С; концентрация HCl, мас. %: 1, 3 — 20; 2, 4 — 25; продолжительность доосаждения SiO₂ 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК: 1, 2 — 0; 3, 4 — 10

Рис. 5. Зависимость скорости фильтрации от продолжительности разложения, концентрации HCl и количества «затравки»



Температура разложения 92.5 °С; концентрация HCl, мас. %: 1, 2 — 20; 3, 4 — 25; продолжительность разложения, ч: 1, 3 — 3; 2, 4 — 4; продолжительность доосаждения SiO₂ 1 ч

Рис. 6. Зависимость скорости фильтрации от наличия затравки, продолжительности разложения и концентрации HCl

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований, изучено влияние параметров солянокислотного разложения нефелинового концентрата (концентрации HCl, температуры и времени разложения, присутствия «затравки» аморфного кремнезема) на фильтруемость получаемых пульп. Установлено, что при использовании для разложения нефелинового концентрата раствора соляной кислоты с концентрацией HCl более 25 % происходит заметное снижение скорости фильтрования вследствие кристаллизации солей на фильтре. С целью предотвращения этого явления полученную пульпу следует перед фильтрацией разбавлять до 25–26 %-й концентрации по HCl (в пересчете на начальную концентрацию).

На основании полученных данных выбраны оптимальные условия разложения, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования:

Концентрация кислоты на стадии разложения.....	25÷30 %
Концентрация пульпы перед фильтрацией (по HCl (в пересчете на начальную концентрацию)).....	25÷26 %
Температура.....	85÷95 °C
Продолжительность загрузки.....	3,0÷3,5 ч
Дополнительное перемешивание.....	0,5–1 ч
Расход «затравки».....	10–15 % (от массы нефелина)

Скорость фильтрации в этих условиях составляет $1,5\div 2,0 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$. Извлечение компонентов из нефелинового концентрата в раствор, %: Al_2O_3 — $89\div 93$; Na_2O — $97\div 98,5$; K_2O — $77\div 82$; Fe_2O_3 — $47\div 70$. Состав продукционных растворов, г/л: Al_2O_3 — $80\div 85$; Na_2O — $42\div 45$; K_2O — $19\div 21$; Fe_2O_3 — $3,7\div 4,2$. Влажность кремнеземсодержащих остатков $49\div 53$ %.

Список источников

1. Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. 2015. Т. 215. С. 76–82.
2. Абрамов В. Я. Алексеев А. И., Батальон Х. А. Комплексная переработка нефелино-apatитового сырья. М.: Металлургия. 1990. С. 392.
3. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А. Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Апатиты. Изд. КНЦ РАН. 1995. Ч. I. С. 181.
4. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Веляев Ю. О., Захаров В. И. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелиносодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2017. С. 155.

References

1. Alekseev A. I. Kompleksnaja pererabotka apatit-nefelinovyh rud na osnove sozdaniya zamknutyh tehnologicheskikh shem [Complex processing of apatite-nepheline ores based on the creation of closed technological schemes]. *Zapiski Gornogo Instituta* [Notes of the Mining Institute], 2015, vol. 215, pp. 76–82. (In Russ.).
2. Abramov V. Ja. Alekseev A. I., Batal'on H. A. *Kompleksnaja pererabotka nefelino-apatitovogo syr'ja* [Complex processing of nepheline-apatite raw materials]. Moscow, Metallurgy, 1990, pp. 392. (In Russ.).
3. Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A. Majorov D. V. *Himiko-tehnologicheskie osnovy i razrabotka novyh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnyh aljumosilikatov*. [Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates]. Apatity, KSC RAS Publishing House, 1995, Chast' I, p. 181. (In Russ.).
4. Matveev V. A., Majorov D. V., Velyaev Ju. O., Zaharov V. I. *Sernokislotnye sposoby kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja* [Sulfuric acid methods of complex processing of nepheline-containing raw materials]. Apatity, KSC RAS Publishing House, 2017, p. 155. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of technical sciences, leading researcher;

Yu. O. Velyaev — Candidate of Sciences in Technology, Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 14.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГИДРАТАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Елена Константиновна Копкова²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
¹d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>
²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Аннотация

Приведены результаты исследований по определению влияния условий регидратации на структурно-поверхностные свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия. Показано, что образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 ч (независимо от используемой среды) имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), не отличающиеся от исходного образца СДГ, а их удельный объем пор возрастает в 1,3–1,5 раза (с 0,121 до 0,159–0,183 см³/г).

Ключевые слова:

слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, термическое разложение, регидратация, восстановление, структурно-поверхностные свойства

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Копкова Е. К. Влияние условий регидратации на структурно-поверхностные свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 26–31. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

Original article

EFFECT OF REHYDRATION CONDITIONS ON THE STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES OF REDUCED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES OF MAGNESIUM AND ALUMINUM

Dmitriy V. Mayorov¹, Elena K. Kopkova²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
¹d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>
²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Abstract

The results of studies to determine the effect of rehydration conditions on the structural and surface properties of reduced layered double hydroxides of magnesium and aluminum are presented. It is shown that the samples obtained by the reduction of the heat-treated initial Mg-Al LDH for 2 hours (regardless of the medium used) have specific surface area indicators (both total and external) that do not differ from the original LDH sample, and their specific pore volume increases by 1.3–1.5 times (from 0.121 to 0.159–0.183 cm³/g).

Keywords:

layered double hydroxide of magnesium and aluminum, thermal decomposition, rehydration, reduction, structural and surface properties

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Kopkova E. K. Effect of rehydration conditions on the structural and surface properties of reduced layered double hydroxides of magnesium and aluminum // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 26–31. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов с общей формулой: $[(M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{A+}[(An^{n-})_{Al/n} mH_2O]]$, где M^{z+} — металл в степени окисления +2 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.), M^{3+} — металл в степени окисления +3 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и др.), An — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) [1, 2].

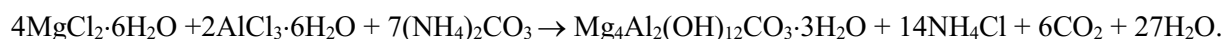
Благодаря разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости, СДГ и продукты их прокаливания — смешанные оксиды — являются высоко востребованными продуктами. Область применения СДГ довольно обширна: в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов с высокой поглотительной способностью, добавок к полимерным материалам, для модифицирования электродов в электрохимии [3–7].

Слоистые двойные гидроксиды обладают уникальным свойством — «эффектом памяти», которое заключается в способности продукта прокаливания СДГ восстанавливать первоначальную слоистую структуру при регидратации в водных растворах различного состава. При этом во вновь образующееся межслоевое пространство возможно введение различных анионов, в том числе органических, что дает возможность получать материалы с заданными свойствами для конкретных практических целей [7–9].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий регидратации (продолжительности и состава восстановительной среды) на структурно-поверхностные свойства (удельные поверхность, объем пор и пр.) восстановленных СДГ магния и алюминия.

Экспериментальная часть и методы

Получение двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ) осуществляли методом твердофазного синтеза [10] по уравнению:



Термообработку синтезированного образца Mg-Al СДГ проводили при температуре 550 °С в течение 3 ч.

Для изучения влияния условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных Mg-Al СДГ, 0,5 г прокаленного при 600 °С Mg-Al СДГ репульпировали в 100 мл дистиллированной воды и растворах NaHCO_3 с концентрациями 0,1 и 1 моль/л, после чего суспензии выдерживались при перемешивании в течение 2 и 6 ч. По завершении процесса суспензии разделялись на фильтре, полученные осадки промывались на фильтре до достижения рН промывных вод ~ 7, сушились до постоянной массы при 100 °С и анализировались.

Химический состав исследуемых материалов определяли с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Perkin – Elmer 3030.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 0.154059$ нм) в диапазоне 2Θ от 6 до 70 ° при скорости сканирования 2 °/мин. Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Структурно-поверхностные характеристики образцов определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Обсуждение

Идентификация фаз синтезированного образца Mg-Al СДГ показала, что он представляет собой слоистый гидроксид состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который является аналогом природного минерала квинтинита [11] (рис. 1). Физико-химические свойства образца даны в [12].

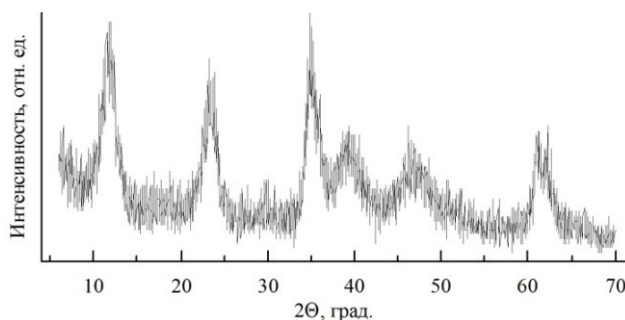


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца Mg-Al СДГ

На рисунке 2 представлена изотерма сорбции — десорбции азота на исходном образце Mg-Al СДГ, на рисунке 3 — распределение его объема пор по их диаметру. На рисунках 4 и 5 представлены изотермы сорбции—десорбции азота и распределение объема пор по их диаметру восстановленных образцов Mg-Al СДГ соответственно.

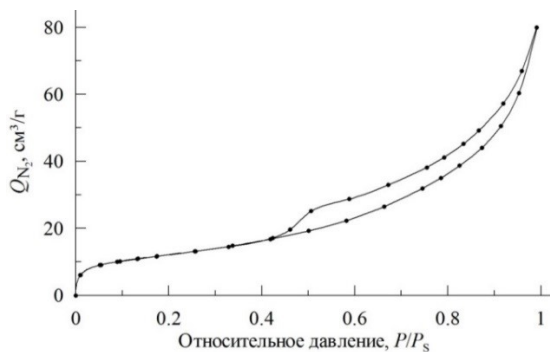


Рис. 2. Изотерма сорбции — десорбции N_2 исходного образца Mg-Al СДГ

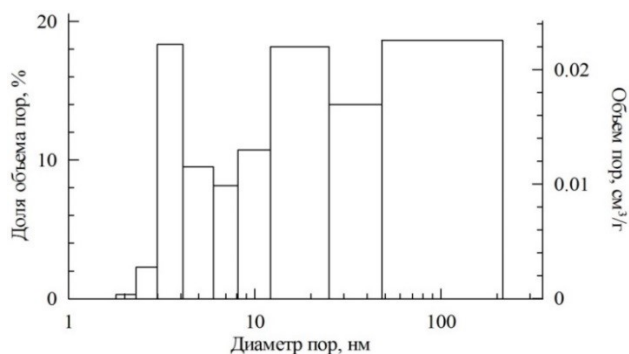


Рис. 3. Распределение объема пор по их диаметру исходного образца Mg-Al СДГ

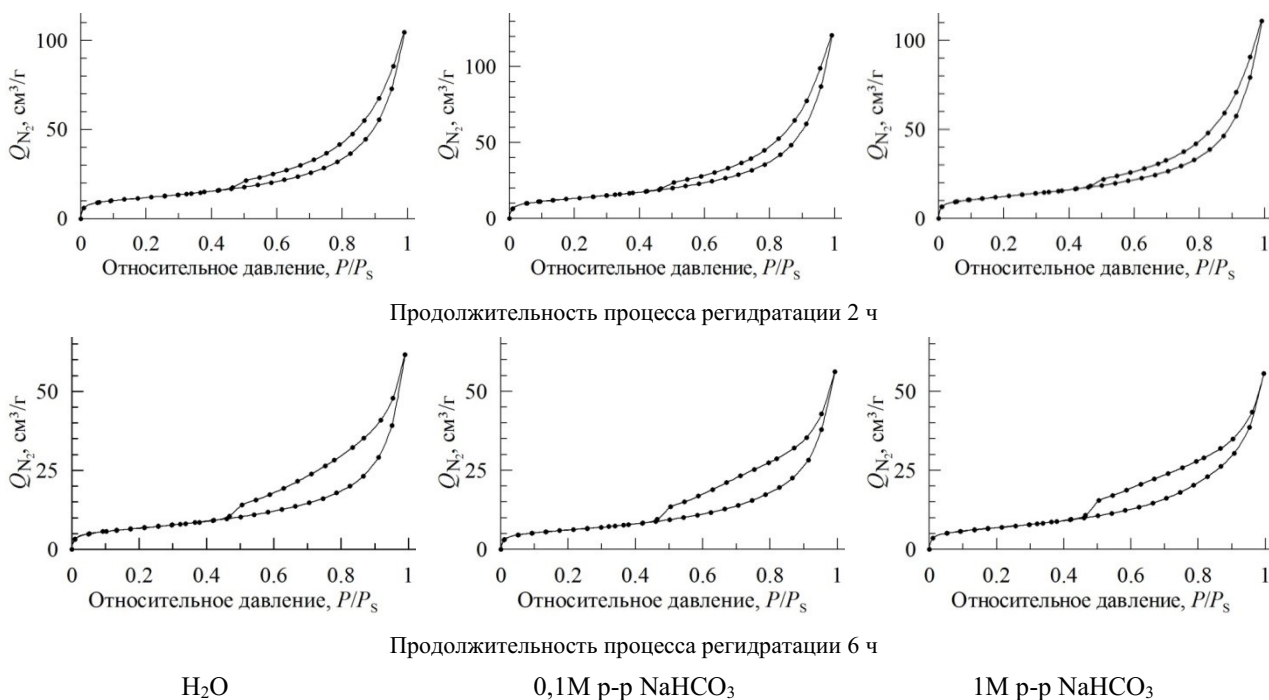


Рис. 4. Изотермы сорбции — десорбции N_2 восстановленных образцов Mg-Al СДГ

Вид изотерм восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4) существенно не отличается от изотермы исходного образца СДГ (см. рис. 2). На них также присутствует петля гистерезиса, характерная для мезопористых веществ. Относительно небольшое увеличение сорбированного азота в области малых значений относительного давления P/P_s ($< 0,05$), как и в случае исходного образца, говорит об отсутствии (или незначительном количестве) микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм), для которых характерен резкий рост количества сорбированного вещества (в данном случае — N_2) в интервале малых значений P/P_s .

Однако относительно бóльшая площадь петли гистерезиса на изотермах сорбции восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4), полученных при продолжительности процесса регидратации 6 ч, по сравнению с исходным и регидратированными образцами, полученными при продолжительности процесса восстановления 2 ч, может говорить об относительно бóльшем объеме мезопор, присутствующих в них.

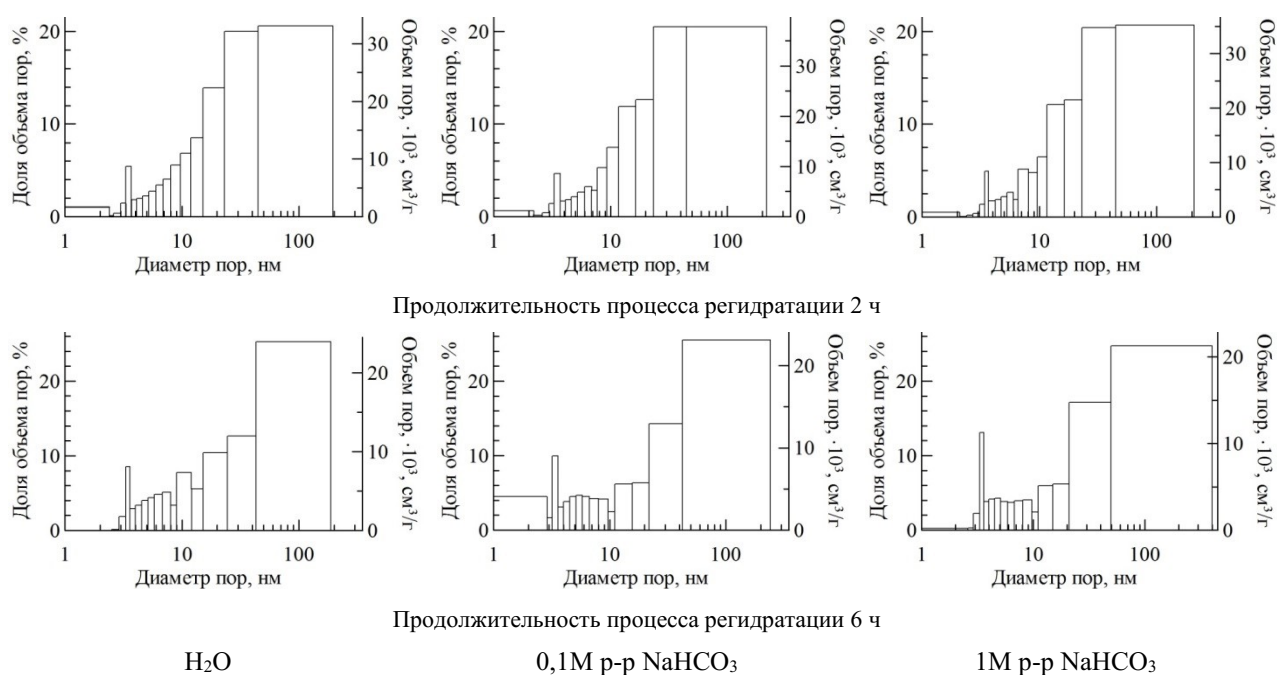


Рис. 5. Распределение объема пор по их диаметру восстановленных образцов Mg-Al СДГ

Вид изотерм восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4) существенно не отличается от изотермы исходного образца СДГ (см. рис. 2). На них также присутствует петля гистерезиса, характерная для мезопористых веществ. Относительно небольшое увеличение сорбированного азота в области малых значений относительного давления P/P_s ($< 0,05$), как и в случае исходного образца, говорит об отсутствии (или незначительном количестве) микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм), для которых характерен резкий рост количества сорбированного вещества (в данном случае — N_2) в интервале малых значений P/P_s .

Однако относительно бóльшая площадь петли гистерезиса на изотермах сорбции восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4), полученных при продолжительности процесса регидратации 6 ч, по сравнению с исходным и регидратированными образцами, полученными при продолжительности процесса восстановления 2 ч, может говорить об относительно бóльшем объеме мезопор, присутствующих в них.

Анализ представленных данных по распределению пор (см. рисунки 3 и 5) показывает, что все образцы можно отнести к мезо-макропористым веществам. При этом доли макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) и микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) у исходного и восстановленных образцов, независимо от среды восстановления, примерно одинаковы и составляют ~ 20 и менее 1 % от общего объема пор соответственно, что подтверждает ранее сделанные выводы на основании изотерм сорбции — десорбции (см. рисунки 2 и 4).

Увеличение продолжительности процесса регидратации до 6 ч приводит к повышению доли объема макропор в общем объеме пор до ~ 25 %, при этом наблюдается более равномерное распределение объема мезопор по их диаметру: доля объема пор, обладающих диаметром 20–50 нм, снижается с ~ 20 до 12–16 %, доля объема пор с диаметром 2–10 нм увеличивается от 25–30 до 40–45 %.

В таблице представлены основные структурно-поверхностные свойства образцов, полученные методами БЭТ и ВЖН.

Анализ данных таблицы показывает, что образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 ч (независимо от используемой среды) имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), существенно не отличающиеся от исходного образца СДГ. В то же время значение такого важного показателя, как удельный объем пор, возрастает в 1.3–1.5 раза (с 0.121 до 0.159–0.183 см³/г). Это можно объяснить образованием на начальном этапе восстановления относительно мелких частиц СДГ, структура которых имеет большое количество дефектов. При увеличении продолжительности процесса восстановления (регидратации) до 6 ч происходит

перекристаллизация образовавшихся частиц СДГ и упорядочивание их структуры (снижение дефектности), что приводит к снижению как удельной поверхности частиц, так и их пористости (удельного объема пор) в 1.9 раза для обоих показателей.

Структурно-поверхностные свойства образцов Mg-Al СДГ

Показатель	№ образца						
	Исх.	1	2	3	4	5	6
Среда		H ₂ O	0,1 М NaHCO ₃	1 М NaHCO ₃	H ₂ O	0,1 М NaHCO ₃	1 М NaHCO ₃
Время восстановления, ч		2			6		
1, Удельная поверхность, БЭГ ($S_{\text{БЭГ}}$), м ² /г	43,82	41,92	47,08	44,22	23,97	21,81	24,51
2, Удельная поверхность микропор ($d < 1,7$ нм), м ² /г	0,41	3,75	2,78	2,22	0,37	1,08	0,71
3, Удельная внешняя поверхность ($S_{\text{внешн.}}$), м ² /г	43,41	38,17	44,30	42,00	23,60	20,73	23,80
4, Удельный объем пор ($1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$), ВЛН, см ³ /г	0,121	0,159	0,183	0,169	0,095	0,086	0,084
5, Средний диаметр пор, ВЛН, нм	8,88	12,43	12,74	12,68	11,62	11,23	10,13

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено.

1. Все восстановленные образцы Mg-Al СДГ сохраняют структуру исходного образца, вид изотерм сорбции — десорбции азота которых существенно не отличается от первоначального.

2. Распределение пор по их объему показывает, что все образцы можно отнести к мезо-макропористым веществам. При этом доли макропор ($d_{\text{пор.}} > 50$ нм) и микропор ($d_{\text{пор.}} < 2$ нм) у исходного и восстановленных образцов, независимо от среды восстановления, примерно одинаковы и составляют ~ 20 и менее 1 % от общего объема пор соответственно.

3. Увеличение продолжительности процесса регидратации до 6 ч приводит к повышению доли объема макропор в общем объеме пор до ~ 25 %, при этом наблюдается более равномерное распределение объема мезопор по их диаметру: доля объёма пор, обладающих диаметром 20–50 нм, снижается с ~ 20 до 12–16 %, доля объема пор с диаметром 2–10 нм увеличивается от 25–30 до 40–45 %.

Список источников

- Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173–301.
- Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. New York: Nova Publishers, 2001. P. 439.
- Рыльцова И. Г., Нестройная О. В., Лебедева О. Е. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния — кобальта — железа со структурой гидроталькита // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659.
- Белов В. В., Марков В. И., Сова С. Б. Mg-Al слоистые двойные гидроксиды: получение, строение и каталитический потенциал в конденсации циклогексанона с ацетонитрилом // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 8. С. 1028–1035.
- Бельская О. Б., Леонтьева Л. Н., Гуляева Т. И. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 544–565.
- Степанова Л. Н., Бельская О. Б., Леонтьева Н. Н. Влияние соотношения Al/Mg в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) // Журнал Сибирского Федерального университета. Сер. Химия. 2012. Т. 5, № 4. С. 361–375.
- Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. V. 20, No. 4. P. 777–783.
- Леонтьева Н. Н., Черепанова С. В., Дроздов В. А. Терморазложение слоистых двойных Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga гидроксидов: структура, особенности гидроксидных, дегидратированных и оксидных фаз // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, приложение № 1 (обзоры). С. 145–162.
- Sokol D., Khemkaite-Romanuske K. Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide // Materials Science (MEDZIAGOTYRA). 2017. V. 23. No. 2. P. 144–148.
- Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия / Матвеев В. А., Майоров Д. В.; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3.

11. Кривовичев С. В., Антонов А. А., Житова Е. С., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г., Яковенчук В. Н. Квинтинит-1М из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия): кристаллическая структура и свойства // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7: Геология, География. 2012. № 2. С. 3–10.
12. Матвеев В. А., Копкова Е. К., Майоров Д. В., Михайлова О. Б. Новый подход к синтезу Mg–Al слоистых гидроксидов // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 2. С. 57–63. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63

References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, 1991, vol. 11, pp. 173–301.
2. Layered double hydroxides: present and future. Edit. by V. Rives. New York, Nova Publishers, 2001, p. 439.
3. Ryl'cova I. G., Nestrojnaja O. V., Lebedeva O. E. Sintez i izuchenie novyh sloistyh gidroksidov magnija — kobal'ta — zheleza so strukturoj gidrotal'kita [Synthesis and study of new layered magnesium-cobalt-iron hydroxides with hydrotalcite structure]. *Zhurnal neorganicheskoj himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1652–1659. (In Russ.).
4. Belov V. V., Markov V. I., Sova S. B. Mg-Al sloistye dvojnje gidroksidy: poluchenie, stroenie i kataliticheskij potencial v kondensacii ciklogeksanona s acetonitriplom [Mg-Al layered double hydroxides: preparation, structure and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 87, no. 8, pp. 1028–1035. (In Russ.).
5. Bel'skaja O. B., Leont'eva L. N., Guljaeva T. I. Issledovanie struktury Mg-Al i Ni-Al oksidnyh nositelej katalizatorov pererabotki uglevodorodov, poluchennyh iz sloistyh dvojnnyh gidroksidov [Investigation of the structure of Mg-Al and Ni-Al oxide carriers of catalysts for processing hydrocarbons obtained from layered double hydroxides]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2016, vol. 57, no. 4, pp. 544–565. (In Russ.).
6. Stepanova L. N., Bel'skaja O. B., Leont'eva N. N. Vlijanie sootnoshenija Al/Mg v sostave sloistyh dvojnnyh gidroksidov na sorbciju hloridnyh kompleksov Pt (IV) [Effect of the Al/Mg ratio in the composition of layered double hydroxides on the sorption of Pt(IV) chloride complexes]. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Serija: Himija* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry], 2012, vol. 5, no. 4, pp. 361–375. (In Russ.).
7. Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2016, vol. 20, no. 4, pp. 777–783.
8. Leont'eva N. N., Cherepanova S. V., Drozdov V. A. Termorazlozhenie sloistyh dvojnnyh Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga gidroksidov: struktura, osobennosti gidroksidnyh, degidratirovannyh i oksidnyh faz [Thermal decomposition of layered double Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga hydroxides: structure, features of hydroxide, dehydrated and oxide phases]. *Zhurnal strukturnoj himii* [Journal of Structural Chemistry], 2014, vol. 55, pp. 145–162. (In Russ.).
9. Sokol D., Khemkaite-Romanuske K. Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide. *Materials Science (MEDZIAGOTYRA)*, 2017, vol. 23, no. 2, pp. 144–148.
10. Pat. 2678007 RF. Sposob poluchenija sloistogo gidroksida magnija i aljuminija [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide]. Matveev V. A., Majorov D. V. Publ. 22.01.2019, Bull. no. 3. (In Russ.).
11. Krivovichev S. V., Antonov A. A., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Krivovichev V. G., Jakovenchuk V. N. Kvintinit-1M iz Bazhenovskogo mestorozhdenija (Srednij Ural, Rossija): kristallicheskaja struktura i svojstva [Quintinite-1M from Bazhenov deposit (Middle Urals, Russia): crystal structure and properties]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Serija 7: Geologija, Geografija* [Bulletin of St. Petersburg University. Series 7: Geology, Geography], 2012, no. 2, pp. 3–10. (In Russ.).
12. Matveev V. A., Koptkova E. K., Maiorov D. V., Mikhailova O. B. Novyj podhod k sintezu Mg–Al sloistyh gidroksidov [A new approach to the synthesis of Mg–Al layered hydroxides]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2020, vol. 21, no. 2, pp. 57–63. (In Russ.). doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

E. K. Koptkova — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 544.527.5
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОНИТЕЙ ИНДИЙ-ЦИНК ОКСИДА

Надежда Павловна Маркова¹, Ольга Яковлевна Березина²

^{1, 2}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*khomlyk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1954-7300>*

²*berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>*

Аннотация

Приведены три варианта синтеза нанонитей индий-цинк оксида методом электроспиннинга, также результаты измерения чувствительности нанонитей к ультрафиолетовому облучению в диапазоне длин волн 230–290 нм. Показано, что наибольшей чувствительностью обладают нанонити, приготовленные из ацетата цинка двух водного с добавлением нитрата индия при соотношении In : Zn = 1 : 1.

Ключевые слова:

индий-цинк оксид, электроспиннинг, ультрафиолетовое излучение

Для цитирования:

Маркова Н. П., Березина О. Я. Синтез и фотоэлектрические свойства нанонитей индий-цинк оксида // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 32–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

Original article

SYNTHESIS AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF INDIUM-ZINC OXIDE NANOFIBERS

Nadezhda P. Markova¹, Olga Ya. Berezina²

^{1, 2}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*khomlyk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1954-7300>*

²*berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>*

Abstract

Three options for the indium-zinc oxide nanofibers synthesis by electrospinning and the results of measuring the nanofibers sensitivity to ultraviolet irradiation in the wavelength range of 230–290 nm are presented. It has been shown that nanofibers prepared from dihydrous zinc acetate with the addition of indium nitrate at a ratio of In : Zn = 1 : 1 have the highest sensitivity.

Keywords:

indium-zinc oxide, electrospinning, ultraviolet radiation

For citation:

Markova N. P., Berezina O. Ya. Synthesis and photoelectric properties of indium-zinc oxide nanofibers // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 32–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

Введение

Наноструктурированные оксиды металлов представляют особый интерес в различных областях науки и техники. Протяженные наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) обладают рядом свойств, позволяющих использовать их в сенсорных технологиях. Вследствие высокого отношения площади поверхности к объему, нановолокна также гораздо более чувствительны к внешнему воздействию (электромагнитное излучение, газы, потоки частиц и т. п.), чем объемные и пленочные структуры.

Исходным материалом для нанонитей на основе оксида In–Zn (IZO) является оксид цинка — широкозонный прозрачный полупроводник [1], который характеризуется высокой чувствительностью к воздействию ультрафиолета (УФ), а также является одним из наиболее распространенных материалов для газовых сенсоров [1, 2].

Однако низкая проводимость недопированного оксида цинка затрудняет его применение и приводит к необходимости понижения сопротивления функционального материала. Это достигается введением донорных примесей из элементов III группы, среди которых In³⁺ наиболее часто используется в легировании ZnO [1].

Цель данной работы — подбор методики синтеза нанонитей индий-цинк оксида с различным атомным соотношением In и Zn и изучение их чувствительности к ультрафиолетовому излучению.

Результаты

Синтез нанонитей индий-цинк оксида проводился методом электроспиннинга, являющимся одним из разновидностей золь-гель метода. Формирование нанонитей происходит в электростатическом поле в струе раствора полимера или полимерного расплава. Синтезированные нанонити отжигались в программируемой вакуумной печи (OTF-1200X) в воздушной среде при температуре 600 °С в течение 5 ч. Целью отжига являлось удаление из них органических соединений и формирование устойчивых индий-цинк оксид соединений. Фотографии нанонитей (рис. 1) были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HitachiSU1510. На фотографиях видно, что материал имеет нитевидную структуру. Диаметр синтезированных нанонитей составил 40–80 нм.

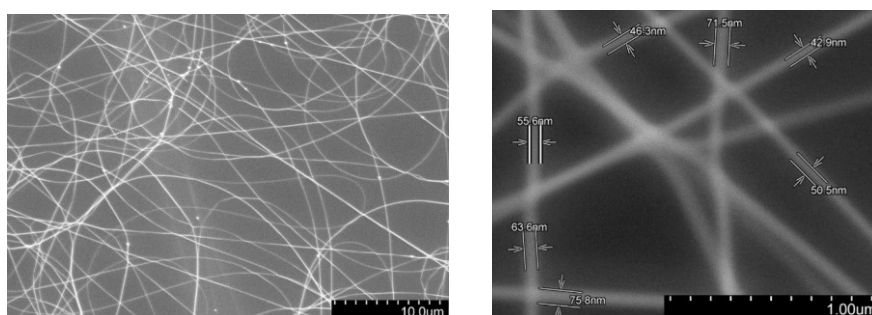
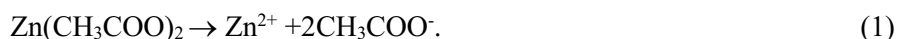


Рис. 1. Фотографии индий-цинк оксид нанонитей, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1510

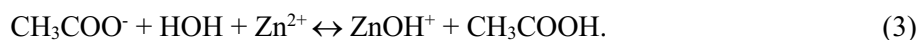
Для синтеза был использован раствор из металлосодержащих соединений в этаноле. Для получения нанонитей индий-цинк оксид к смеси растворов ацетата цинка двухводного $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$ в воде добавлялся раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона ($M_r = 1,3 \cdot 10^6$ г/моль) в этаноле. Были приготовлены растворы с различным атомным содержанием In и Zn (закладка делалась на чистый индий, In — 95 ат. % Zn 5 ат. %, In — 80 ат. % Zn 20 ат. %, In — 40 ат. % Zn 60 ат. %, In — 50 ат. % Zn 50 ат. %, In — 20 ат. % Zn 80 ат. %, чистый Zn).

В процессе приготовления растворов было замечено, что чем больше процентное содержание цинка в растворе, тем быстрее раствор мутнел и выпадал осадок. Если раствор, содержащий In — 95 ат. %, Zn 5 ат. %, может храниться на протяжении нескольких месяцев, то раствор с атомным содержанием In — 20 ат. % Zn 80 ат. % выпадал в осадок уже через несколько минут.

Ацетат цинка — растворимая в воде соль, является сильным электролитом. В водном растворе полностью диссоциирует на ионы: катионы цинка и ацетат-анионы. Процесс диссоциации данной соли может быть представлен в виде следующей схемы:



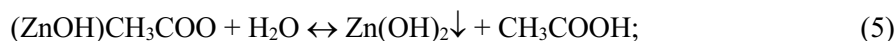
Так как эта соль образована слабым основанием и слабой кислотой, в водном растворе она подвергается гидролизу, при этом гидролиз идет как по катиону цинка, так и по ацетат-аниону и осуществляется по двум последовательным ступеням. Первая ступень гидролиза ацетата цинка описывается следующим уравнением в молекулярном виде:



Уравнение (3) является сокращенным ионным уравнением:



На второй ступени гидролизу подвергается ацетат гидроксицинка — продукт первой ступени. Соответствующие уравнения (молекулярное (5) и сокращенное ионное (6)) представлены ниже:



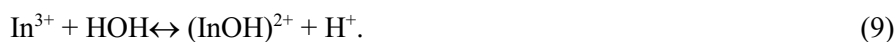
При стандартных условиях отсутствие помутнения раствора вследствие образования малорастворимого гидроксида цинка свидетельствует о том, что гидролиз данной соли протекает по первой ступени.

Нитрат индия (III) — соль, растворимая в воде, также является сильным электролитом. В водном растворе полностью диссоциирует на ионы: катионы индия и нитрат-анионы:

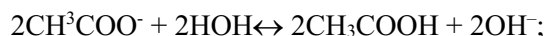
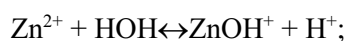


Так как нитрат индия — образованная слабым основанием и сильной кислотой соль, то его гидролиз идет только по катиону индия (III).

Отсутствие помутнения также свидетельствует о том, что гидролиз идет по первой ступени:



При сливании двух водных растворов ацетата цинка и нитрата индия (III) наблюдалось помутнение раствора. Выпадение осадка может быть объяснено взаимным усилением гидролиза присутствующими в растворе ионами. Этот процесс может быть описан следующей схемой:



Осадок может содержать гидроксид цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Не исключается также возможность образования солей катиона оксоиндия (III):



Исключить выпадение осадка можно путем подавления гидролиза, в частности, путем добавления кислоты. В эксперименте для подавления гидролиза использовалась уксусная кислота.

Согласно принципу Ле Шателье (если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие), так как одним из продуктов гидролиза ацетата цинка является сама уксусная кислота (см. уравнения 2, 3), то увеличение ее концентрации в системе смещает гидролитическое равновесие справа налево, гидролиз ацетата цинка подавляется. Одновременно уксусная кислота подавляет гидролиз нитрата индия (III):



Уксусная кислота как слабый электролит диссоциирует частично и обратимо, в растворе присутствует в молекулярной и ионной формах. Присутствие в растворе уксусной кислоты свободных ионов водорода увеличивает их концентрацию в системе. Гидролитическое равновесие в схеме (12) смещается влево, гидролиз нитрата индия также подавляется.

Также было решено попробовать заменить ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в работе сравниваются электрические свойства нитей индий-цинк оксида, приготовленных тремя способами, с использованием: 1) раствора ацетата цинка двухводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле; 2) раствора ацетата цинка двухводного

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$ в этаноле с добавлением концентрированной уксусной кислоты; 3) раствора нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$ в этаноле.

Для оценки чувствительности индий-цинк оксид нанонитей с различным атомным содержанием In/Zn был использован источник ультрафиолетового излучения «Фотон», который помещался непосредственно над образцом на расстоянии 5 см. По техническому паспорту «Фотон» — источник слабого ультрафиолетового излучения в области длин волн 230–290 нм. Время облучения образцов было одинаковым и составляло 2 мин.

Электрические свойства IZO нановолокон были исследованы с помощью источника-измерителя Keithley 2410. Для измерения вольтамперных характеристик нанонити напылялись на SiO_2 подложку, отжигались, сверху через маску напылялись золотые контакты.

На рисунках 2, 3 показаны зависимости чувствительности образцов с различными атомными соотношениями In и Zn к УФ-излучению, полученных тремя способами (первый — с использованием в качестве прекурсора ацетата цинка двухводного (см. рис. 2); второй — с добавлением уксусной кислоты (см. рис. 3, а); третий — с использованием цинка азотнокислого (см. рис. 3, б)). Установлено, что во всех случаях максимальный рост проводимости достигается при соотношении In : Zn = 1 : 1. За чувствительность в данном случае принимаем отношение тока при освещении образца к темновому току.

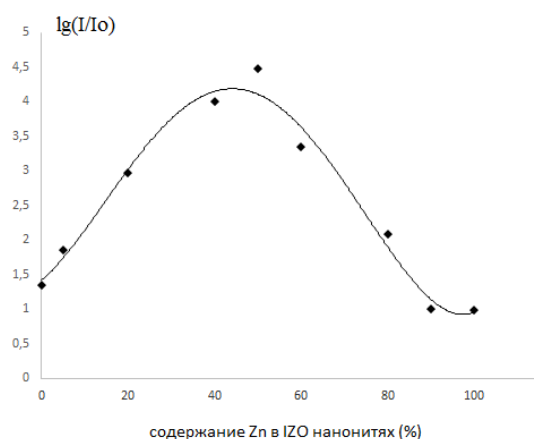


Рис. 2. Чувствительность к УФ-излучению нанонитей IZO, синтезированных с применением ацетата цинка двухводного ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)

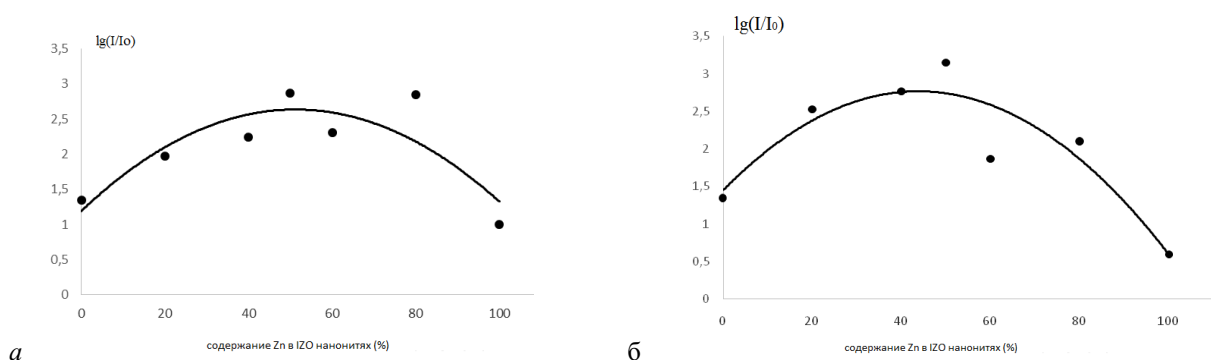


Рис. 3. Чувствительность к УФ-излучению нанонитей IZO: а — синтезированных с применением ацетата цинка двухводного ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) с добавлением концентрированной уксусной кислоты; б — синтезированных с применением цинка азотнокислого $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Проводимость нанонитей при включении и выключении источника УФ-излучения возрастает и спадает медленно (рис. 4). Времена нарастания и спада тока составляли около 100 и 200 с соответственно.

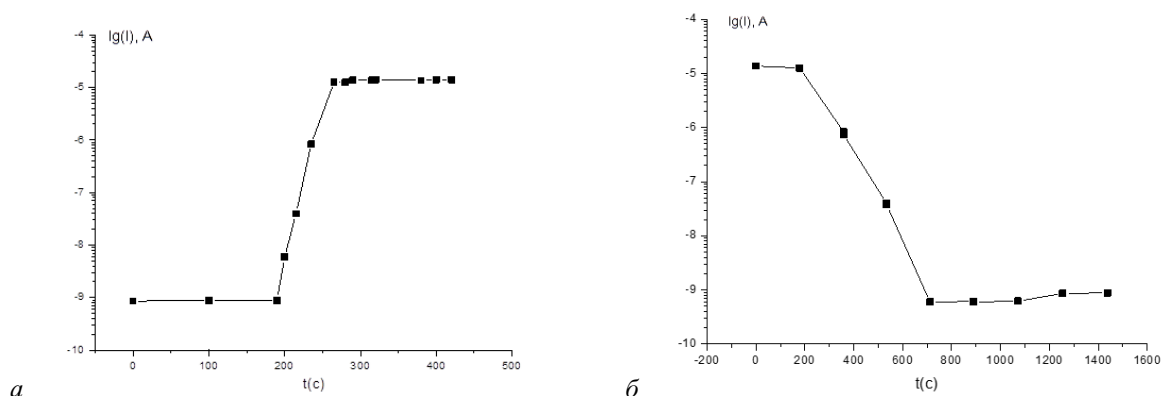


Рис. 4. Нарастание тока в образце IZO с содержанием индия 50 ат. % после включения (а), спад тока в образце IZO с содержанием индия 50 ат. % после выключения (б) источника УФ-излучения

Медленные повышение и спад проводимости могут быть связаны с фотохимическими процессами десорбции — адсорбции кислорода с поверхностями нитей. Молекулы кислорода из окружающей среды легко абсорбируются на поверхности нанонитей путем захвата свободных электронов из зоны проводимости, при этом молекулы становятся отрицательно заряженными ионами. Под воздействием УФ-излучения в нанонитях IZO генерируются электронно-дырочные пары. Затем фотогенерируемые дырки рекомбинируют с адсорбированными ионами кислорода с образованием молекул кислорода, которые затем десорбируются с поверхности нанонитей [3]. Одновременно происходит увеличение числа электронов в зоне проводимости. Под действием приложенного напряжения смещения свободные электроны движутся к аноду, и возникает фототок. Чем больше площадь поверхности IZO нанонитей, тем больше адсорбируется и десорбируется молекул кислорода с их поверхности при УФ-облучении и, соответственно, больше фототок.

Выводы

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что наибольшую чувствительность к ультрафиолетовому излучению показывают нанонити, приготовленные из ацетата цинка двухводного ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) с добавлением нитрата индия $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$. При соотношении $In : Zn = 1 : 1$ у них проводимость возрастает на 4,5 порядка.

Список источников

1. Воробьева Н. А. Нанокристаллический ZnO (M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / МГУ. М., 2015. С. 180.
2. Leonardi S. G. Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor // *Chemosensors*. 2017. V. 5. P. 17. doi: 10.3390/chemosensors5020017
3. Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment / M. H. Mamat, Z. Khusaimi, M. M. Zahidi, M. R. Mahmood // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. doi: 10.1143/JJAP.50.06GF05

References

1. Vorob'eva N. A. *Nanokristallicheskiy ZnO(M) (M = Ga, In) dlya gazovykh sensorov i prozrachnykh elektrodov: dis. ... kand. him. nauk* : 02.00.01; [Nanocrystalline ZnO(M) (M = Ga, In) for gas sensors and transparent electrodes: PhD Thesis. Chemical Sciences]. Moscow, 2015, p.180. (In Russ.).
2. Leonardi S. G. Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications. *Chemosensors*, 2017, vol. 5, p. 17. doi: 10.3390/chemosensors5020017
3. Mamat M. H., Khusaimi Z., Zahidi M. M., Mahmood M. R. Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50. doi: 10.1143/JJAP.50.06GF05

Информация об авторах

Н. П. Маркова — старший преподаватель;

О. Я. Березина — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

N. P. Markova — Lecturer;

O. Ya. Berezina — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 546.34'882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ЛЕГИРОВАННОЙ МАГНИЕМ И ИТТРИЕМ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$

**Софья Михайловна Маслобоева¹, Лариса Геннадьевна Арутюнян²,
Михаил Николаевич Палатников³**

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

²*larisa7500@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5145-764X>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

Приведены результаты исследований по синтезу легированного одновременно магнием и иттрием пентаоксида ниобия ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Y}$) и полученной на его основе шихты ниобата лития ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$). Разработана технологическая схема и определены оптимальные условия на каждой стадии процесса, в соответствии с которыми синтезирована монофазная шихта заданного состава, предназначенная для выращивания кристаллов ниобата лития высокого оптического качества.

Ключевые слова:

пентаоксид ниобия, ниобат лития, шихта, легирование

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н. Технологические подходы к получению легированной магнием и иттрием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

Original article

TECHNOLOGICAL APPROACHES TO OBTAINING MAGNESIUM AND YTTRIUM-DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE FOR GROWING $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$ SINGLE CRYSTALS

Sofya M. Masloboeva¹, Larisa G. Arutyunyan², Mikhail N. Palatnikov³

^{1, 2, 3}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

²*larisa7500@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5145-764X>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

The results of studies on the synthesis of niobium pentoxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Y}$) simultaneously doped with magnesium and yttrium and a charge of lithium niobate ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$) obtained on its basis have been presented. A technological scheme has been developed and optimal conditions have been determined at each stage of the process. In accordance with them, a monophase charge of a given composition has been synthesized. The charge is intended for growing lithium niobate crystals of high optical quality.

Keywords:

niobium pentoxide, lithium niobate, charge, doping

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0016.

For citation:

Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N. Technological approaches to obtaining magnesium and yttrium-doped lithium niobate charge for growing $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$ single crystals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.006

Введение

Ниобат лития конгруэнтного состава является универсальным диэлектриком, интегрированным в оптоэлектронные и лазерные устройства. Он перспективен для использования в новых разработках оптических датчиков и быстрой оптической связи. Основным недостатком этого материала является низкий порог оптического повреждения [1–4], который может быть значительно увеличен за счет введения в кристалл LiNbO_3 легирующих катионов с постоянной валентностью (нефоторефрактивных катионов) [5]. Исследование и создание технологий оптических материалов на основе активно-нелинейных кристаллов, активированных редкоземельными элементами (Ln), Mg, Zn и др. в сочетании друг с другом, является задачей большой научной и практической значимости. Известно, что концентрация легирующих компонентов в кристаллических порошках LiNbO_3 , их однородность, дисперсность и монофазность определяют свойства получаемых на их основе материалов. Так, легирование кристаллов ниобата лития Ln улучшает их эмиссионные свойства, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов. При этом свойства неразрывно связаны с расположением примеси в решетке кристалла и особенностями упорядочения структуры вдоль полярной оси [6]. Поэтому поиск новых, более эффективных способов синтеза $\text{LiNbO}_3:\text{Me:Ln}$, изучение особенностей влияния легирующей добавки и способа легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристаллов LiNbO_3 весьма актуальны и способствуют созданию материалов с высокой структурной и оптической однородностью, тем самым расширяя области их использования.

Целью данной работы является разработка технологической схемы синтеза монофазной шихты ниобата лития, легированной одновременно магнием и иттрием в заданных концентрациях с химически однородно распределенной примесью.

Методика

Задачей исследования являлось получение шихты ниобата лития с содержанием легирующих примесей $[\text{Mg}] = 4,5$ мол. % и $[\text{Y}] = 0,4$ мас. %. Синтез $\text{LiNbO}_3:\text{Mg:Y}$ проводили с использованием метода гомогенного легирования [7].

Легированные магнием и иттрием пентаоксиды ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$ (прекурсор) получали в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. В исследованиях использовали растворы состава, г·л⁻¹: Nb_2O_5 — 145,3, F⁻ — 141,5, которые получали при растворении оксида Nb_2O_5 (ос. ч.) в HF (ос. ч.). Добавку магния в виде его оксида MgO (ос. ч.) осуществляли в высокочистый фторидный ниобиевый раствор [8]. Из Nb-Mg-содержащего раствора 25 %-м раствором NH_4OH (ос. ч.) осаждали гидроксидный осадок до pH ~ 11–12, который отфильтровывали на нутч-филт্রে и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T : V_{\text{ж}} = 1 : 3$. Подсушенный до влажности 60–70 % при 90 °C гидроксидный остаток смешивали при $T : V_{\text{ж}} = 1 : 2$ с азотнокислым раствором Y. Смесь перемешивали в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу отфильтровывали, осадок промывали деионизированной водой при $T : V_{\text{ж}} = 1 : 2$, сушили при 110 °C и прокаливали при 1000 °C в течение 3 ч в электропечи сопротивления «СНОЛ 6/12-В». В ходе проведенных операций получали прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$. Расчетное значение MgO в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$ равнялось 1,37 мас. % MgO. С учетом потерь Mg с фильтрами и промывными водами избыток Mg составлял 1 %. Допирующую примесь Y вводили в гидроксидный осадок, используя его азотнокислый раствор, который приготавливали путем растворения оксида Y_2O_3 (ос. ч.) в HNO_3 (ос. ч.). Расчетные значения Y_2O_3 в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$ составляли 0,56 мас. % Y_2O_3 .

Шихту $\text{LiNbO}_3:\text{Mg:Y}$ конгруэнтного состава (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) получали методом твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$ и Li_2CO_3 (ос. ч.). Расчет необходимого количества Li_2CO_3 проводили с учетом содержания Mg и Y в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$. Процесс синтеза шихты осуществляли в электропечи сопротивления «СНОЛ 6/12-В» при температуре 1100 °C в течение 3 ч.

Содержание ниобия в $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg:Y}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg:Y}$ анализировали гравиметрическим методом с предварительным переводом твердых образцов в раствор. Определяли: концентрацию катионных примесей в прекурсорах и шихте — методом спектрального анализа на приборе ДФС-13; содержание

в них легирующих примесей Mg и Y — методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-GV»; фтор в легированной шихте — методом пирогидролиза; концентрацию Li в шихте — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).



Рис. 1. Технологическая схема получения шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$ методом гомогенного легирования

Рентгенофазовый анализ (РФА) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Y}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$ проводили на дифрактометре XRD 6100 (Shimadzu). Для идентификации фаз использовали базу данных “JCPDS-ICDD 2021” (Международный центр дифракционных данных).

Результаты

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, концентрация легирующих примесей в прекурсоре и шихте составила, мас. %: Nb_2O_5 : 0,774 Mg : 0,447 Y, LiNbO_3 : 0,697 Mg : 0,388 Y. Это соответствует заданным значениям в пределах погрешности используемого метода анализа.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подтверждено, что при выбранных условиях синтеза шихты ниобата лития в соответствии с разработанной технологической схемой остаточное содержание иттрия в фильтратах и промывных водах находилось на уровне следовых количеств, что свидетельствует о практически полном переводе легирующей примеси Y из его азотнокислого раствора в пентаоксид ниобия (таблица). При этом суммарные потери магния с фильтратами и промывными водами значительны, но они учитываются при введении избытка оксида магния.

Содержание Mg и Y в фильтрах и промывных растворах
 в процессе получения прекурсора Nb₂O₅:Mg:Y

Определяемый элемент	Единица измерения	Nb ₂ O ₅ :Mg:Y	
		Фильтрат	Промывной раствор
Mg	мг/л	0,79	0,56
Y	мкг/л	0,150	0,066

Установлено, что концентрация катионных примесей в мас. % составила в прекурсор Nb₂O₅:Mg:Y — Mo, Zr, Al, Ti, Co < 5·10⁻⁴; Fe ≤ 3·10⁻⁴; Mn, Ni, Cu, V < 2·10⁻⁴; Cr, Pb, Sn < 3·10⁻⁴; Ca, Si ≤ 1·10⁻³; в шихте LiNbO₃:Mg:Y — Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al < 2·10⁻⁴; Ca, Si < 1·10⁻³; Ta < 1·10⁻². Содержание фтора в синтезированных продуктах находилось ниже чувствительности используемого в определении метода пирогидролита (< 0,001 мас. %). Данные химического и АЭС-ИСП анализов подтвердили, что по концентрации ниобия (62,26 мас. %) и лития (4,39 мас. %) составы шихты LiNbO₃:Mg:Y соответствуют составу конгруэнтного плавления.

Результаты РФА показали (рис. 2), что прекурсор Nb₂O₅:Mg:Y не является монофазным. В образцах Nb₂O₅:Mg:Y присутствуют фазы: Nb₂O₅ (карточка 00-030-0872), MgNb₂O₆ (карточка 04-001-7552) и фаза YNbO₄ (карточка 04-01-084-8167). Однако данные РФА свидетельствуют, что шихта LiNbO₃:Mg:Y, синтезированная на основе прекурсора Nb₂O₅:Mg:Y, представляет собой монофазный продукт, соответствующий соединению LiNbO₃ (рис. 3, карточка 04-009-5526).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что шихта LiNbO₃:Mg:Y может быть использована в процессе выращивания монокристаллов методом Чохральского.

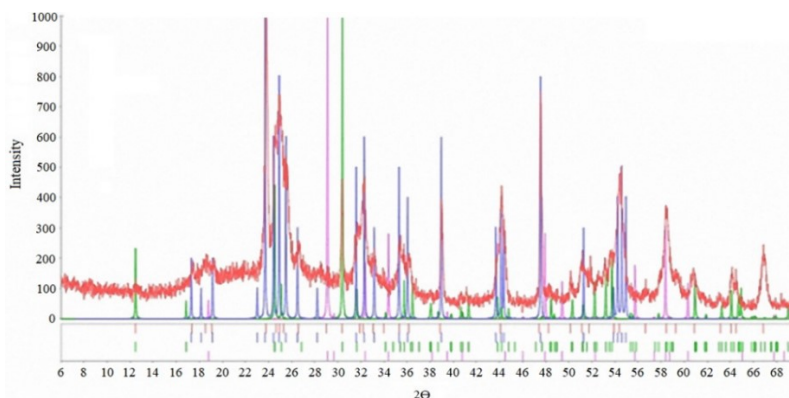


Рис. 2. Дифрактограмма прекурсора Nb₂O₅:Mg:Y

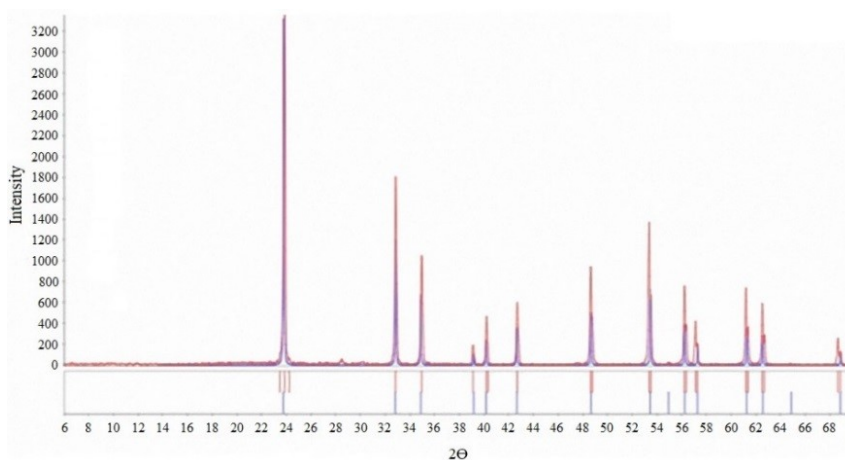


Рис. 3. Дифрактограмма шихты LiNbO₃:Mg:Y

Выводы

На основе проведенных исследований разработаны технологические подходы к получению пентаоксида ниобия и шихты ниобата лития на его основе, легированных одновременно двумя примесями — магнием и иттрием с заданными концентрациями допирующих примесей. Определены условия синтеза монофазной шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Y}$. Полученные результаты могут быть использованы для сравнительной оценки качества легированных магнием и иттрием кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты разного генезиса. Это является важным в ходе разработки промышленной технологии получения новых функциональных материалов на основе ниобата лития применительно к конкретным областям техники.

Список источников

1. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., Minakata M. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO_3 single crystals with various $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. P. 3250. <https://doi.org/10.1063/1.351444>
2. Fontana M. D., Chah K., Aillerie M., Mouras R., Bourson P. Optical damage resistance in undoped LiNbO_3 crystals // *Opt. Mater.* 2001. V. 16. No. 1–2. P. 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00066-5)
3. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. Increased optical damage resistance in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 44. P. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
4. Volk T. R., Rubinina N. M., Woehlecke M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1994. V. 11. P. 1681–1687. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681>
5. Abdi F., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties // *Appl. Phys. A.* 2006. V. 83. No. 3. P. 427–434. [doi:10.1007/S00339-006-3565-5](https://doi.org/10.1007/S00339-006-3565-5)
6. Volk T. R., Pryalkin V. I., Rubinina N. M. Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystal // *Opt. Lett.* 1990. V. 15. P. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
7. Masloboeva S. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Chufyrev P. G. Niobium(V) oxide doped with Mg^{2+} and Gd^{3+} cations: synthesis and structural studies // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2011. V. 56. No. 8. P. 1194–1198.
8. Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* 2017. № 38 (64). С. 34–43.

References

1. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., Minakata M. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO_3 single crystals with various $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios. *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 72, p. 3250. <https://doi.org/10.1063/1.351444>
2. Fontana M. D., Chah K., Aillerie M., Mouras R., Bourson P. Optical damage resistance in undoped LiNbO_3 crystals. *Opt. Mater.*, 2001, vol. 16, no. 1–2, pp. 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00066-5)
3. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, vol. 44, pp. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
4. Volk T. R., Rubinina N. M., Woehlecke M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, vol. 11, pp. 1681–1687. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681>
5. Abdi F., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties. *Appl. Phys. A*, 2006, vol. 83, no. 3. pp. 427–434. [doi:10.1007/S00339-006-3565-5](https://doi.org/10.1007/S00339-006-3565-5)
6. Volk T. R., Pryalkin V. I., Rubinina N. M. Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystal. *Opt. Lett.*, 1990, vol. 15, pp. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
7. Masloboeva S. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Chufyrev P. G. Niobium(V) oxide doped with Mg^{2+} and Gd^{3+} cations: synthesis and structural studies. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 8, pp. 1194–1198.
8. Masloboeva S. M., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Ivanenko D. V. Metody polucheniya legirovannoi shihty niobata litiya dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods for obtaining doped lithium niobate charge for growing single crystals]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, no. 38 (64), pp. 34–43. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Маслбоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Л. Г. Арутюнян — ведущий инженер;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

S. M. Masloboeva — PhD (Technical), lead researcher;
L. G. Arutyunyan — lead engineer;
M. N. Palatnikov —Dr. Sc. (Engineering), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 09.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 09.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 546.883 + 616-006.04
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.007

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Михаил Азарьевич Медков¹, Дина Николаевна Грищенко²

^{1, 2}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Аннотация

Представлен метод синтеза функциональных стеклокерамических материалов на основе Bioglass 45S5 пиролизом смеси органических растворов. Получены образцы биостекол, допированные оксидами циркония(IV) и тантала(V). Исследовано влияние допирования на свойства биостекол методами РФА, РЭМ, ЭДС. Установлено изменение физических и химических свойств Bioglass 45S5 с увеличением содержания функциональной добавки. Полученные материалы перспективны для современной медицины и могут быть использованы для восстановления костной ткани, а также для лечения злокачественных новообразований.

Ключевые слова:

стеклокерамика, диоксид циркония, пентоксид тантала, пиролиз органических растворов

Для цитирования:

Медков М. А., Грищенко Д. Н. Получение функциональных стеклокерамических материалов методом пиролиза органических растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 44–50. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.007

Original article

OBTAINING FUNCTIONAL CERAMIC GLASS MATERIALS BY THE METHOD OF PYROLYSIS OF ORGANIC SOLUTIONS

Michael A. Medkov¹, Dina N. Grishchenko²

^{1, 2}*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Abstract

The paper presents a method for the synthesis of functional glass-ceramic materials based on Bioglass 45S5 by pyrolysis of a mixture of organic solutions. Samples of bioglasses doped with zirconium(IV) and tantalum(V) oxides were obtained. The influence of doping on the properties of bioglasses was studied by the following methods: XRD, SEM, EDX. A change in the physical and chemical properties of Bioglass 45S5 with an increase in the content of a functional additive has been established. The obtained materials are promising for modern medicine and can be used to restore bone tissue, as well as to treat malignant neoplasms.

Keywords:

glass ceramics, zirconium dioxide, tantalum pentoxide, pyrolysis of organic solutions

For citation:

Medkov M. A., Grishchenko D. N. Obtaining functional ceramic glass materials by the method of pyrolysis of organic solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 44–50. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.007

Введение

Одно из самых известных биостекол — Bioglass 45S5. Оно считается остеокондуктивным, остеоиндуктивным и деградируемым. Биостекла можно применять в качестве материалов, восстанавливающих и устраняющих дефекты костных тканей [1]. Новые возможности для использования биостекол открывает допирование последних различными металлами. Допирование тяжелыми металлами (висмутом, вольфрамом, танталом) [2–4] делает их рентгеноконтрастными, что позволяет визуализировать процессы восстановления тканей. Изменяя состав биостекла, можно управлять его биоактивностью и резорбируемостью, что актуально в восстановительной хирургии костных тканей. Допированные биостекла используются для лечения онкологических заболеваний методами гипертермии и брахитерапии [5]. Для допирования используются оксид железа или радиоизотопы ¹³⁵Sm, ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y, включенные в матрицу биорезорбируемых стекол. Создание препаратов, основанных на использовании частиц Ta₂O₅, представляет

особый интерес, так как тантал обладает низкой токсичностью и практически биоинертен. Разработка новых продуктов для клинического применения на основе биостекла Bioglass 45S5 является перспективным в настоящее время.

Результаты

Для получения биостекол нами выбран метод пиролиза органических растворов. Для создания Bioglass 45S5 использовали: тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в смеси растворителей (скипидар и толуол). Для допирования применяли кристаллический оксид тантала(V) или раствор олеата циркония в толуоле. Допирование производится замещением общей массы Bioglass 45S5 допирующим компонентом для сохранения отношения Si/Na/Ca/P. Процесс изготовления стекла занимает около 6 ч и осуществляется при температуре 1300 °С [6, 7]. Рентгенофазовый анализ образцов с различным содержанием ZrO₂ после обжига прекурсора при 1300 °С обнаруживает фазы, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов с ZrO₂

№ образца	Состав образца	Фазы после обжига прекурсора
1	Bioglass 45S5	Рентгеноаморфная
2	Bioglass 45S5 + 5 мас. % ZrO ₂	То же
3	Bioglass 45S5 + 10 мас. % ZrO ₂	»
4	Bioglass 45S5 + 20 мас. % ZrO ₂	Рентгеноаморфная + Na ₂ ZrSi ₂ O ₇
5	Bioglass 45S5 + 40 мас. % ZrO ₂	Рентгеноаморфная + Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂ + ZrO ₂
6	Bioglass 45S5 + 60 мас. % ZrO ₂	То же

Морфология полученных материалов представлена на рис. 1. С изменением содержания ZrO₂ в составе она меняется от прозрачной и однородной (см. рис. 1, а, б) до непрозрачной, состоящей из стеклофазы и частиц разной формы (см. рис. 1, д, е). Средний диаметр сферических частиц составляет 1 мкм, сторона ребра частиц кубической формы — 1,5 мкм. Энергодисперсионные спектры образовавшихся фаз свидетельствуют о следующей принадлежности частиц. Спектр, соответствующий сферическим частицам, содержит преимущественно линии циркония и относится к ZrO₂. Спектр, соответствующий кубическим частицам, содержит преимущественно линии кремния, натрия, циркония и относится к Na₄Zr₂Si₃O₁₂. Стеклофаза характеризуется повышенным содержанием кальция и кремния. Она образует рентгеноаморфную фазу, являющуюся биоактивной.

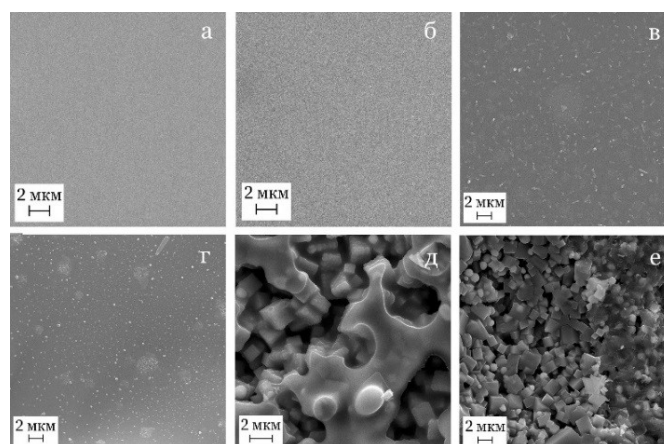


Рис. 1. Микрофотографии образцов:
 а — № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4; д — № 5; е — № 6

Оценка влияния ZrO₂ на биологическую активность биостекла проведена *in vitro* с помощью модельной среды — SBF-раствора. Модельный раствор приготовлен в соответствии с процедурой,

предложенной в работе [8], pH доведен до 7,4. Все исследованные образцы после пребывания в SBF-растворе имеют покрытия в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 2). Энергодисперсионные спектры покрытий свидетельствуют об образовании кальций-фосфатного слоя на поверхности стеклокерамики, что, в свою очередь, подтверждает биоактивность полученных материалов. Согласно нашим исследованиям, диоксид циркония частично выводит натрий и кремний из сетки стекла, образуя кристаллы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (см. табл. 1). В результате содержание кальция, участвующего в формировании слоя апатита, в резорбируемом стекле остается на прежнем уровне. Очевидно, это является причиной сохранения биоактивности материала с увеличением содержания ZrO_2 .

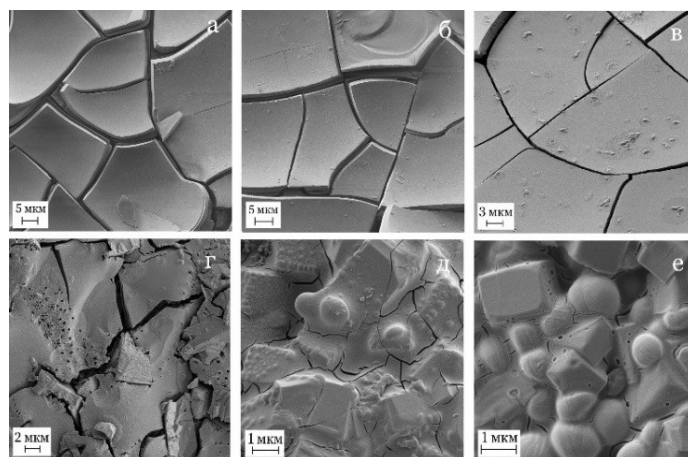


Рис. 2. Микрофотографии образцов после пребывания в SBF-растворе: а — № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4; д — № 5; е — № 6

Исследована химическая растворимость полученных материалов в соответствии с ГОСТ ISO 10993-14-2011 [9] методом «экстремального раствора». Химическая растворимость падает при увеличении содержания ZrO_2 до 10 мас. % и растет с последующим увеличением оксида допирующего элемента. Увеличение растворимости, вероятно, связано с изменением элементного состава стеклофазы за счет образования кристаллических цирконосиликатов. Частичное выведение натрия из сетки стекла в нерастворимую фазу должно снизить его высвобождение в живую ткань при деградации биоактивной фазы, что приведет к поддержанию более стабильного pH во время биохимических процессов вокруг имплантата. Полученные данные свидетельствуют об уменьшении скорости резорбции биостекла при увеличении содержания ZrO_2 до 10 мас. %. Это расширяет возможности выбора материалов для имплантации. Стекла, допированные диоксидом циркония, помогут решить проблему несоответствия скоростей деградации имплантируемого Bioglass 45S5 и роста костной ткани. Материал обладает рентгеноконтрастностью, повышенной прочностью, отсутствием токсичности и более низким значением pH по сравнению с нелегированным биостеклом. Он может быть использован для восстановительной хирургии в качестве ненагружаемых или слабонагружаемых имплантатов, а также порошковых материалов для заполнения дефектов костной ткани. Прочная стеклокерамика может быть изготовлена методом холодного одноосного прессования измельченного порошка, полученного вышеуказанным способом, и обработана при температуре 1300 °С. Образец, содержащий 25 мас. % Bioglass 45S5 и 75 мас. % ZrO_2 , имеет прочность более 450 МПа и обладает биоактивной фазой. Материал пригоден для обработки и создания имплантата любой конфигурации без ущерба для биоактивности конструкции. Материал имеет потенциальное применение в инженерии костной ткани.

Нами показано [10], что образцы стекла с содержанием Ta_2O_5 до 4 мас. % рентгеноконтрастны и биоактивны. В работе [11] показано, что за счет допирования стекла оксидом тантала в количестве 3 мол. % (или 18 мас. %) его механические и физические свойства могут быть улучшены. Однако биологическую активность материал утрачивает. Для выяснения причин подавления биоактивности стекол нами получены образцы с содержанием оксида тантала до 40 мас. %. Рентгенофазовый анализ образцов с различным содержанием Ta_2O_5 после обжига прекурсора при 1300 °С содержит фазы, указанные в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа образцов с Ta₂O₅

№ образца	Состав образца	Фазы после обжига прекурсора
1	Bioglass 45S5	Рентгеноаморфная
2	Bioglass 45S5 + 3 мас. % Ta ₂ O ₅	То же
3	Bioglass 45S5 + 5 мас. % Ta ₂ O ₅	»
4	Bioglass 45S5 + 10 мас. % Ta ₂ O ₅	»
5	Bioglass 45S5 + 20 мас. % Ta ₂ O ₅	Рентгеноаморфная + CaTa ₂ O ₆
6	Bioglass 45S5 + 30 мас. % Ta ₂ O ₅	То же
7	Bioglass 45S5 + 40 мас. % Ta ₂ O ₅	»

Образцы, содержащие до 10 мас. % Ta₂O₅, прозрачны и однородны (рис. 3, а). Образцы с 20 %-м содержанием оксида тантала прозрачны, но выявлено присутствие кристаллов CaTa₂O₆ (см. рис. 3, б). Образцы с более высоким содержанием Ta₂O₅ непрозрачны, состоят из кристаллической фазы, равномерно распределенной в стеклофазе (см. рис. 3, в). Тонкозернистая структура в полученных ситаллах характеризуется наличием кристаллов кубической формы с длиной ребра 0,5–1 мкм. С помощью модельной среды (SBF-раствора) оценивалась биоактивность полученных образцов в сравнении с Bioglass 45S5.

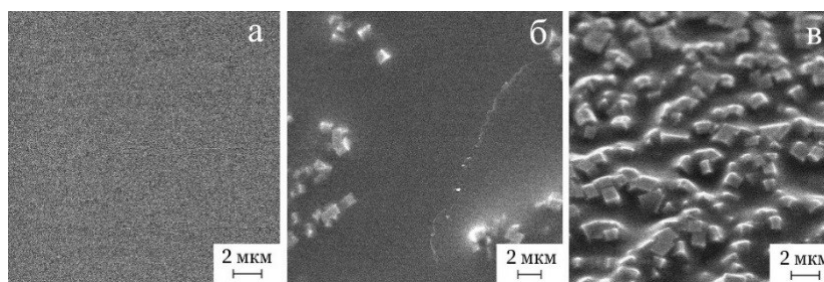


Рис. 3. Микрофотографии стекла, содержащего Ta₂O₅: 10 мас. % (а); 20 мас. % (б); 40 мас. % (в)

Плотное покрытие, имеющее вид растрескавшейся корки, после 14-суточного пребывания в модельном растворе имеет Bioglass 45S5 (рис. 4, а). За тот же период на поверхности образцов, содержащих 3–5 мас. % Ta₂O₅, образовались неплотные покрытия (см. рис. 4, б). Энергодисперсионные спектры покрытий соответствуют фосфатам кальция. Остальные образцы покрытия не имеют. После 25-суточного пребывания в модельном растворе на поверхности образца, содержащего 10 % Ta₂O₅, наблюдались отдельные кальций-фосфатные частицы размером около 1 мкм (см. рис. 4, в). Образец, содержащий 20 % Ta₂O₅, не имеет кальций-фосфатного покрытия. Полученные результаты подтверждают, что биоактивность образцов снижается с увеличением количества Ta₂O₅ в составе стекла 45S5. Основной причиной подавления биоактивности является постепенное выведение катионов кальция, участвующих в образовании биоактивного слоя, из сетки стекла в кристаллическую фазу CaTa₂O₆. В результате этого в поверхностном слое не происходит пересыщения раствора SBF катионами кальция и кальцийфосфатный слой перестаёт осаждаться на поверхности образца. Образцы, содержащие 30 и 40 мас. % Ta₂O₅, после пребывания в SBF-растворе в течение 25 сут значительно изменились. Стеклообразная фаза на поверхности образца растворилась, остались кристаллы CaTa₂O₆ (см. рис. 4, г). Образцы, содержащие в составе до 10 мас. % Ta₂O₅ могут быть использованы в восстановительной хирургии костной ткани в качестве имплантов, покрытий, а также порошковых материалов для лечения трещин травматического генезиса с визуализацией процессов введения материала и последующего восстановления ткани рентгенологическими методами.

Композиционный материал, содержащий микрокристаллы CaTa₂O₆, исследован *in vivo* на способность к преодолению радиорезистентности злокачественных новообразований. Известно, что введение в опухоль радиосенсибилизаторов усиливает воздействие лучевой терапии при облучении благодаря генерации вторичного излучения. В [12] исследована *in vivo* возможность применения наночастиц

Ta₂O₅ для лечения новообразований. Получены результаты, подтверждающие эффективность их использования. Однако слишком высокая скорость выведения Ta₂O₅ из тканей (одни сутки) является отрицательным фактором в условиях длительного лечения заболевания. В целях эффективного проведения лучевой терапии проблему быстрого выведения частиц было решено преодолеть с помощью введения в опухоль препарата, состоящего из танталсодержащих кристаллов CaTa₂O₆, заключенных в матрицу биостекла. Процесс деградации биостекла в этом случае сопровождается постепенным высвобождением кристаллов CaTa₂O₆. В отличие от наночастиц Ta₂O₅, кристаллы будут задерживаться в тканях для поддержания эффективной лучевой терапии.

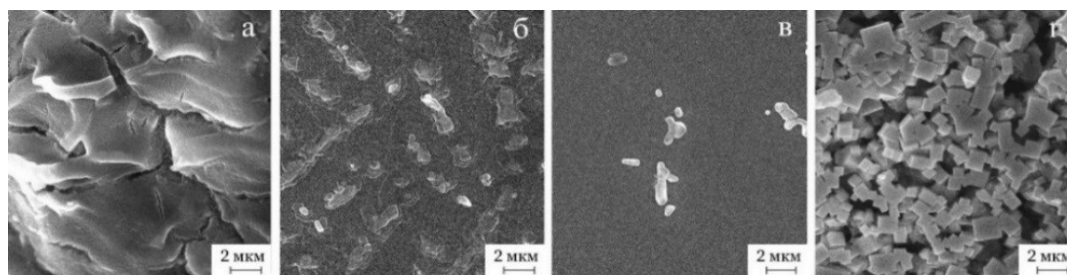


Рис. 4. Микрофотографии стекла, содержащего Ta₂O₅ (мас. %): 0 (а); 3 (б); 10 (в); 40 Ta₂O₅ (г), после пребывания в SBF-растворе

Методом Monte-Karlo было проведено моделирование генерации вторичного ионизирующего излучения в условиях генерации первичного высокоэнергетического излучения с энергией фотонов 6 МэВ. На рис. 5 представлены показатели генерации вторичного излучения в зависимости от расстояния до поверхности исследуемого образца. Исходя из полученных данных, максимальное значение вторичного излучения получено у поверхности образца стеклокерамики, содержащей 40 мас. % оксида тантала. Тактика эксперимента: суспензию из композита с 40 мас. % Ta₂O₅ вводят непосредственно в место опухоли и проводят сеанс лучевой терапии (аппарат True Beam фирмы Varian с применением болуса с энергией фотонов до 6 МэВ, одной фракцией, СОД 20 Гр ионизирующего излучения). Результативность исследуемого препарата оценивали по продолжительности жизни животных в группах, отличающихся способом лечения опухоли: группа 1 — проводили облучение локально, в области опухоли; группа 2 — в область опухоли вводили экспериментальную суспензию с последующим облучением [13].

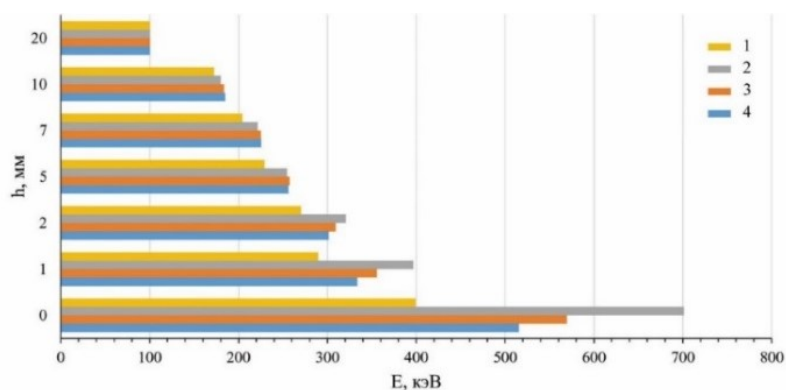


Рис. 5. Показатели генерации вторичного ионизирующего излучения на различных образцах:
 1 — дистиллированная вода; 2 — биостекло, содержащее 40 мас. % Ta₂O₅; 3 — биостекло, содержащее 20 мас. % Ta₂O₅; 4 — биостекло

На рисунке 6 представлена зависимость продолжительности жизни животных от способа лечения опухоли. Было установлено, что в группе 1 средняя продолжительность жизни животных составила $14,9 \pm 3,3$ дня, медиана выживаемости 11 дней. В группе 2 средняя продолжительность жизни животных $38,6 \pm 3,3$ дней, медиана выживаемости 39 дней. При использовании экспериментальной

суспензии прибавка к средней выживаемости составила 28 дней. Таким образом, суспензия, содержащая стеклокерамику с микрочастицами CaTa_2O_6 , повышает эффективность однократной дозы облучения. За счет двухфазного состава достигается пролонгированное присутствие препарата в зоне инъекции. Комбинация биостекла и оксида тантала является перспективной при создании препарата для локальной радиомодификации больных, нуждающихся в лучевой терапии при лечении злокачественных новообразований.

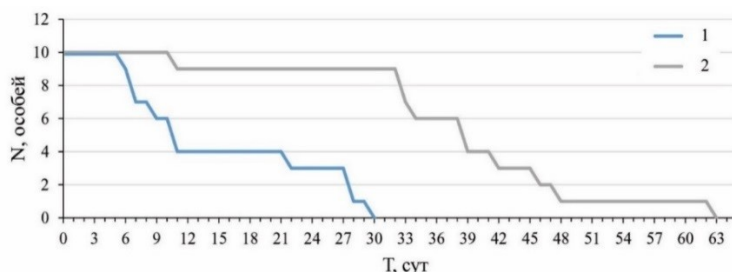


Рис. 6. Кривые выживаемости животных в различных группах:
1 — группа 1; 2 — группа 2

Выводы

Разработаны новые продукты на основе биостекла Bioglass 45S5 для клинического применения. Получены материалы, имеющие потенциальную возможность для использования в инженерии костной ткани, а также при лечении злокачественных новообразований. Состав не представляет угрозы радиоактивного заражения организма и снижает вероятность возникновения лучевых осложнений в здоровых тканях, что позволяет эффективно проводить лечение.

Список источников

1. Rahaman M. N., Day D. E., Bal B. S., Fu Q., Jung S. B., Bonewald L. F., Tomsia A. P. Bioactive glass in tissue engineering // *Acta Biomater.* 2011. V. 7, No. 6. P. 2355–2373.
2. Grishchenko D. N., Papynov E. K., and Medkov M. A. Using the Extraction–Pyrolysis Method in Synthesis of Bioactive Glass // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2021. V. 55, No. 5. P. 1002–1009.
3. Медков М. А., Грищенко Д. Н., Курявый В. Г., Слободюк А. Б. Вольфрам-содержащие рентгеноконтрастные биоактивные стекла: получение и свойства // *Стекло и керамика.* 2018. № 8. С. 40–45.
4. Грищенко Д. Н., Голуб А. В., Курявый В. Г., Шлык Д. Х., Медков М. А. Биоактивная керамика на основе ZrO_2 , легированная Ta_2O_5 : получение и свойства // *Журн. неорг. хим.* 2021. Т. 66, № 10. С. 1497–1504.
5. Aspasio R. D., Borges R., Marchi J. Biocompatible Glasses for Cancer Treatment // *Biocompatible Glasses. Advanced Structured Materials.* 2016. V. 53. P. 249–265.
6. Грищенко Д. Н., Слободюк А. Б., Курявый В. Г., Медков М. А. Танталсодержащая биоактивная стеклокерамика: механизм подавления биологической активности стекла 45S5 при его легировании Ta_2O_5 // *Журн. неорг. хим.* 2020. Т. 65, № 10. С. 1408–1415.
7. Грищенко Д. Н., Дмитриева Е. Э., Федорец А. Н., Медков М. А. Биостекло 45S5, легированное диоксидом циркония: получение и свойства // *Журн. неорг. хим.* 2022. Т. 67, № 1. С. 127–136.
8. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // *Biomaterials.* 2006. V. 27, No. 15. P. 2907–2915.
9. ГОСТ ISO 10993-14-2011. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 14. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из керамики. М.: Стандартинформ, 2013. С. 18.
10. Medkov M. A., Grishchenko D. N., Dmitrieva E. E., Kudryavyi V. G. Obtaining Bioactive Glasses by the Pyrolysis of Organic Solutions // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2020. V. 54, No. 4. P. 1005–1009.
11. Riaz M., Zia R., Saleemi F., Bashir F., Ahmad R., Hossain T. Influence of Ta_2O_5 doping on mechanical and biological properties of silicate glass-ceramics // *Materials Science-Poland.* 2016. V. 34, No. 1. P. 13–18.
12. Лукьяненко К. С., Апанасевич В. И., Лагурева А. В., Плотникова О. С., Панкратов И. В., Рудюк В. П., Стебунов Л. С., Чернобаев А. А., Лукьянов П. А., Давыдова В. Н., Медков М. А., Кустов В. В., Темченко В. В. Возможность генерации вторичного ионизирующего излучения на наночастицах оксида тантала при лучевой терапии злокачественных новообразований // *Тихоокеанский медицинский журнал.* 2016. Т. 61, № 4. С. 38–39.

13. Плотникова О. С., Грищенко Д. Н., Медков М. А., Апанасевич В. И., Панкратов И. В., Невожай В. И., Полежаев А. А., Костив Е. П. Рентгеноконтрастная стеклокерамика с микрокристаллами танталата кальция для лечения злокачественных новообразований // Журн. неорг. хим. 2022. Т. 67, № 9. С. 1219–1224.

References

1. Rahaman M. N., Day D. E., Bal B. S., Fu Q., Jung S. B., Bonewald L. F., Tomsia A. P. Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomater*, 2011, vol. 7, no. 6, pp. 2355–2373.
2. Grishchenko D. N., Papynov E. K., Medkov M. A. Using the Extraction–Pyrolysis Method in Synthesis of Bioactive Glass. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, vol. 55, no. 5, pp. 1002–1009.
3. Medkov M. A., Grishchenko D. N., Kuryavyi V. G., Slobodyuk A. B.. Vol'fram-soderzhashchie rentgenokonstrastnye bioaktivnye stekla: poluchenie i svoystva [Tungsten-Containing Bioactive Radiocontrast Glass: Production and Properties]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2018, vol. 75, no. 7, pp. 322–326. (In Russ.).
4. Grishchenko D. N., Golub A. V., Kuryavyi V. G., Shlyk D. Kh., Medkov M. A. Bioactive Ceramics Based on ZrO₂ Doped with Ta₂O₅: Preparation and Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 10, pp. 1592–1599.
5. Aspasio R. D., Borges R., Marchi J. Biocompatible Glasses for Cancer Treatment. *Biocompatible Glasses. Advanced Structured Materials*, 2016, vol. 53, pp. 249–265.
6. Grishchenko D. N., Slobodyuk A. B., Kuryavyi V. G., Medkov M. A. Tantalum-Containing Bioactive Glass-Ceramics: A Mechanism of Suppression of the Biological Activity of the 45S5 Bioglass by Doping with Ta₂O₅. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, no. 10, pp. 1606–1613.
7. Grishchenko D. N., Dmitrieva E. E., Fedorets A. N., Medkov M. A. Bioglass 45S5 Doped with Zirconium Dioxide: Preparation and Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, pp. 114–122.
8. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 15, pp. 2907–2915.
9. GOST ISO 10993-14-2011. *Izdeliya medicinskie. Ocenka biologicheskogo dejstviya medicinskih izdelij. Ch. 14. Identifikaciya i kolichestvennoe opredelenie produktov degradacii izdelij iz keramiki* [Medical products. Assessment of the biological effect of medical devices. Part 14. Identification and quantitative determination of degradation products of ceramic products]. Moscow, Standartinform, 2013, p. 18. (In Russ.).
10. Medkov M. A., Grishchenko D. N., Dmitrieva E. E., Kudryavyi V. G. Obtaining Bioactive Glasses by the Pyrolysis of Organic Solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 1005–1009.
11. Riaz M., Zia R., Saleemi F., Bashir F., Ahmad R., Hossain T. Influence of Ta₂O₅ doping on mechanical and biological properties of silicate glass-ceramics. *Materials Science-Poland*, 2016, vol. 34, no. 1, pp. 13–18.
12. Lukyanenko K. S., Apanasevich V. I., Lagureva A. V., Plotnikova O. S., Pankratov I. V., Rudyuk V. P., Stebunov L. S., Chernobaev A. A., Lykanov P. A., Davydova V. N., Medkov M. A., Kustov V. N., Temchenko V. V. Vozmozhnost' generacii vtorichnogo ioniziruyushchego izlucheniya na nanochastichakh oksida tantala pri luchevoj terapii zlokachestvennykh novoobrazovanij [The possibility of generating secondary ionizing radiation on tantalum oxide nanoparticles during radiation therapy of malignant neoplasms]. *Tikhookeanskij medicinskij zhurnal* [Pacific Medical Journal], 2016, vol. 61, no. 4, pp. 38–39. (In Russ.).
13. Plotnikova O. S., Grishchenko D. N., Medkov M. A., Apanasevich V. I., Pankratov I. V., Nevozhai V. I., Polezhaev A. A., Kostiv E. P. Radiopaque Glass Ceramic with Calcium Tantalate Microcrystals for the Treatment of Malignant Neoplasms. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 9, pp. 1356–1360.

Информация об авторах

М. А. Медков — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией;

Д. Н. Грищенко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. A. Medkov — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of laboratory;

D. N. Grishchenko — PhD (Chemistry), Senior scientific worker.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 66.081:546.57'863:661.365.5:546.821'325
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ag(I) И Sb(III) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ФОСФАТОТИТАНОВЫМИ СОРБЕНТАМИ

**Александр Михайлович Петров¹, Елена Львовна Тихомирова², Роман Иванович Корнейков³,
Светлана Владимировна Аксенова⁴, Владимир Иванович Иваненко⁵**

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹korneykov@yandex.ru

²e.tikhomirova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7770-5573>

³r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁴s.aksenova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4392-8023>

Аннотация

Показана перспективность применения сорбентов на основе оксогидрофосфатов титана(IV) для глубокой очистки жидких радиоактивных отходов сложного химического состава от ионов Ag(I) и Sb(III). Установлено, что катионы Ag(I) эффективно извлекаются в щелочной среде, катионы Sb(III) — в кислой области в результате ионного замещения H⁺ гидрофосфатных групп на катионы металлов. Поскольку в щелочной среде Sb(III) присутствует в анионной форме, то анионы Sb(III) извлекаются в результате ионного обмена на OH-группы сорбционной матрицы.

Ключевые слова:

жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды серебра и сурьмы, оксогидрофосфаты титана(IV)

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ 2022-0015.

Для цитирования:

Извлечение ионов Ag(I) и Sb(III) из водных сред фосфатотитановыми сорбентами / А. М. Петров [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

Original article

EXTRACTION OF Ag(I) AND Sb(III) IONS FROM AQUEOUS MEDIA WITH PHOSPHATE-TITANIUM SORBENTS

**Alexander M. Petrov¹, Elena L. Tikhomirova², Roman I. Korneikov³, Svetlana V. Aksenova⁴,
Vladimir I. Ivanenko⁵**

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹korneykov@yandex.ru

²e.tikhomirova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7770-5573>

³r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁴s.aksenova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4392-8023>

Abstract

The use of sorbents based on titanium(IV) oxohydroxophosphates for deep purification of liquid radioactive waste of complex chemical composition from Ag(I) and Sb(III) ions is shown to be promising. It has been established that Ag(I) cations are effectively extracted in an alkaline medium, Sb(III) cations - in an acidic region as a result of ionic substitution of H⁺ hydrophosphate groups for metal cations. Since Sb(III) is present in the anionic form in an alkaline medium, the Sb(III) anions are extracted as a result of ion exchange for the OH-groups of the sorption matrix.

Keywords:

liquid radioactive waste, silver and antimony radionuclides, titanium(IV) oxohydrophosphates

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Extraction of Ag(I) and Sb(III) ions from aqueous media with phosphate-titanium sorbents / A. M. Petrov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

Введение

В результате эксплуатаций атомных энергетических установок в большом объеме образуются многокомпонентные высокосолевые жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), сложность химического состава которых затрудняет их переработку [1]. Вместе с основными долгоживущими радионуклидами ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co в ЖРО могут содержаться радионуклиды с меньшим периодом распада, в частности радиоизотопы серебра и сурьмы, являющиеся продуктами коррозии (^{110}Ag), деления, образующиеся в результате активации (^{125}Sb) [2–6]. Для извлечения радиоизотопов серебра и сурьмы из технологических растворов сложного состава перспективны сорбционные методы, которые эффективны, характеризуются простой организацией процесса и т. д. [7, 8]. Среди сорбентов интерес представляют неорганические соединения на основе аморфных гидрофосфатов оксититана(IV) с мольным соотношением фосфора к титану ≤ 1 . Такие материалы обладают высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью, обеспечивают надёжную иммобилизацию радионуклидов в течение длительного времени [9, 10].

Поскольку данные по сорбции ионов серебра и сурьмы на фосфатах титана немногочисленные или отсутствуют, цель работы заключалась в исследовании возможности применения сорбентов на основе оксогидрофосфатов титана(IV) и поиске условий их эффективного применения при извлечении из высокосолевых растворов ионов серебра и сурьмы.

Результаты

Исследование проводили на растворах, моделирующих составы технологических отходов, образующихся при эксплуатации водо-водяного энергетического ядерного реактора [1]. Сорбционное извлечение микроколичеств ионов металлов осуществляли на оксогидрофосфаттитановых сорбентах состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ и $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$ при различном значении pH и соотношении жидкой и твердой фаз (Ж : Т) в статических условиях при интенсивном перемешивании. Навеску сорбента помещали в исходный раствор, после установления равновесия значение pH раствора понижалось до 2 (исходное значение pH = 7) вследствие кислотного характера сорбента и ионного обмена протона функциональных групп на катионы металлов. При необходимости корректировки кислотности / щелочности после установления равновесия значение pH регулировали 2 м раствором NaOH до необходимого значения, после чего осуществляли перемешивание. Далее образец отделяли от раствора фильтрованием, а фильтраты анализировали на остаточное содержание ионов металлов. Степень извлечения ионов металлов из растворов (R , %) рассчитывали согласно уравнению $R = (V_x/V_{\text{исх.}}) 100$ %, где V_x — количество извлеченного сорбентом катиона металла, $V_{\text{исх.}}$ — исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению $K_d = A \cdot \alpha / (100 - A)$, где A — процентное содержание сорбированного катиона металла, α — отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

На рисунке 1 и в табл. 1 представлены результаты сорбции ионов серебра из раствора сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$, содержащим катионообменные центры в виде HPO_4^{2-} -групп.

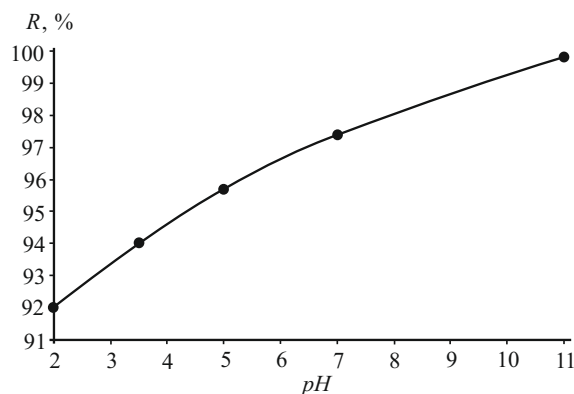


Рис. 1. Степень извлечения (R) ионов Ag(I) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH из раствора состава (г/л): Ag^+ — $2,23 \cdot 10^{-3}$; NaNO_3 — 27,4; KNO_3 — 9,3; VO_3^{3-} — 9,5

Таблица 1

Извлечение катионов Ag(I) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH (Ж : Т = 100)
 из раствора состава (г/л): $\text{Ag}^+ — 2,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л	K_d , мг/г
2	0,1780	1153
3,5	0,1338	1567
5	0,0959	2225
7	0,0580	3745
11	0,0051	43625

Как видно из рис. 1, наиболее полно ионы серебра извлекаются при равновесном значении pH, равном 11. Связано это с отсутствием конкуренции со стороны ионов водорода в этой области значений pH. Также, возможно, это связано и с усилением подвижности ионов водорода функциональных групп сорбента. При повышении кислотности процесса извлечение серебра снижается. Из табл. 1 видно, что фосфатотитановый сорбент эффективно извлекает катионы Ag^+ из высокосолевого раствора, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов распределения.

На рисунке 2 и в табл. 2 представлены результаты сорбции ионов сурьмы из раствора.

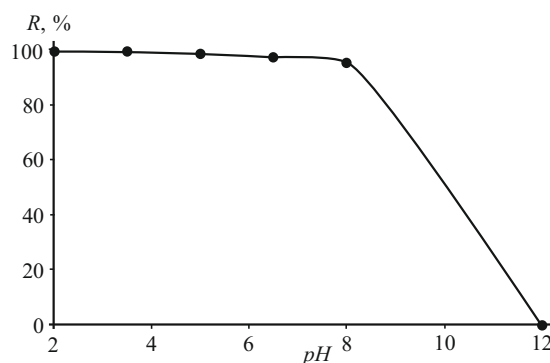


Рис. 2. Степень извлечения (R) катионов Sb(III) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH из раствора состава (г/л): $\text{Sb}^{3+} — 1,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$; $\text{BO}_3^{3-} — 9,5$

Таблица 2

Извлечение катионов Sb(III) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH (Ж : Т = 100)
 из раствора состава (г/л): $\text{Sb}^{3+} — 1,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$; $\text{BO}_3^{3-} — 9,5$

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л	K_d , мг/г
2	0,0071	17224
3,5	0,0087	14038
5	0,0168	7221
6,5	0,0331	3616
8	0,0593	1974
12	1,21	—

Из экспериментально полученных данных видно, что с понижением равновесного значения pH сорбции извлечение ионов сурьмы из раствора существенно повышается. Возможно, это связано с уменьшением подвижности протонов функциональных групп и, как следствие, с увеличением сродства сорбционной матрицы к катионам сурьмы в присутствии существенно превосходящих по содержанию фоновых компонентов. В щелочной области ионы сурьмы не извлекаются. Возможно, это связано с формой ее нахождения, так как в этой области значений pH сурьма(III) может присутствовать в анионной форме (SbO_3^{3-}) [4]. А поскольку образец состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ содержит только катионообменные центры, то, вероятно, поэтому сорбционного извлечения не происходит. Для подтверждения этого предположения процесс сорбционного извлечения ионов сурьмы в щелочной области проводили

на сорбенте состава $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$, содержащем, помимо катионообменных центров (HPO_4^{2-}), и анонообменные, представленные OH^- -группами, которые могут принимать участие в извлечении анионных форм сурьмы. Исследования проводили при различном соотношении жидкой и твердой фаз (табл. 3).

Таблица 3

Результаты сорбции $\text{Sb}(\text{III})$ из раствора образцом состава $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$ при различном значении $\text{Ж} : \text{Т}$

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л	R, %
100	0,5648	43
50	0,3762	62
25	0,2475	71

Примечание. Состав раствора (г/л): $\text{Sb}^{3+} - 0,99 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ - 7,4$; $\text{K}^+ - 3,6$; $\text{NO}_3^- - 25,7$; $\text{BO}_3^{3-} - 9,5$.

Из таблицы 3 видно, что образец с соотношением $\text{P}(\text{V}) : \text{Ti}(\text{IV}) < 1$, гидроксильные группы которого координированы у атома титана(IV), участвуют в ионном обмене при извлечении анионной формы сурьмы в отличие от образца с мольным соотношением $\text{P}(\text{V}) : \text{Ti}(\text{IV}) = 1$ (см. табл. 2). Извлечение увеличивается с уменьшением отношения жидкой и твердой фаз, однако это увеличение не существенно. Связано это с малым содержанием OH^- -групп в составе образца, которое определяется протеканием во время синтеза сорбента процессов оляции и оксоляции с образованием связей $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ и экранированием сорбированными анионами непрореагировавших в ионообменном процессе функциональных центров. Повышение анонообменных центров в составе сорбентов будет способствовать более эффективному извлечению анионов сурьмы из высокощелочных сред.

Выводы

В работе проведена апробация и показана перспективность применения сорбционных материалов на основе соединений титана(IV) для извлечения катионов серебра и катионных / анионных форм сурьмы(III) из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации ядерных энергетических установок. Определены условия эффективного их применения

Список источников

1. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. С. 516.
2. Lepage H., Evrard O., Onda Yu., Patin J., Chartin C., Lefèvre I., Bonté P., Ayrault S. Environmental mobility of 110mAg : lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments // J. Environ. Radioac. 2014. No. 130. P. 44–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011>
3. Roberts C. J. Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 51, No. 4–6. P. 579–587.
4. Nishad P. A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S. Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V) // Carbohydr. Polym. 2014, No. 108. P. 169–175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
5. Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruch L., Eyrolle-Boyer F., Coynel A., Blanc G. Distribution and Geochemical Behaviour of Antimony in the Gironde Estuary: A First Qualitative Approach to Regional Nuclear Accident Scenarios // Mar. Chem. 2016. No.185. P. 65–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
6. Herrmann J., Kershaw P. J., Bois P. B., Guegueniat P. The distribution of artificial radionuclides in the English Channel, southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993 // J. Mar. Syst. 1995. No. 6. P. 427–456.
7. Marton G., Szanya T., Hanak L., Simon G., Hideg J., Makai J., Schunk J. Purification of nuclear power plant decontamination solutions by preparative scale reactive adsorption // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51, No. 11. P. 2655–2660.
8. Johnson B. E., Santschi P. H., Addleman R. S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G. E., Schwantes J. M. Optimization and evaluation of mixed-bed chemisorbents for extracting fission and activation products from marine and fresh waters // Anal. Chim. Acta. 2011. No. 708. P. 52–60. <http://doi:10.1016/j.aca.2011.08.017>
9. Korneikov R. I., Ivanenko V. I. Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers // Inorganic Materials. 2020. V. 56, No. 5. P. 502–506. <http://doi: 10.1134/S0020168520050088>

10. Korneikov R. I., Aksenova S. V., Ivanenko V. I., Lokshin E. P. Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54, No. 7. P. 689–693. doi: 10.1134/S0020168518070063

References

1. Ryabchikov B. E. *Ochistka zhidkix radioaktivnyx otkhodov* [Purification of liquid radioactive waste]. Moscow, DeLi print, 2008, 516 p. (In Russ.).
2. Lepage H., Evrard O., Onda Yu., Patin J., Chartin C., Lefèvre I., Bonté P., Ayrault S. Environmental mobility of ^{110m}Ag : lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments. *J. Environ. Radioac.*, 2014, no. 130, pp. 44–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011>
3. Roberts C. J. Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, vol. 51, no. 4–6, pp. 579–587.
4. Nishad P. A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S. Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V). *Carbohydr. Polym.*, 2014, no. 108, pp. 169–175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
5. Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruch L., Eyrolle-Boyer F., Coynel A., Blanc G. Distribution and Geochemical Behaviour of Antimony in the Gironde Estuary: A First Qualitative Approach to Regional Nuclear Accident Scenarios. *Mar. Chem.*, 2016, no. 185, pp. 65–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
6. Herrmann J., Kershaw P. J., Bois P. B., Guegueniat P. The distribution of artificial radionuclides in the English Channel, southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993. *J. Mar. Syst.*, 1995, no. 6, pp. 427–456.
7. Marton G., Szanya T., Hanak L., Simon G., Hideg J., Makai J., Schunk J. Purification of nuclear power plant decontamination solutions by preparative scale reactive adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, vol. 51, no. 11, pp. 2655–2660.
8. Johnson B. E., Santschi P. H., Addleman R. S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G. E., Schwantes J. M. Optimization and evaluation of mixed-bed chemisorbents for extracting fission and activation products from marine and fresh waters. *Anal. Chim. Acta.*, 2011, no. 708, pp. 52–60. <http://doi:10.1016/j.aca.2011.08.017>
9. Korneikov R. I., Ivanenko V. I. Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers. *Inorganic Materials.*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 502–506. <http://doi:10.1134/S0020168520050088>
10. Korneikov R. I., Aksenova S. V., Ivanenko V. I., Lokshin E. P. Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media. *Inorg. Mater.*, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 689–693. doi: 10.1134/S0020168518070063

Информация об авторах

А. М. Петров — соискатель;

Е. В. Тихомирова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. В. Аксенова — ведущий инженер;

В. И. Иваненко — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. M. Petrov — applicant;

E. L. Tikhomirova — PhD (Engineering), Senior res. Sci.;

R. I. Korneykov — PhD (Engineering), Senior res. Sci.;

S. V. Aksenova — leading engineer;

V. I. Ivanenko — Dr. Sc. (Engineering), Chef Researcher.

Статья поступила в редакцию 11.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 11.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 544-016 544-032
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.009

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В РАЗРЕЗЕ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ НАТРИЕВО-БАРИЕВО-БОРАТНОЙ СИСТЕМЫ

**Ирина Георгиевна Полякова¹, Елена Олеговна Лушникова², Зоя Геральдовна Тюрнина³,
Наталья Геральдовна Тюрнина⁴**

^{1, 2, 3, 4}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

¹ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

²elitovchik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2614-8690>

³turnina.zg@isrcas.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴turnina.ng@isrcas.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

Аннотация

Приведены результаты кристаллизации порошков стекол диборатного разреза системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-B}_2\text{O}_3$. Методами ДТА и РФА определены температуры стеклования, температурные области кристаллизации при скорости нагрева 10 К/мин, идентифицированы образующиеся кристаллические фазы, установлены природа и температуры их плавления. Показано, что исследуемый разрез не является псевдобинарной системой, это лишь частное сечение натриево-бариево-боратной системы. Фазой первичной кристаллизации в разрезе является соединение $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, его поле охватывает подавляющую часть разреза. Второе известное тройное соединение, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, по-видимому, плавится перитектически. Установлено, что при длительной выдержке стекол в монокристаллическом состоянии в них образуется новая фаза с ориентировочным составом $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова:

боратные стекла, кристаллизация, фазовые равновесия

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания по теме научно-исследовательской работы Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук (№ 0097-2022-0003) (№ 0081-2022-0005), субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Кристаллизация стекол в разрезе $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ натриево-бариево-боратной системы / И. Г. Полякова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 56–61. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.009

Original article

CRYSTALLIZATION OF GLASSES IN $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ SECTION OF THE SODIUM-BARIUM-BORATE SYSTEM

Irina G. Polyakova¹, Elena O. Lushnikova², Zoya G. Tyurnina³, Natalia G. Tyurnina⁴

^{1, 2, 3, 4}Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS), St. Petersburg, Russia

¹ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

²elitovchik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2614-8690>

³turnina.zg@isrcas.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴turnina.ng@isrcas.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

Abstract

The results of crystallization of glass powders of the diborate section of the $\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-B}_2\text{O}_3$ system are presented. The glass transition temperatures and temperature regions of crystallization at a heating rate of 10 K/min were determined by DTA and XRD methods; the formed crystalline phases were identified, and the nature and temperatures of their melting were established. It is shown that the section under study is not a pseudobinary system, but only a partial section of the sodium-barium borate system. It is shown that the $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ compound is the phase of primary crystallization in the section; its field covers the majority of the section. The second known ternary compound, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, apparently melts peritectically. It has been established that during long-term heat treatment of glasses in a monolithic state, a new phase is formed in them with an approximate composition of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$.

Keywords:

borate glasses, crystallization, phase equilibria

Acknowledgments:

the article was supported from the topic of state assignment for Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (No 0097-2022-0003) (No 0081-2022-0005), subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia.

For citation:

Crystallization of glasses in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}$ section of the sodium-barium-borate system / I. G. Polyakova [et al.]
// Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 56–61.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.009

Введение

Тройная система Na_2O – BaO – B_2O_3 стала вызывать устойчивый интерес исследователей после того, как более 30 лет назад в ней удалось вырастить крупные монокристаллы β - BaB_2O_3 (ВВО) с выдающимися нелинейно-оптическими свойствами и высокой химической устойчивостью [1]. Из-за наличия высокотемпературного фазового перехода в α -фазу, не обладающую нелинейно-оптическими свойствами, ВВО можно выращивать только методом раствора-расплава, при этом оксид натрия используется как плавление [2, 3]. Фазовая диаграмма системы изучалась именно в свете этих интересов, начиная с бинарного метаборатного разреза $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и далее в область уменьшения содержания оксида бора, поскольку выяснилось, что из обогащенного оксидом бора расплава вырастить совершенные монокристаллы невозможно [4]. Делались попытки синтезировать в области с содержанием B_2O_3 более 50 мол. % тройные нецентросимметричные соединения, потенциально обладающие нелинейно-оптическими свойствами. Так, в работе [5] синтезировано и кристаллографически охарактеризовано такое соединение — $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ (1 : 2 : 9), однако существенными нелинейно-оптическими свойствами оно не обладает. Позже в высокоборатной области системы было получено еще одно тройное соединение — $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (1 : 2 : 5) [6], также не имеющее каких-либо выдающихся нелинейно-оптических свойств.

Область стеклообразования в системе Na_2O – BaO – B_2O_3 ранее не изучалась, но очевидно, что она должна располагаться в части системы с высоким содержанием стеклообразователя (более 50 мол. % оксида бора). Сравнительно подробно были изучены свойства стекла, имеющего состав упомянутого выше кристалла со стехиометрией 1 : 2 : 9 [7–10], однако взятые изолированно, вне сравнения с другими стеклами системы, эти данные не вызывали большого интереса. Единственная работа, где ряд стекол системы Na_2O – BaO – B_2O_3 исследован систематически, изучены температуры стеклования (T_g) и коэффициенты термического расширения в диборатном разрезе системы ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) — [11], и для этих свойств обнаружено проявление поликатионного эффекта.

Целью данной работы было изучение кристаллизации стекол разреза $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и их фазовых превращений при нагревании.

Обозначения

Все стекла изучаемого разреза содержат 66,7 мол. % B_2O_3 , поэтому их состав может обозначаться одним числом — содержанием оксида натрия. Так, стекло состава $11,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 22,2\text{BaO}\cdot 66,7\text{B}_2\text{O}_3$ будет записано как NaBaB-11,1 . Дибораты натрия и бария обозначаются как Na_2B и Ba_2B соответственно.

Объекты и методы

Десять стекол диборатного разреза были предоставлены для исследования авторами работы [11], еще девять стекол синтезированы авторами данной работы. Условия синтеза были одинаковыми, они описаны в [11]. Кристаллизация стекол производилась в шахтных печах, рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре «ДРОН-3», излучение CuK_α . Для дифференциально-термического анализа (ДТА) использовался дериватограф фирмы МОМ, скорость нагрева 10 К/мин, масса навески 0,8–0,9 г, тигли платиновые. Стекла исследовались в виде порошков и монокристаллических стекол, представляющих собой наплавленный в тигель ДТА расплав, полученный после кристаллизации и плавления порошка. Полученное таким способом стекло имеет огненно-полированную поверхность, не склонную к кристаллизации, что стимулирует образование кристаллов в объеме стекла. В ряде случаев кристаллизацией монокристаллических стекол удавалось вырастить новые соединения [12]. Для кристаллизации платиновые

тигли ДТА с залитым в них расплавом помещали в печь, в охранный тигель из кварцевого стекла, с подсыпкой из кварцевого песка. После завершения термообработки (ТО) тигли охлаждали и находящиеся в них образцы исследовали методом ДТА.

Результаты

На рисунке 1, *a* представлена типичная кривая нагревания ДТА порошка стекла на примере стекла NaBaB–11,1. После нагрева выше температуры стеклования T_g стекло интенсивно кристаллизуется (экзотермический пик в интервале 635–687 °С), а затем плавится в три приема с эндотермическим пиком при 823 °С, слившимся с ним пиком при 848 °С и типичным эффектом ликвидусного растворения (плавление фазы первичной кристаллизации) при 923 °С. Для выяснения природы эндотермических эффектов порошок стекла NaBaB–11,1 был выдержан 22 ч при 620 °С. РФА этого порошка показал, что в нем образовались три кристаллические фазы (см. рис. 1, *б*, рентгенограмма 1): 1 — 1 : 2 : 9, 2 — β -ВВО и 3 — 1 : 2 : 5. Ни одна из образовавшихся фаз не лежит на изучаемом разрезе 66,7 мол. % V_2O_5 , так как соединение 1 : 2 : 9 содержит 75, ВВО — 50, а 1 : 2 : 5 — 62,5 мол. % V_2O_5 . Далее часть закристаллизованного порошка в течение 15 мин была выдержана при 830 °С, то есть при температуре, немного превышающей температуру пика первого эндотермического эффекта. Рентгенограмма 2 (см. рис. 1, *б*) показывает, что первой выплавляющейся фазой оказалась фаза 3 — 1 : 2 : 5. Это противоречит мнению авторов [6], считающих эту фазу конгруэнтно плавящейся и игнорирующих дополнительный высокотемпературный эффект на полученной ими кривой ДСК соединения 1 : 2 : 5.

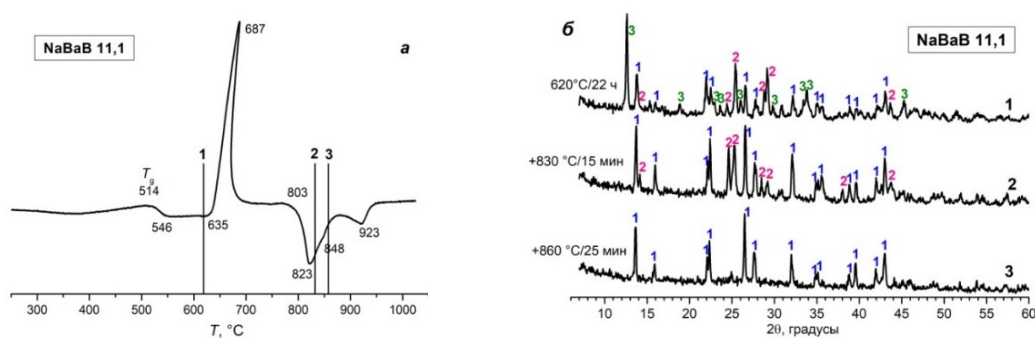


Рис. 1. Определение природы эндотермических эффектов на кривой ДТА стекла NaBaB–11,1:

a — кривая ДТА порошка стекла; линии 1, 2 и 3 — температуры модельных ТО; *б* — рентгенограммы порошка стекла после указанных ТО, цифры на рентгенограммах указывают пики отдельных фаз: 1 — 1 : 2 : 9; 2 — β -ВВО; 3 — 1 : 2 : 5

Выдержка оставшегося закристаллизованного порошка при 860 °С в течение 25 мин привела к выплавлению фазы 2 — β -ВВО. Таким образом, фазой первичной кристаллизации в стекле NaBaB–11,1 оказывается фаза 1 : 2 : 9.

Подобным образом были исследованы остальные стекла. Полученная диаграмма представлена на рис. 2. Диаграмма (см. рис. 2) показывает, что диборатный разрез $Na_2O \cdot 2V_2O_5 - BaO \cdot 2V_2O_5$ не является псевдобинарной системой, а всего лишь частным сечением натриево-бариево-боратной системы. Это сечение пересекает три треугольника сосуществующих фаз: $Va_2V + ВВО + 1 : 2 : 9$; $1 : 2 : 5 + ВВО + 1 : 2 : 9$; $Na_2V + 1 : 2 : 5 + 1 : 2 : 9$. Первый и третий треугольники содержат вырожденные эвтектики, расположенные очень близко к составам диборатов, подавленные мощным полем первичной кристаллизации соединения 1 : 2 : 9, охватывающим почти весь разрез.

Температуры стеклования в зависимости от состава ложатся на две прямые с небольшим переломом в центре среднего поля сосуществующих фаз.

Кристаллизация монолитных стекол с содержанием Na_2O –11,1 мол. % и более привела к образованию в системе в широком интервале составов еще одного соединения с низкой температурой плавления (около 650 °С). На рис. 3 представлены кривые ДТА монолитных стекол после длительной термообработки, содержащие такие «лишние» эффекты.

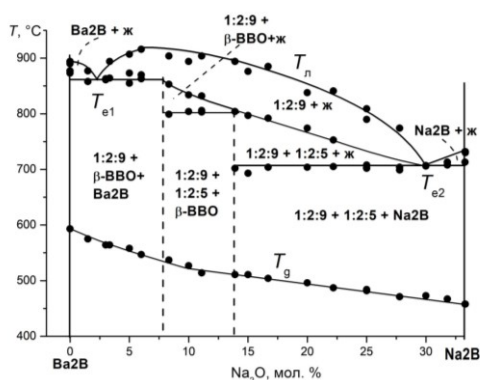


Рис. 2. Температуры стеклования T_g и фазовые равновесия в диборатном разрезе $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ натриево-бариево-боратной системы по данным ДТА и РФА. T_{e1} и T_{e2} — температуры эвтектических горизонталей

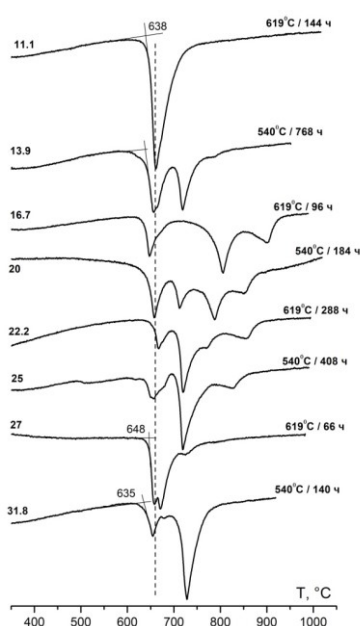


Рис. 3. Кривые ДТА монолитных стекол, содержащих 66,7 мол. % B_2O_3 , предварительно прошедших длительные ТО. Цифры у кривых: слева — содержание Na_2O , мол. %; справа — температура и длительность ТО

Для стекол разных составов температурное положение вершины обсуждаемого эндотермического эффекта колеблется вокруг пунктирной вертикали (см. рис. 3). При содержании в образцах 22,2 мол. % Na_2O и более на кривых просматриваются даже два «лишних» эффекта: в одних случаях в виде наплывов (NaBaВ–25, NaBaВ–31,8), в других — в виде отчетливого расщепления (NaBaВ–27). Все остальные (более высокотемпературные) эффекты с хорошей точностью ложатся на линии фазовой диаграммы, представленной на рис. 2. Образец NaBaВ–11,1 выделяется среди остальных — он имеет единственный сильный пик плавления. На его базовой линии нет признаков эффекта стеклования, то есть стекло закристаллизовано полностью и однофазно, и мы наблюдаем конгруэнтное плавление этой фазы. Подобную ситуацию мы наблюдали ранее при изучении дибората бария [12]: его β -модификация, кристаллизующаяся только в монолитном стекле, при нагревании не переходит в высокотемпературную форму, а образует неспособный к кристаллизации расплав. Второй вариант плавления такого типа — эвтектика, но на диаграмме (см. рис. 2) мы не видим понижения ликвидуса в этой области.

На рисунке 4 на диаграмму разреза, построенную по данным ДТА для порошков, нанесены температуры «лишних» пиков (звездочки), взятые с кривых ДТА монолитных стекол. Состав NaBaВ–11,1,

на кривой ДТА которого фиксировался единственный сильный эндотермический пик, соответствует стехиометрии 1 : 2 : 6. В группе звездочек можно выделить две системы точек: лежащие на горизонталь 650 °С, соответствующую плавлению фазы 1 : 2 : 6, и лежащие на плоский треугольник с вершиной у состава NaBaB–22,2, что отвечает стехиометрии 2 : 1 : 6.

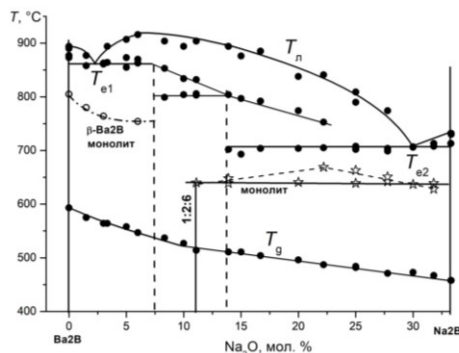


Рис. 4. Диаграмма фазовых превращений в порошках и монолитах стекол диборатного разреза $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$:

● — порошки; ○ — $\beta\text{-BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в монолитах; звездочки — тройные соединения в монолитах

Упомянутая выше β -модификация дибората бария также проявилась при изучении стекол в монолитном состоянии. Температура ее плавления (см. рис. 4) уменьшается при введении оксида натрия в бариево-боратное стекло.

Выводы

Было показано, что исследованный диборатный разрез $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ тройной натриево-бариево-боратной системы не образует бинарной системы, а является частным сечением, пересекающим три треугольника сосуществующих фаз. Построена фазовая диаграмма в данном сечении, показано, что для большей его части фазой первичной кристаллизации является соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ (1 : 2 : 9). При кристаллизации монолитных стекол обнаружено соединение с ориентировочной стехиометрией 1 : 2 : 6 и с температурой плавления 650 °С.

Список источников

1. Федоров П. П., Кох А. Е., Кононова Н. Г. Борат бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ — материал для нелинейной оптики // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 8. С. 741–763.
2. Nikolov V., Peshev P. On the Growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) Single Crystals from High-Temperature Solutions: I. Study of Solvents of the $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ System // J. Solid State Chem. 1992. V. 96. P. 48–52.
3. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) crystals in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ternary system // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 1943–1949.
4. Каплун А. Б., Галашов Е. Н., Вшивкова Г. Д., Мешалкин А. Б. Кристаллообразование $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O-BaB}_2\text{O}_4$ // Неорг. материалы. 1994. Т. 30, № 4. С. 521–524.
5. Penin N., Seguin L., Touboul M., Nowogrocki G. Synthesis and crystal structure of three $\text{MM}'\text{B}_9\text{O}_{15}$ borates ($\text{M} = \text{Ba, Sr}$ and $\text{M}' = \text{Li}$; $\text{M} = \text{Ba}$ and $\text{M}' = \text{Na}$) // International Journal of Inorganic Materials. 2001. V. 3. P. 1015–1023.
6. Yu, Hongwei, Pan, Shilie, Wu, Hongping, Su, Xin, Yang, Zhihua. Synthesis, structures, optical properties and electronic structures of two mixed metal borates $\text{M Ba B}_5 \text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Na, K}$) // J. Alloys Compd. 2014. V. 585. P. 602.
7. Vaish R., Varma K. B. R. Linear optical properties of $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$, $\text{BaLiB}_9\text{O}_{15}$ and $\text{SrLiB}_9\text{O}_{15}$ glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 1485–1487.
8. Vaish R., Varma K. B. R. The dielectric and electrical conductivity characteristics of $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$ glasses // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 165401 (6pp).
9. Vaish R., Varma K. B. R. The glass transition and crystallization kinetic studies on $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$ glasses // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 015409 (7pp).
10. Vaish R., Varma K. B. R. The glass forming ability and thermal stability of $\text{MO} \cdot 0.5\text{M}'_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr}$ and $\text{M}' = \text{Li, M} = \text{Ba}$ and $\text{M}' = \text{Na}$) glasses // J. Phys. Chem. Glasses. 2010. V. 51, No. 3. P. 159–164.

11. Ключев В. П., Певзнер Б. З. Проявление поликатионного эффекта на дилатометрических свойствах боратных стекол состава $RO(R_2O) 2B_2O_3$ при замещении Na_2O на BaO , Na_2O на MgO и BaO на MgO // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 6. С. 689–700.
12. Полякова И. Г., Певзнер Б. З. Кристаллизация дибората бария из стекла стехиометрического состава // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 187–195.

References

1. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N.G. Borat Bariia β - BaB_2O_4 — material dlia nelineynoy optiki [Barium borate β - BaB_2O_4 — material for nonlinear optics]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 2002, vol. 71, no. 8, pp. 741–763. (In Russ.).
2. Nikolov V., Peshev P. On the Growth of β - BaB_2O_4 (BBO) Single Crystals from High-Temperature Solutions: I. Study of Solvents of the BaO - Na_2O - B_2O_3 System. *J. Solid State Chem.*, 1992, vol. 96, pp. 48–52.
3. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B.. Investigation of phase equilibria and growth of BBO (β - BaB_2O_4) crystals in BaO - B_2O_3 - Na_2O ternary system. *J. Crystal Growth*, 2008, vol. 310, pp. 1943–1949.
4. Kaplun A. B., Galashov E. N., Vshivkova G. D., Meshalkin A. B. Kristalloobrazovanie β - BaB_2O_4 v sisteme BaB_2O_4 - Na_2O - BaB_2O_4 [Crystal formation of β - BaB_2O_4 in the system BaB_2O_4 - Na_2O - BaB_2O_4]. *Neorg. materialy* [Inorganic Materials], 1994, vol. 30, no. 4, pp. 521–524. (In Russ.).
5. Penin N., Seguin L., Touboul M., Nowogrocki G. Synthesis and crystal structure of three $MM'B_9O_{15}$ borates ($M = Ba, Sr$ and $M' = Li; M = Ba$ and $M' = Na$). *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 3, pp. 1015–1023.
6. Yu, Hongwei, Pan, Shilie, Wu, Hongping, Su, Xin, Yang, Zhihua. Synthesis, structures, optical properties and electronic structures of two mixed metal borates $M Ba B_5 O_9$ ($M = Na, K$). *J. Alloys Compd*, 2014, vol. 585, p. 602.
7. Vaish R., Varma K. B. R. Linear optical properties of $BaN a B_9 O_{15}$, $B a L i B_9 O_{15}$ and $S r L i B_9 O_{15}$ glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, pp. 1485–1487.
8. Vaish R., Varma K. B. R. The dielectric and electrical conductivity characteristics of $BaN a B_9 O_{15}$ glasses. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, pp. 165401 (6pp).
9. Vaish R., Varma K. B. R. The glass transition and crystallization kinetic studies on $BaN a B_9 O_{15}$ glasses. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, vol. 42, pp. 015409 (7pp).
10. Vaish R., Varma K. B. R. The glass forming ability and thermal stability of $MO \cdot 0.5M' \cdot 2O \cdot 4 \cdot 5B_2O_3$ ($M = Ba, Sr$ and $M' = Li, M = Ba$ and $M' = Na$) glasses. *J. Phys. Chem. Glasses*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 159–164.
11. Klyuev V. P., Pevzner B. Z. Proiyavlenie polikationnogo effekta na dilatometrisheskikh svoistvakh boratnykh stekol sostava $RO(R_2O) 2B_2O_3$ pri zameshchenii Na_2O na BaO , Na_2O na MgO i BaO na MgO [Manifestation of the Polycationic Effect on the Dilatometric Properties of Borate Glasses of Composition $RO(R_2O) 2B_2O_3$ when Na_2O is replaced by BaO , Na_2O by MgO , and BaO by MgO]. *Fizika i himiya stekla* [J. Glass Phys. Chem], 2004, vol. 30, no. 6, pp. 689–700. (In Russ.).
12. Polyakova I. G., Pevzner B. Z. Kristallizatsiia diborata bariia iz stekla stekhiometrisheskogo sostava [Crystallization of barium diborate from the stoichiometric glass]. *Fizika i himiya stekla* [J. Glass Phys. Chem], 2005, vol. 31, no. 2, pp. 187–195. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Г. Полякова — старший научный сотрудник;
Е. О. Лушникова — исполняющий обязанности младшего научного сотрудника;
З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

I. G. Polyakova — Senior Researcher;
E. O. Lushnikova — Acting Junior Researcher;
Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья

УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ И УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

**Алексей Станиславович Протасов¹, Марина Олеговна Сенина²,
Дмитрий Олегович Лемешев³**

^{1,2,3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹protasov.a.s@muctr.ru

Аннотация

Получены высокодисперсные порошки прекурсоров иттрий-алюминиевого граната различными вариациями метода соосаждения: прямым осаждением, образным гетерофазным осаждением с использованием распылительной воронки. В экспериментах применены различные осадители (растворы гидроксида аммония, гидрокарбоната аммония) с использованием в качестве дисперсанта сульфата аммония и без него. Синтезированы порошки иттрий-алюминиевого граната. Проведены исследования морфологии и структуры порошков прекурсоров и граната, а также сравнительный анализ.

Ключевые слова:

соосаждение, иттрий-алюминиевый гранат, морфология порошков, высокоплотная керамика

Для цитирования:

Протасов А. С., Сенина М. О., Лемешев Д. О. Влияние методов и условий соосаждения на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната для получения высокоплотной керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

Original article

INFLUENCE OF METHODS AND CONDITIONS OF CO-PRECIPIATION ON THE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF YTTRIUM-ALUMINIUM GARNET POWDERS FOR HIGH-DENSITY CERAMICS

Alexey S. Protasov¹, Marina O. Senina², Dmitry O. Lemeshev³

^{1,2,3}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹protasov.a.s@muctr.ru

Abstract

Highly dispersed powders of yttrium-aluminium garnet precursors were obtained by different variations of the co-precipitation method: direct precipitation, imaginative heterophase precipitation using a spray funnel. Different precipitants were used in experiments: solutions of ammonium hydroxide, ammonium bicarbonate, also with and without ammonium sulphate as a dispersant. Powders of yttrium-aluminium garnet have been synthesised. The morphology and structure of precursor and garnet powders have been studied. Comparative analysis has been carried out.

Keywords:

co-precipitation, yttrium aluminium garnet, powder morphology, high-density ceramics

For citation:

Protasov A. S., Senina M. O., Lemeshev D. O. Influence of methods and conditions of co-precipitation on the morphology and structure of yttrium-aluminium garnet powders for high-density ceramics // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

Введение

Керамика из иттрий-алюминиевого граната (YAG) в настоящее время является востребованным материалом во многих областях науки и техники. Благодаря высоким физико-механическим показателям, высокой коррозионной и радиационной стойкости поликристаллических материалов из YAG с их помощью можно решать широкий круг задач: от захоронения отходов высокого класса опасности, включая радиоактивные элементы, до изготовления ответственных узлов и деталей высокоточных приборов [1].

Наибольшую известность получила прозрачная YAG-керамика, применяемая, в частности, в лазерной технике. Технология получения высокоплотной керамики имеет определенные особенности и чрезвычайно требовательна к выбору как исходных веществ, так и методов, реализуемых на каждом технологическом этапе. Актуальной задачей современного материаловедения является изучение взаимосвязи всех технологических этапов создания прозрачной керамики, так называемой концепции «состав — структура — свойство» [2].

В таком аспекте данное исследование рассматривает вариации методов осаждения для получения порошков — прекурсоров керамики. Методы осаждения относятся к методам «мягкой химии», они несложны в реализации, не требуют дорогостоящего оборудования. Вместе с тем метод чрезвычайно вариативен, имеет большое количество управляющих параметров, таких как температура, концентрации, pH [3], скорости распыления и гомогенизации [4] и др. [5, 6]. К недостаткам методов получения высокодисперсных порошков в водных растворах относится склонность получаемых гидроксо соединений вступать в топохимические превращения, приводящие к «сшиванию» частиц, к их агломерации. Для предотвращения или снижения подобного эффекта применяют разного рода дисперсанты. К ним можно отнести вещества — источники сульфат ионов, например сульфат аммония [7]. Это вызывает большой практический интерес как исследователей, так и разработчиков технологий.

Экспериментальная часть

Для исследования применяли реактивы квалификации: «хч» ($Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $(NH_4)_2SO_4$); «осч» (NH_4NO_3); «чда» (NH_4HCO_3 (ГКА)). Готовили насыщенные при температуре кипения растворы солей иттрия и алюминия в мольном соотношении 3 : 5. Сульфат аммония добавлялся к осадителю. Полученные порошки фильтровались через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера в колбу Бунзена под вакуумом.

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU при следующих условиях: среда — высокий вакуум, ускоряющее напряжение 15кВ, время накопления спектра 60 с, детектор вторичных электронов, рабочее расстояние 15 мм. Дифференциальный термический анализ проводился на установке Q-1500D системы Paulig-Paulig-Erdey. Количественная обработка производилась в программе «ЭКОХРОМ». Рентгенофазовый анализ осуществлен на приборе «ДРОН-3М», результаты обработаны с помощью программы Crystallographica Search-Match.

Результаты и обсуждение

Сущность методов соосаждения заключается в получении малорастворимых соединений двух и более металлов одновременным осаждением из раствора. В качестве осадителей наиболее часто используют гидроксид [8] и карбонат [3] аммония или их смесь, а также растворимые оксалаты или щавелевую кислоту. Принципиально различают два варианта метода: прямое осаждение (добавление осадителя к смеси растворимых солей) и обратное осаждение (добавление исходных веществ к избытку осадителя). Существенным достоинством второго подхода является меньший градиент водородного показателя, что делает его предпочтительным при соосаждении гидроксидов с сильно отличным pH осаждения.

Обратное соосаждение гидроксидов алюминия и иттрия

Использовалась методика обратного осаждения распылением под давлением горячего насыщенного раствора стехиометрической смеси солей с помощью распылительной воронки в сильноохлажденный раствор осадителя до температуры $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Так достигалась высокая неравновесность процесса.

Использование двух разных осадителей в распылительном методе позволило получить порошки прекурсоров в виде агрегатов. При этом прочность агрегатов существенно выше в случае использования аммиака. Линейный размер их составил от 2 до 80 мкм при среднем размере 30 мкм (рис. 1, *A*).

При использовании гидрокарбоната аммония при диапазоне 0,5–10 мкм средний размер — 4 мкм. Получены рыхлые агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц (рис. 1, *B*).

На основании результатов ДТА проводили синтез ИАГ в печи при температуре $930\text{ }^\circ\text{C}$ в обоих случаях. На рис. 1, *B* и *D* изображены результаты СЭМ.

РФА прекурсоров в обоих случаях представляет собой рентгеноаморфное гало. После синтеза порошок содержит, помимо фазы ИАГ, также фазу $YAlO_3$ (красный цвет), содержание которой ниже порошков, полученных осаждением с применением гидрокарбоната аммония.

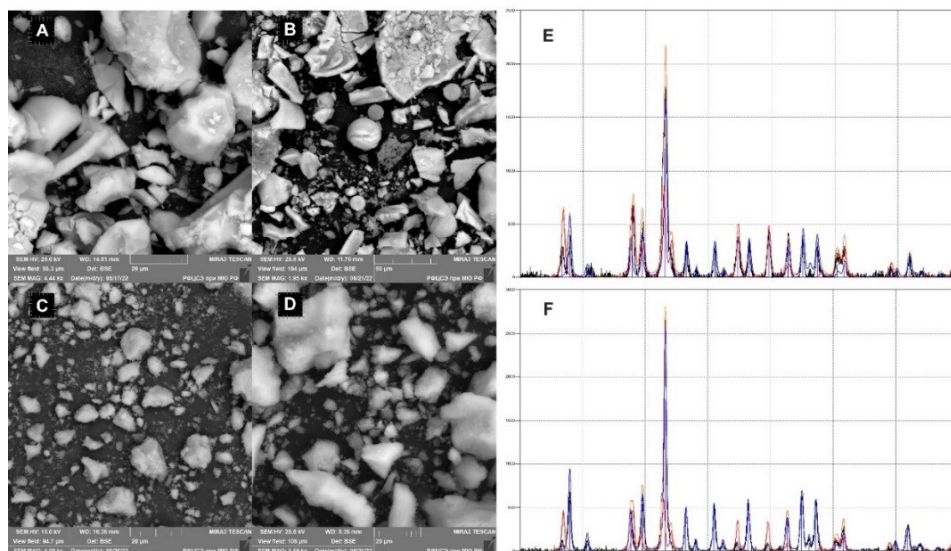


Рис. 1. СЭМ порошков прекурсора (осаждением в аммиак — *A*, осаждением в ГКА — *C*), СЭМ и РФА синтезированного YAG (осаждением в аммиак — *B*, *E*, осаждением в ГКА — *D*, *F*)

Прямое осаждение

Прямое осаждение насыщенного раствора солей иттрия и алюминия в стехиометрическом соотношении проводили аммиаком, аммиаком с добавлением сульфата аммония, гидрокарбонатом аммония и гидрокарбонатом аммония с добавлением сульфата аммония.

Осаждение аммиаком. По результатам СЭМ (примеры приведены на рис. 2, *1*) можно заключить, что полученные порошки прекурсора состоят из прочных агрегатов 20–100 мкм со средним размером 50 мкм. Синтез проводили при температуре 910 °С. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3, *A*) говорят о наличии только одной фазы иттрий-алюминиевого граната.

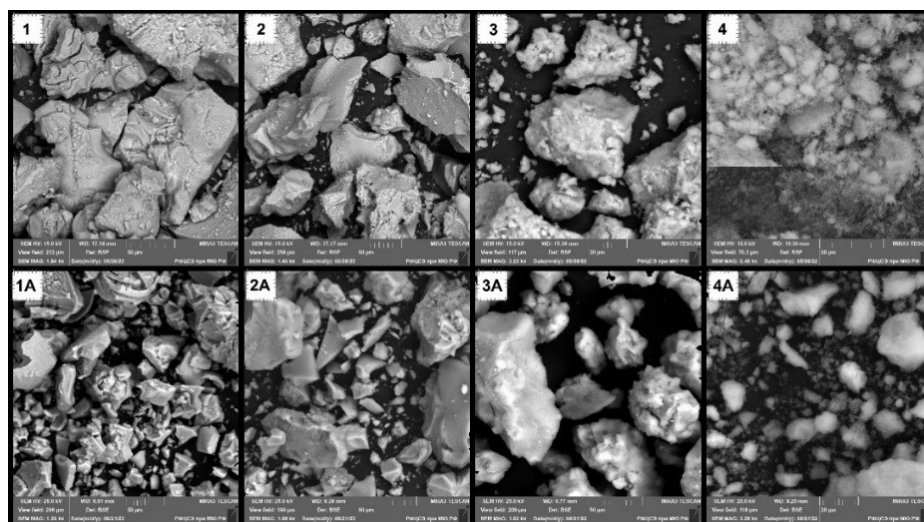


Рис. 2. Изображение СЭМ порошков прекурсора и после синтеза (с буквенным индексом): *1* — аммиак; *2* — аммиак + сульфат аммония; *3* — ГКА; *4* — ГКА + сульфат аммония

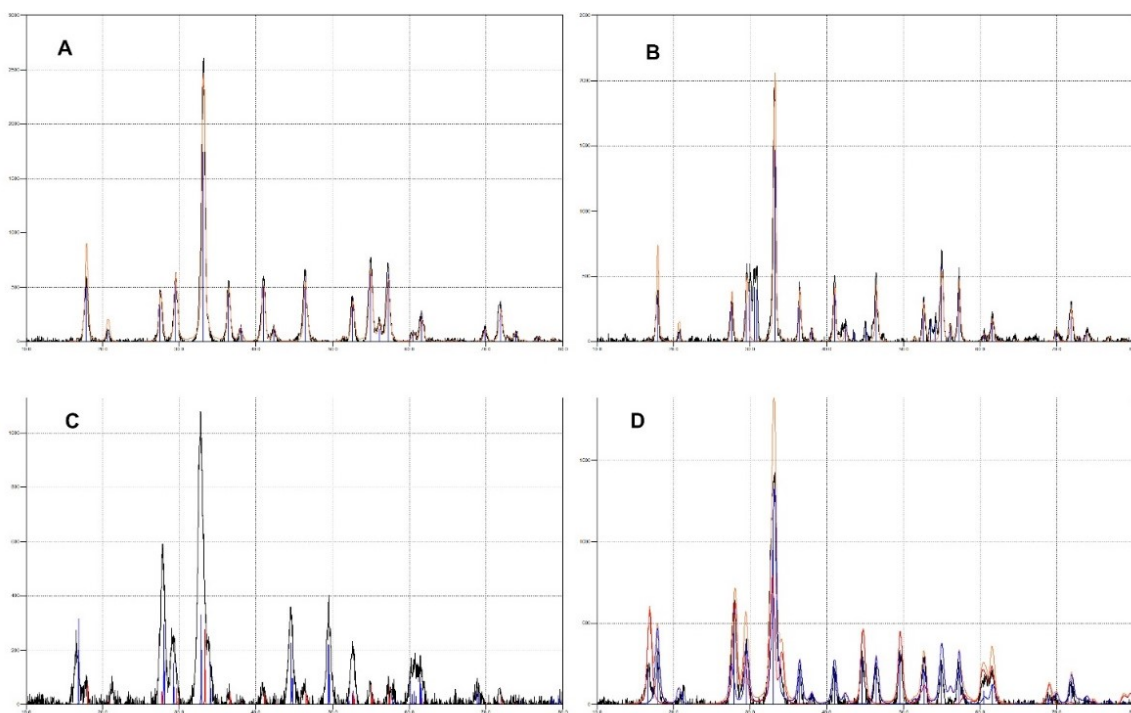


Рис. 3. Результаты РФА порошков, полученных прямым соосаждением:
A — аммиак; *B* — аммиак + сульфат аммония; *C* — ГКА; *D* — ГКА + сульфат аммония

Осаждение аммиаком с добавлением сульфата аммония. Диапазон размеров плотных агрегатов 10–150 мкм, средний размер 25 мкм (см. рис. 2, 2). После температурной обработки при 915 °С получен монофазный порошок ИАГ (см. рис. 3, *B*).

Осаждение гидрокарбонатом аммония. Порошки, полученные после термической обработки, содержат большое количество перовскитовой фазы $YAlO_3$ (см. рис. 3, *C*). Прекурсоры имеют вид плотных агрегатов от 1 до 50 мкм, средний размер 20 мкм (см. рис. 2, 3). Микроструктура порошка после синтеза продемонстрирована на рис. 2, 3*A*.

Осаждение гидрокарбонатом аммония с добавлением сульфата аммония. Добавление сульфата аммония в процессе осаждения существенно повышает рыхлость агрегатов и снижает линейные размеры (рис. 2, 4), однако в результате синтеза образуется многофазный порошок со значительным количеством $YAlO_3$. Средний размер агрегатов 2 мкм, диапазон 0,5–5 мкм, в составе различимы субмикронные частицы. Результаты СЭМ после синтеза при температуре 910 °С приведены на рис. 2 (4, *A*)

Заключение

В таблице сведены результаты эксперимента. Из полученных данных можно сделать вывод, что применение метода обратного соосаждения позволяет несколько снизить размеры частиц порошка. Так, порошок 1 в таблице сравнивается с порошком 3, то есть использование обратного осаждения при прочих равных условиях позволяет снизить на 40 % размер частиц. Однако более существенное влияние на получение порошков прекурсоров иттрий-алюминиевого граната оказывает применение гидрокарбоната аммония (порошки 3 и 4) и сульфата аммония (порошки 3 и 5, порошки 4 и 6) в качестве диспергатора. При использовании ГКА и диспергатора (порошок 6) удалось получить рыхлые агрегаты микронного и субмикронного размеров, состоящие из субмикронных частиц. Нарушение монофазности, вероятно, связано с нарушением стехиометрии из-за различий в произведениях растворимости гидросоединений иттрия и алюминия и в частичном преимущественном «вымывании» одного из компонентов в процессе промывания осадка. В дальнейшем методика будет усовершенствована с учетом вышеуказанного.

Результаты эксперимента

№	Осаждение	Размеры, мкм		Осадитель	(NH ₄)SO ₄	Средний размер, мкм	Степень агрегации	Наличие других фаз
		от	до					
1	Обратное	2	80	Аммиак	Нет	30		Да
2	То же	0.5	10	ГКА	Нет	4	Слабо агрегирован	Да
3	Прямое	20	100	Аммиак	Нет	50		Нет
4	То же	10	150	ГКА	Нет	25		Нет
5	»	1	50	Аммиак	Да	20		Да
6	»	0.5	5	ГКА	Да	2	Рыхлые агрегаты	Да

Список источников

- Lach R. et al. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology // *Ceramics International*. 2019. V. 45, № 15. P. 19141–19147.
- Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой // *Огнеупоры и техн. керамика*. 1996. V. 1. P. 5–14.
- Ramanujam P. et al. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods // *Ceramics International*. 2014. V. 40, № 3. P. 4179–4186.
- Jing W. et al. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38, № 5. P. 2454–2461.
- Chen T.-M., Chen S. C., Yu C.-J. Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. V. 144, № 2. P. 437–441.
- Zhou D. et al. Mixed precipitants derived nanocrystalline powders and RE doped LuAG transparent ceramics // *Ceramics International*. 2022.
- Nikova M. S. et al. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts // *Naučno-teh. vestn. inf. tehnol. meh. opt.* 2019. P. 630–640.
- Wang L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 661. P. 148–154.

References

- Lach R. et al. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 15, pp. 19141–19147.
- Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoj mikrostrukturoj [Advanced high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 1996, vol. 1, pp. 5–14. (In Russ.)
- Ramanujam P. et al. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 4179–4186.
- Jing W. et al. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 5, pp. 2454–2461.
- Chen T.-M., Chen S. C., Yu C.-J. Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, vol. 144, no. 2, pp. 437–441.
- Zhou D. et al. Mixed precipitants derived nanocrystalline powders and RE doped LuAG transparent ceramics. *Ceramics International*, 2022.
- Nikova M. S. et al. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts. *Naučno-teh. vestn. inf. tehnol. meh. opt.*, 2019, pp. 630–640.
- Wang L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 661, pp. 148–154.

Информация об авторах

А. С. Протасов — аспирант;
М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент;
Д. О. Лемешев — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

A. S. Protasov— graduate student;

M. O. Senina — PhD (Technology), associate professor;

D. O. Lemeshev — PhD (Technology), associate professor.

Статья поступила в редакцию 10.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 10.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ САМАРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Михаил Александрович Рюмин

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия, ryumin@igic.ras.ru*

Аннотация

Приведены результаты термодинамического исследования группы неорганических соединений общей формулы $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$. Однофазные образцы получены методом обратного осаждения с последующим высокотемпературным синтезом. Рассчитаны кристаллографические параметры и показана их зависимость от радиуса элемента. Экспериментально изучены температурные зависимости теплоемкости в широком интервале температур. Проведено сравнение термодинамических свойств соединений самария со структурой типа пирохлора.

Ключевые слова:

самарий, теплоемкость, термодинамические свойства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук № АААА-А20-120101490005-1. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Для цитирования:

Рюмин М. А. Термодинамическое исследование сложных оксидов самария со структурой пирохлора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

Original article

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF COMPLEX SAMARIUM OXIDES WITH THE PYROCHLORE STRUCTURE

Mikhail A. Ryumin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia, ryumin@igic.ras.ru*

Abstract

The results of a thermodynamic study of a group of inorganic compounds of the general formula $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, where $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$, are presented. Single-phase samples were obtained by reverse precipitation followed by high-temperature synthesis. Crystallographic parameters were calculated and their dependence on the radius of the element is shown. The temperature dependences of the heat capacity are experimentally studied in a wide temperature range. The thermodynamic properties of samarium compounds with a pyrochlore-type structure are compared.

Keywords:

samarium, heat capacity, thermodynamic properties.

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) No АААА-А20-120101490005-1. The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use IGIC RAS.

For citation:

Ryumin M. A. Thermodynamic investigation of complex samarium oxides with the pyrochlore structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

Введение

Соединения состава $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ вызывают повышенный исследовательский интерес, связанный с их уникальными свойствами: высокими температурами плавления, отсутствием фазовых превращений в широком температурном диапазоне, низкой теплопроводностью, высокой ионной проводимостью, химической инертностью, а также высокими параметрами прочности. Объединяющим свойством данной

группы соединений, помимо одинаковой брутто-формулы, является общность состава. Большинство соединений кристаллизуются в кубической структуре (типа пирохлора или флюорита). Однако в каждом из рядов соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) есть свои особенности.

Перспективные свойства соединений РЗЭ позволяют использовать их в качестве различных материалов. Так, керамические образцы на их основе могут быть применены в качестве катализаторов [1]. За счет дефектности структуры пирохлора соединения могут быть использованы в качестве кислород-ионных проводников [2]. Но основное направление исследований связано с изучением термобарьерных свойств для использования в качестве компонентов газотурбинных двигателей и энергетических установок [3].

Целью данной работы являлось исследование термодинамических характеристик соединений $\text{Sm}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) данной группы в широком температурном интервале и сравнение полученных результатов с литературными данными по термодинамическому исследованию цирконата и гафната самария со структурой типа пирохлора.

Результаты

Соединения $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) могут быть получены различными методами. В настоящем исследовании использованы методы твердофазного взаимодействия исходных оксидов и совместного осаждения гидроксидов с последующим прокаливанием. Все производные самария обладают кубической структурой типа пирохлора, что позволит проводить сравнения в изменении свойств.

Однофазность полученных соединений подтверждалась методом рентгенофазового анализа. Рассчитаны кристаллографические параметры и отмечено их уменьшение по мере уменьшения радиуса четырехзарядного катиона (рис. 1).

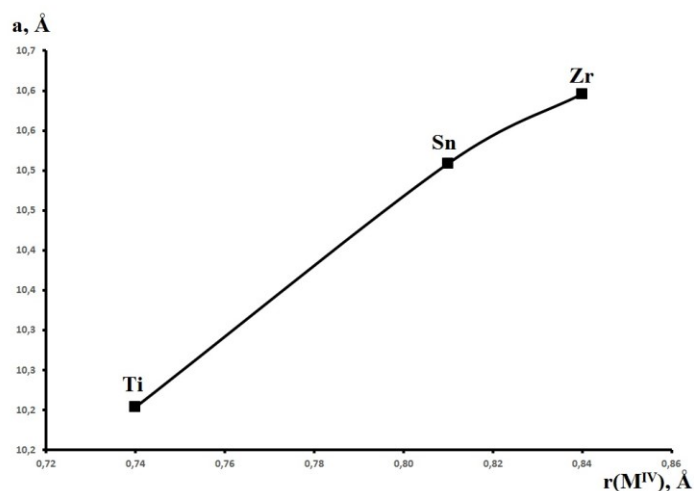


Рис. 1. Зависимость кристаллографических параметров $\text{Sm}_2\text{M}_2\text{O}_7$ от радиуса четырехзарядного катиона

Термическое поведение изучали методом ДТА/ТГ с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA449 F1 Jupiter. Измерение теплоемкости этих соединений проводилось методами релаксационной (PPMS-9 Quantum Design), адиабатической (БКТ-3) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch STA 449 F1Jupiter) в диапазоне температур 2–1300 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. Исследование теплоемкости цирконата и гафната самария были проведены ранее. Для титаната самария удалось получить только данные в высокотемпературной области, поэтому сравнение будет проводиться в области температур 350–1300 К.

На кривых теплоемкости в области высоких температур для всех соединений самария со структурой типа пирохлора не отмечено аномалий, что может свидетельствовать о высокой термической устойчивости соединений данной группы (рис. 2). Не наблюдается закономерности в изменении

теплоемкости в зависимости от радиуса четырехзарядного катиона, входящего в состав соединения. Ход кривой теплоемкости цирконата самария [4] существенно отличается от титаната, несмотря на сходство структур и электронной конфигурации иона M^{4+} . Ход кривой теплоемкости станната самария также отличается от остальных, что, возможно, связано с электронным строением (p -элемент). Расчет теплоемкости по аддитивному правилу Неймана — Коппа [5] не всегда применим к различному кругу объектов исследования. Разница в величинах теплоемкости (экспериментальной и расчётной) может достигать существенно большей величины, нежели экспериментальные ошибки определения теплоемкости.

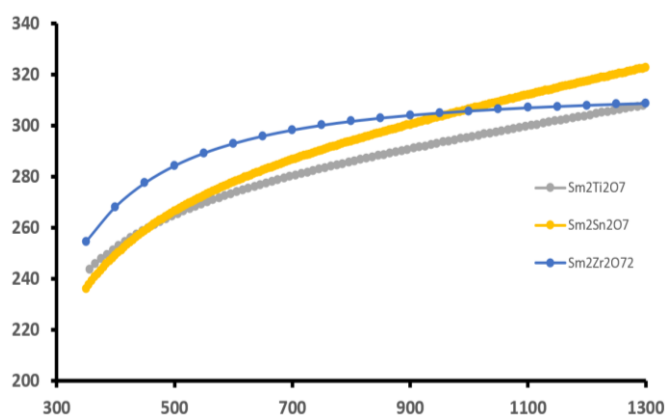


Рис. 2. Высокотемпературная теплоемкость станната и титаната самария (данная работа) и цирконата самария [4]

Таким образом, данное исследование подтверждает, что необходимо экспериментальное определение термодинамических характеристик, а не использование различных расчетных способов определения теплоемкости.

Выводы

Выполнено термодинамическое исследование группы соединений состава $Sm_2M_2O_7$ ($M = Sn, Ti$) со структурой пирохлора. Определены температурные зависимости теплоемкости соединений.

Список источников

1. Srinivasan N., Kiruthika G. V. M. Conductivity studies on the substituted stannate pyrochlore system $Gd_2Sn_{2-x-y}M_xA_yO_7$ ($M = Ti$ and $A = Ru$; $x = 0.5, 1.0$ and 1.5 ; $y = 0.2$) // *Solid State Sci.* 2019. V. 96. P. 105957.
2. Xu J., Zhang Y., Xu X., Zhang Y., Xu X., Fang X., Xi R., Liu Y., Zheng R., Wang X. Constructing $La_2B_2O_7$ ($B = Ti, Zr, Ce$) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity // *ACS Catalysis*. 2019. V. 9. P. 4030.
3. Lakiza S. M., Grechanyuk M. I., Ruban O. K., Redko V. P., Glabay M. S., Myloserdov O. B., Dudnik O. V., Prokhorenko S. V. Thermal barrier coatings: current status search and analysis // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. V. 57, No. 1–2. P. 82–113.
4. Fabrichnaya O., Kriegel M. J., Seidel J., Savinykh G., Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Seifert H. J. Calorimetric Investigation of the $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$ and $LaYO_3$ Compounds and CALPHAD Assessment of the La_2O_3 – Y_2O_3 System // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 526. P. 50–57.
5. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann — Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 497. P. 7–13.

References

1. Srinivasan N., Kiruthika G. V. M. Conductivity studies on the substituted stannate pyrochlore system $Gd_2Sn_{2-x-y}M_xA_yO_7$ ($M = Ti$ and $A = Ru$; $x = 0.5, 1.0$ and 1.5 ; $y = 0.2$). *Solid State Sci.*, 2019, vol. 96, p. 105957.
2. Xu J., Zhang Y., Xu X., Zhang Y., Xu X., Fang X., Xi R., Liu Y., Zheng R., Wang X. Constructing $La_2B_2O_7$ ($B = Ti, Zr, Ce$) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, p. 4030.

3. Lakiza S. M., Grechanyuk M. I., Ruban O. K., Redko V. P., Glabay M. S., Myloserdov O. B., Dudnik O. V., Prokhorenko S. V. Thermal barrier coatings: current status search and analysis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2018, vol. 57, no. 1–2, pp. 82–113.
4. Fabrichnaya O., Kriegel M. J., Seidel J., Savinykh G., Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Seifert H. J. Calorimetric Investigation of the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and LaYO_3 Compounds and CALPHAD Assessment of the La_2O_3 – Y_2O_3 System. *Thermochim. Acta*, 2011, vol. 526, pp. 50–57.
5. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann — Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochim. Acta*, 2010, vol. 497, pp. 7–13.

Информация об авторе

М. А. Рюмин — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

M. A. Ryumin — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 541.145:546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

УЛУЧШЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ КАЛЬЦИНИРОВАНИЯ

Сергей Александрович Сафарян¹, Максим Леонидович Беликов²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*
¹s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>
²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-00015585-0537>

Аннотация

Приведены результаты изучения физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе TiO₂, модифицированного W, прокалённых при температуре 700 °С в диапазоне от 5 до 60 мин. Установлено, что кратковременное кальцинирование в течение 5 и 10 мин позволяет увеличить удельную поверхность порошков на 10–30 %. Увеличение фотокаталитической активности (ФКА) образцов по отношению к различным органическим красителям достигает 16 % в сравнении с образцами, прокалёнными при 600 °С.

Ключевые слова:

кальцинирование, диоксид титана, фотокаталитическая активность

Для цитирования:

Сафарян С. А., Беликов М. Л. Улучшение фотокаталитических свойств материалов на основе диоксида титана методом кальцинирования // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 72–76. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

Original article

IMPROVING THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE-BASED MATERIALS BY CALCINATION

Sergey A. Safaryan¹, Maxim L. Belikov²

^{1, 2}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*
¹s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>
²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

Abstract

The paper presents the results of the study of physicochemical and photocatalytic properties of the composites based on tungsten-modified TiO₂, calcined at the temperature of 700 °C in the range from 5 to 60 minutes. It was established that short-term calcination for 5 and 10 minutes allows increasing the specific surface area of the powders by 10–30 %. The increase of photocatalytic activity (PCA) of the samples in relation to various organic dyes reaches 16 % in comparison with the samples calcined at 600 °C.

Keywords:

calcination, titanium dioxide, photocatalytic activity

For citation:

Safaryan S. A., Belikov M. L. Improving the photocatalytic properties of titanium dioxide-based materials by calcination // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 72–76. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

Введение

Синтез и исследования ФКА материалов на основе диоксида титана, модифицированного различными иновалентными катионами, проводились в работах [1–9]. Было показано, что наибольшую эффективность при фотокаталитической очистке воды от различных органических загрязнителей демонстрируют композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом.

С целью дальнейшего увеличения ФКА W-модифицированного диоксида титана предлагается метод его кратковременного кальцинирования при температуре 700 °С. В работе [10] проводили кальцинирование немодифицированного диоксида титана при температурах от 400 до 800 °С, при этом полученные образцы демонстрировали различную адсорбционную способность и ФКА.

© Сафарян С. А., Беликов М. Л., 2023

Цель работы — синтез фотокаталитически активных композитов на основе TiO_2 , модифицированного W, с кратковременной термообработкой порошков при $700\text{ }^\circ\text{C}$, изучение их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Материалы и методы

Фотокаталитические материалы получали совместным щелочным гидролизом солей Ti и W в аммиачной воде аналогично методике, описанной в работе [4]. После высушивания полученных осадков на воздухе их подвергали термообработке при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, а затем — кальцинированию в течение 5–60 мин при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Далее изучали их физико-химические характеристики, а именно фазовый состав (рентгенофазовый анализ, дифрактометр XRD-6000, Shimadzu) и удельную поверхность (метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1.03).

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов определяли на спектрофотометре СФ-56 по обесцвечиванию красителей (ферроин, метиленовый синий) после 2 ч фотокатализа согласно методике, описанной в работе [11]. Расчёт проводили по формуле (1):

$$E = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где E — ФКА, %; $C_{\text{н}}$ — исходная концентрация красителя, мг/л; $C_{\text{к}}$ — конечная концентрация красителя, мг/л.

Образцы маркируются с указанием температуры кальцинирования ($700\text{ }^\circ\text{C}$), модифицирующего элемента (W), его содержания в мас. % и времени кальцинирования в минутах (например, 700-W-20(5)). Для образцов, прокалённых при $600\text{ }^\circ\text{C}$, время кальцинирования составляет 0 мин (например, 700-W-20(0)).

Результаты

На рисунках 1, 2 приведены дифрактограммы образцов 700- TiO_2 (60) (немодифицированный диоксид титана) и 700-W-30(60). Изучение фазового состава W-модифицированных образцов показало, что метастабильная модификация диоксида титана — анатаз, образовавшаяся при прокаливании порошков при $600\text{ }^\circ\text{C}$, сохраняется и при кратковременном кальцинировании при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Образование стабильной модификации — рутила — наблюдается лишь при прокаливании немодифицированного TiO_2 в течение 1 ч при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1). Для образца 700-W-30(60), помимо анатазной фазы, наблюдается также выделение самостоятельной оксидной фазы — WO_3 (см. рис. 2). По всей видимости, время кальцинирования 5 и 10 мин является недостаточным для начала кристаллизации рутила во всём диапазоне модифицирования TiO_2 вольфрамом.

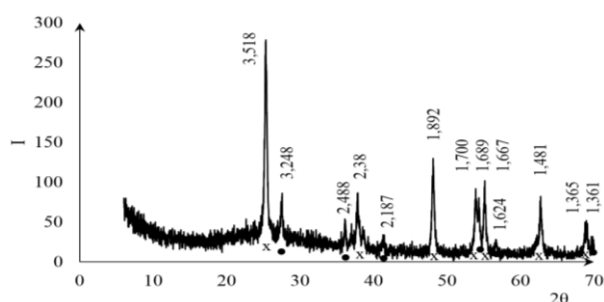


Рис. 1. Дифрактограмма образца 700- TiO_2 (60).
Фазы: x — анатаз; • — рутил

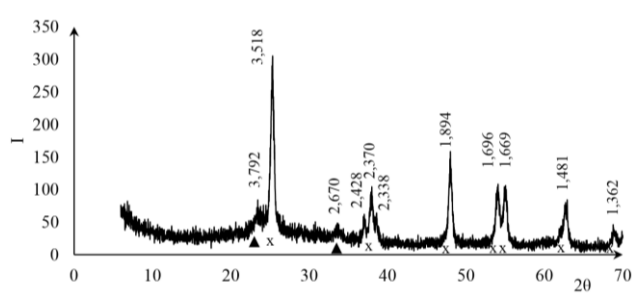


Рис. 2. Дифрактограмма образца 700-W-30(60).
Фазы: x — анатаз; ▲ — WO_3

Была изучена удельная поверхность образцов (рис. 3). В большинстве случаев максимальной поверхностью обладают композиты, прокалённые при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 и 10 мин. Единственным образцом, наибольшая удельная поверхность которого достигается при десятиминутном кальцинировании, оказался 700-W-30. Вероятно, это связано с тем, что при данной степени модифицирования (30 мас. %),

вследствие стабилизации анатаза повышенным содержанием вольфрама, процесс укрупнения частиц и, соответственно, уменьшения удельной поверхности начинается позже, чем для остальных образцов.

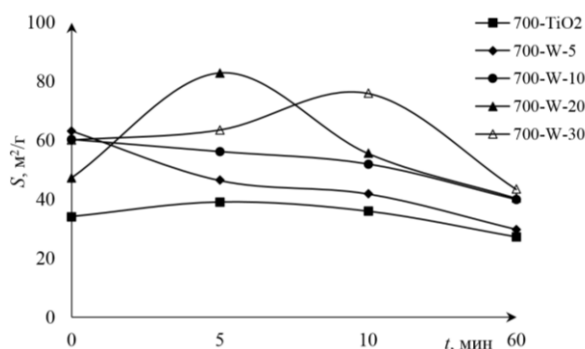


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности (S , м²/г) порошков от времени кальцинирования (t , мин)

При десятиминутном кальцинировании происходит снижение значений удельной поверхности на 10–30 %, продолжающееся и по мере дальнейшей термообработки до 60 мин.

При изучении ФКА синтезированных образцов было выявлено, что кратковременное кальцинирование при температуре 700 °С в течение 5 и 10 мин позволяет увеличить ФКА порошков. В зависимости от степени модифицирования и выбранного в качестве объекта деструкции органического красителя, увеличение значений ФКА достигает 16 % при данном времени кальцинирования (рис. 4).

Как видно из рис. 4, наибольшей ФКА обладают образцы, подвергшиеся пяти- и десятиминутному кальцинированию. Наибольшее увеличение ФКА достигнуто для образца 700-W-5 по отношению к метиленовому синему (см. рис. 4, б). При прокаливании в течение 5 мин ФКА композита увеличилась на 16 %.

Таким образом, установлена сложная зависимость между ФКА образцов и их физико-химическими характеристиками. В большинстве случаев наблюдается корреляция между удельной поверхностью и ФКА образцов, однако не всегда более высокая удельная поверхность обеспечивает более высокую ФКА.

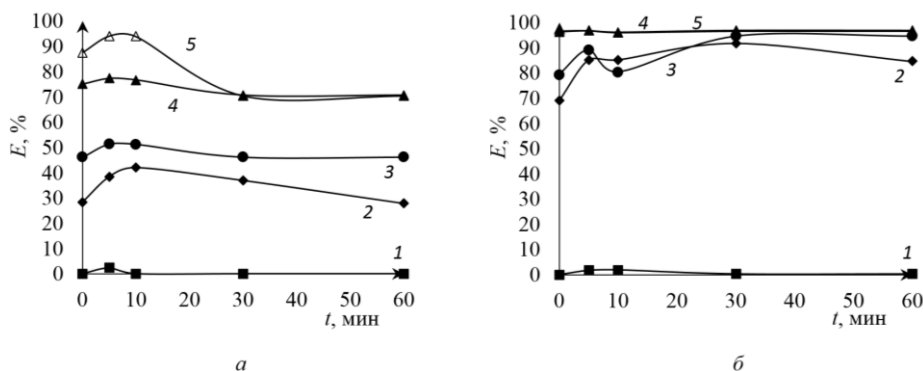


Рис. 4. Зависимость ФКА образцов (E , %) от времени прокаливания (t , мин):

1 — 700-TiO₂; 2 — 700-W-5; 3 — 700-W-10; 4 — 700-W-20; 5 — 700-W-30; а — ферроин; б — метиленовый синий

Выводы

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом. Применён метод кратковременного кальцинирования композитов при температуре 700 °С. Показано, что кратковременное кальцинирование не обеспечивает кристаллизации рутильной модификации диоксида титана во всём диапазоне модифицирования вольфрамом. Прокалённые в течение 5 и 10 мин порошки обладают большей удельной поверхностью и большей ФКА по отношению к различным органическим красителям по сравнению с образцами, прокалёнными при 600 °С, и коммерческим фотокатализатором марки P25 фирмы Degussa.

Работы по нахождению способов увеличения ФКА диоксида титана, модифицированного различными иновалентными катионами, продолжают.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75–82.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокompозитов $TiO_2 - Al_2O_3$ // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447, № 5. С. 523–525.
4. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинин В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
5. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана (IV) и кобальта (II) // Химическая технология. 2015. № 7. С. 398–407.
6. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
7. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
8. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
9. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксид титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
10. Степанов А. Ю., Сотникова Л. В., Владимиров А. А., Дягилев Д. В. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестник КемГУ. 2013. Т. 1, № 2 (54). С. 249–255.
11. Сафарян С. А., Беликов М. Л. Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе диоксида титана и кобальта // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1–3. С. 310–318.

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya poroshkov dioksida titana, modifitsirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide powders]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo zhelezom dioksida titana [Photocatalytic susceptibility of iron-modified titanium dioxide]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, no. 2, pp. 75–82. (In Russ.).
3. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Fotokataliticheskaya aktivnost' mezoporistykh nanokompозитov $TiO_2 - Al_2O_3$ [Photocatalytic activity of mesoporous $TiO_2 - Al_2O_3$ nanocomposites]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 447, no. 5, pp. 523–525. (In Russ.).
4. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of tungsten-modified titanium dioxide]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 443, no. 2, pp. 195–197. (In Russ.).
5. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i issledovaniya fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov titana(IV) i koba'l'ta(II) [Synthesis and studies of photocatalytic oxide composites of titanium (IV) and cobalt (II)]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2015, no. 7, pp. 398–407. (In Russ.).
6. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov na osnove titana(IV) i koba'l'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 2, pp. 187–196. (In Russ.).
7. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svoystva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
8. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svoystva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskikh oksidnykh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, vol. 56, no. 6, pp. 762–773. (In Russ.).

9. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbционныe i fotokataliticheskie svoystva dioksid titana, modifitsirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, vol. 47, no. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
10. Stepanov A. Y., Sotnikova L. V., Vladimirov A. A., Dyagilev D. V., Larichev T. A., Pugachev V. M., Titov F. V. Sintez i issledovanie fotokataliticheskikh svoystv materialov na osnove TiO₂ [Synthesis and study of photocatalytic properties TiO₂-based materials]. *Vestnik KemGU* [KemSU Bulletin], 2013, vol. 1, no. 2 (54), pp. 249–255. (In Russ.).
11. Safaryan S. A., Belikov M. L. Issledovanie fiziko-khimicheskikh i fotokataliticheskikh svoystv kompozitov na osnove dioksida titana i kopal'ta [The study of the physicochemical and photocatalytic properties of composites based on titanium dioxide and cobalt]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2019, vol. 10, no. 1–3, pp. 310–318. (In Russ.).

Информация об авторах

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Марина Олеговна Сенина¹, Дарья Алексеевна Мартюхова², Нелля Александровна Попова³

^{1, 2, 3}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*senina.m.o@muctr.ru*

²*martiukhova.d.a@muctr.ru*

³*popova.n.a@muctr.ru*

Аннотация

Представлен краткий анализ современного состояния развития технологии получения поликристаллических высокотемпературных оксидных волокон, в частности из диоксида циркония. Рассмотрены перспективы применения добавок, позволяющих улучшить механические свойства волокон.

Ключевые слова:

керамика, керамические волокна, поликристаллические волокна, высокотемпературная керамика, диоксид циркония, оксид алюминия

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, номер проекта 2022-065.

Для цитирования:

Сенина М. О., Мартюхова Д. А., Попова Н. А. Высокотемпературные керамические волокна на основе диоксида циркония для теплозащиты летательных аппаратов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

Original article

ZIRCONIUM DIOXIDE-BASED HIGH-TEMPERATURE CERAMIC FIBERS FOR THERMAL PROTECTION OF FLYING MACHINES

Marina O. Senina¹, Daria A. Martyukhova², Nella A. Popova³

^{1, 2, 3}*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*senina.m.o@muctr.ru*

²*martiukhova.d.a@muctr.ru*

³*popova.n.a@muctr.ru*

Abstract

The paper presents a brief analysis of the current state of development of polycrystalline high-temperature oxide fibers technology, in particular from zirconium dioxide. The prospects of using additives to improve the mechanical properties of the fibers are considered.

Keywords:

ceramics, ceramic fibers, polycrystalline fibers, high-temperature ceramics, zirconium dioxide, aluminum oxide

Acknowledgments:

the work was carried out with the financial support of the D. Mendeleev university of chemical technology of Russia. Project number 2022-065.

For citation:

Senina M. O., Martyukhova D. A., Popova N. A. Zirconium dioxide-based high-temperature ceramic fibers for thermal protection of flying machines // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

Введение

Одним из важнейших элементов конструкции космических летательных аппаратов стала теплозащита. Во время входа в атмосферу температура аэродинамического нагрева элементов тепловой защиты могла достигать 1500 °С.

Керамические материалы не имеют альтернативы в условиях длительного (от сотен до нескольких тысяч часов) воздействия температуры в окислительной среде выше 1200 °С, обладают хорошей износостойкостью, отличными антикоррозионными свойствами [1].

Так, в конструкции космического корабля «Буран» впервые были применены неметаллические материалы. Такая защита состояла из высокотемпературного особо чистого супертонкого (диаметром 1,5–2,0 мкм) кварцевого волокна, работоспособного при температурах до 1250 °С. Материал теплозащитных фрагментов (плиток) при этом должен быть максимально легким (волокнам в нем отводилось менее 10 % объема) [2].

Современные летательные аппараты претерпевают более высокие термические нагрузки, прогрев корпуса может превышать 2000 °С. Помимо этого возрастает и механическая нагрузка. Эти условия накладывают более высокие требования в том числе к материалу теплозащиты. Упрочнение таких материалов входит в круг задач современных разработчиков [1].

Для этих целей активно разрабатываются волокна на основе высокотемпературных оксидов, таких как диоксид циркония, оксид алюминия, алюмосиликатные волокна, муллитовое волокно.

Наибольшей огнеупорностью в данном ряду обладает диоксид циркония. Однако синтез соединений на его основе осложняется тем, что диоксид циркония имеет три полиморфные модификации, причем превращения проходят обратимо. Поэтому для формирования определенной структуры соединений из ZrO_2 , необходима стабилизация, которая может осуществляться путем введения дополнительных оксидов иттрия, кальция и др.

Применение диоксида циркония для высокотемпературных волокон

Керамические материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного различными оксидами (иттрия, кальция, магния, скандия и других металлов), привлекают в настоящее время к себе большой интерес из-за уникального сочетания высоких термомеханических, проводящих свойств, высокой температуры плавления (2780 °С).

Диоксид циркония имеет природное свойство — наличие трех кристаллических модификаций — моноклинной (α), тетрагональной (β) и кубической (γ), которые при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую. Существуют области метастабильных полиморфных модификаций, то есть существующих в термодинамически несвойственных условиях (температура, давление) [3].

Применяя полиморфные превращения для получения метастабильных фаз в наноструктурированных материалах на основе диоксида циркония, можно повышать стабильность физико-механических свойств в изделиях. Фазовый состав керамики на основе ZrO_2 , в свою очередь, определяется содержанием стабилизирующих оксидов (Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3), которые добавляют к ZrO_2 для предотвращения объемных изменений и образования твердых растворов [4, 5], при этом кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления [6].

Волокна из диоксида циркония достаточно широко распространены. Так, компания Union Carbide запатентовала способ получения волокна оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, получившего впоследствии название ZIRCAR. В настоящее время компания Zircar Zirconia Inc. (США) использует этот метод, называемый Zircar Process, для производства волокон оксида циркония, а также текстильных изделий из них [6].

Среди высокотемпературных волокон известны также волокна из оксида алюминия. Приоритетом их использования является исключительная окислительная стойкость при температурах выше 1200 °С, химическая инертность по отношению к большинству материалов матриц, низкая удельная масса, а для волокон $\alpha-Al_2O_3$ — высокий модуль упругости. Разработкой волокнистых керамических материалов на основе волокон оксида алюминия занимаются многие фирмы ведущих стран мира, в первую очередь специализирующиеся в области автомобилестроения и авиационной техники, такие как ICI PLC (Imperial Chemical Industries, Великобритания), 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Company, США) и др. [1].

Однако, в сравнении с диоксидом циркония, оксид алюминия имеет более низкую температуру плавления (2050 °С), что ограничивает его максимальную температуру эксплуатации.

В ряде областей применения системы композитных материалов очень полезны благодаря своим свойствам, высокой прочности в сочетании с высокой вязкостью при высоких температурах [7].

Использование оксида алюминия в качестве добавки к диоксиду циркония способствует сдерживанию рекристаллизации при обжиге, что приводит к повышению механических характеристик материала без значительной потери термической стойкости.

Композиты в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ являются перспективными для использования при высоких температурах, где требуется сочетание прочности, термической стабильности и химической инертности [7].

Синтез поликристаллических волокон

Известно несколько способов получения поликристаллических волокон. Вследствие высокой температуры как плавления диоксида циркония, так и шихты из нескольких оксидов, получение из них волокон путем переработки расплавов, подобно минеральным и стеклянным волокнам, затруднено [8].

Основные высокопроизводительные методы получения волокон основаны на переработке зольей, суспензий, а также пропитке каркасов. Общими стадиями при получении волокон из прядильных композиций различного состава являются подготовка прядильной композиции, формование и термообработка. Название метода получения готовых волокон часто созвучно с методом формования заготовок.

Группа [9] получила плотные циркониевые волокна из полиацетилциркония (ПАЦ) путем предварительной обработки пара под давлением и последующего прокаливания. ПАЦ был синтезирован по золь-гель технологии с использованием основного карбоната циркония и ледяной уксусной кислоты в качестве сырья и метанола в качестве растворителя. Волокна были предварительно обработаны в атмосфере повышенного давления паров в автоклаве. Процесс автоклавирования снижает температуру кристаллизации, и волокна кристаллизуются при $250\text{ }^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует появление дифракционных пиков во время процесса. Кроме того, волокна, спеченные при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ с предварительной обработкой под давлением, имеют более однородную микроструктуру и меньший размер зерен по сравнению с волокнами, подвергнутыми предварительной обработке паром. Однако рост зерен неизбежен при повышении температуры спекания до $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что золь-гель метод позволяет получать как непрерывные, так и дискретные волокна. Преимуществом этого метода является то, что процесс не требует использования высоких температур и сложного оборудования, недостатки — плохая воспроизводимость процесса и недостаточная прочность получаемого волокна.

Отмечен ряд публикаций о получении волокна оксида циркония методом электроспиннинга. Данный метод основан на вытягивании тонких волокон из растворов или расплавов в электрическом поле и используется в основном для полимерных растворов. К прядильному раствору с помощью металлического электрода подводят высокое напряжение, и его капли под действием электрических сил создают ускоряющуюся и утончающуюся струю. Под действием колебаний напряженности электрического поля струя меняет направление, принимает извитый вид, возможно расщепление на дочерние струи, после чего осаждаются на электрод с одновременным отверждением. Следует отметить, что в результате одновременного воздействия сил поверхностного натяжения и электростатических сил происходит изменение морфологии поверхности струи, и она может иметь переменный диаметр, утолщения, скручивания. Получаемые волокна имеют диаметр наноразмерного диапазона, внешне продукт напоминает очень тонкую, волокнистую, легко сгибаемую ворсистую ткань («шубу») [6].

В работах [10, 11] показан синтез промежуточных электросплетенных композитных волокон, содержащих ZrOCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в качестве прекурсоров ZrO_2 и Al_2O_3 и связующий полимер поливинилпирролидон (ПВП). Были получены нановолокна со средним диаметром около 110 нм путем термической обработки композитных волокон при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Получаемые электроспиннингом нановолокна, как керамические, так и полимерные, могут иметь ряд дефектов, характерных для данной технологии. Часто наблюдаемыми микродефектами являются пряди и узлы, наличие которых связано с перезарядкой волокон при завышении проводимости волокнистого слоя. Слипание волокон при осаждении и образование при высыхании агломератов волокон различной формы могут быть связаны как с неполным высыханием волокон, так и с наличием в прядильном растворе нерастворившихся остатков волокнообразующего полимера и твердых добавок, а также воздушных пузырьков. К макродефектам электроформованных материалов относят наличие внутри волокнистого слоя или на его поверхности твердых вкраплений размером до нескольких миллиметров из волокнообразующего полимера и макронеравномерность слоя [6].

Еще один метод формирования волокон — каркасный. Каркасный метод (метод пропитки) не может быть отнесен ни к одной из рассмотренных выше групп. Его сущность в том, что органические волокна пропитывают растворами неорганических солей, а затем подвергают термообработке. Микроструктура волокон, полученных каркасным методом, как и в предыдущих случаях, может быть поли- и стеклокристаллической.

Натуральные волокна животных и растений обладают различными характеристиками, такими как непрерывность, перьевая текстура и тонкая структура, которые делают их лучше традиционных промышленных волокон. Поэтому при разработке теплоизоляционных керамических волокон исследователи часто используют натуральные волокна в качестве прекурсоров для подготовки волокон с различными биологическими структурами [12].

В исследовании [12] были получены полые волокна $Al_2O_3-ZrO_2(CeO_2)$ с помощью волокон пампасной травы в качестве прекурсора. Синтезированные биоморфные волокна унаследовали полую структуру пампасной травы и сохранили характеристики хорошей непрерывности. Также были получены биоморфные волокна с двухслойной трубчатой структурой. Внешний вид этой двухслойной трубчатой структуры создает основу для разработки изоляционных керамических волокон с улучшенными свойствами.

Один из наиболее производительных удобных методов получения волокон — метод суспензий, или метод наполненного волокна.

В состав прядильной системы в данном случае входят следующие основные компоненты: порошок оксидов и раствор волокнообразующего полимера [13]. В качестве волокнообразующего полимера, согласно литературным данным, могут быть использованы различные полимеры, в том числе полиакрилонитрил, полиамиды, полиэфиры, поливиниловый спирт, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиэтилен, каучук, целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза.

Содержание полимера в прядильной композиции варьируется в широких пределах, различно в каждом конкретном случае и зависит от вида полимера и его способности сохранять волокнообразующие свойства при введении неорганического наполнителя, а содержание неорганических порошков определяет физико-механические свойства готовых волокон.

Термомеханические свойства керамики на основе диоксида циркония определяются структурой и фазовым составом. Эти свойства керамики также зависят от характеристик исходных порошков и технологии их получения. Для изготовления прочной керамики необходимы нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размерам. В качестве метода получения порошков с вышеперечисленными свойствами предлагается способ химического осаждения из растворов солей, который позволяет начинать микроструктурное конструирование зерен керамики уже на стадии получения растворов, зародышеобразования наночастиц в процессе реакции осаждения. С помощью варьирования параметров осаждения можно управлять процессом агломерации частиц, которая в дальнейшем наследуется в структуре керамики [14].

Выводы

Несмотря на значительное количество работ по синтезу волокон из диоксида циркония с различными добавками, вопрос повышения механических свойств, а также температурной стабильности волокнистой керамики на основе диоксида циркония вплоть до температуры 2500 °С все еще остается актуальным. В частности, требуются более подробные исследования деструкции полимерной составляющей при термической обработке для создания более плотных и прочных волокон.

Список источников

1. Гращенков Д. В., Балинова Ю. А., Тинякова Е. В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 14–22.
2. Каблов Е. Н. Материалы для изделия «Буран» — инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–9.
3. Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.

4. Горелов В. П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO_2 // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 7. С. 1346–1351.
5. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин и др. М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017. 392 с.
6. Варрик Н. М., Ивахненко Ю. А. Особенности получения волокна оксида циркония (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 10. С. 10–14.
7. Laidoune A., Lebbo K., Bahloul D. Microstructure of the yttria doped Al_2O_3 – ZrO_2 eutectic fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method // Journal of Crystal Growth. 2013. No. 380. P. 224–227.
8. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна: учеб. пособие. URL: http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/ht_ceramic_fibers.pdf (дата обращения: 19.01.2023).
9. Hongjing L., Luyi Z., Cong F., Wang X., Lü Y., Yu Z., Zhang G., Xu D. Effects of pressure and atmosphere on the crystallization and grain refinement of zirconia fibers // Ceramics International. 2016. No. 42. P. 14189–14195.
10. Rodaev V. V., Zhigachev A. O., Golovi Y. I. Fabrication and characterization of electrospun ZrO_2/Al_2O_3 nanofiber // Ceramics International. 2017. No. 43. P. 16023–16026.
11. Heuera C., Stortia E., Grauleb T., Anezirisa C. G. Electrospinning of Y_2O_3 - and MgO-stabilized zirconia nanofibers and characterization of the evolving phase composition and morphology during thermal treatment // Ceramics International. 2020. No. 46. P. 12001–12008.
12. Xi C., Liu X., Wang T., Kong J. Heat-insulating properties of hollow Al_2O_3 – ZrO_2 (CeO_2) fibers fabricated using pampas grass as the template // Ceramics International. 2021. № 47. P. 2000–2007.
13. Pfeifer S., Demirci P., Duranb R., Stolpmanna H., etc. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials // Journal of the European Ceramic Society. 2016. No. 36. P. 725–731.
14. Керамические материалы для авиации и космоса: учеб. пособие / Харитонов Д. В., Тычинская М. С., Анашкина А. А., Макаров Н. А, Лемешев Д. О. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 12.

References

1. Grashchenkov D. V., Balinova Yu. A., Tinyakova E. V. Keramicheskie volokna oksida alyuminiya i materialy na ih osnove [Ceramic fibers of aluminum oxide and materials on their basis]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2012, no. 4, pp. 14–22. (In Russ.).
2. Kablov E. N. Materialy dlya izdeliya «Buran» — innovacionnye resheniya formirovaniya shestogo tekhnologicheskogo uklada [Materials for the product “Buran” is innovative solutions for the formation of the sixth technological paradigm]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2013, no. S1, pp. 3–9. (In Russ.).
3. Rutman D. S., Toropov Y. S., Pliner S. Y. *Vysokoogneupornye materialy iz dioksida cirkoniya* [Highly fire-resistant materials from zirconium dioxide]. Moscow, Metallurgy, 1985, 136 p. (In Russ.).
4. Gorelov V. P. Vysokotemperaturnye fazovye perekhody v ZrO_2 [High-temperature phase transitions in ZrO_2]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2019, vol. 61, no. 7, pp. 1346–1351. (In Russ.).
5. Bredikhin S. I., Golodnitskiy A. E., Drozhzhin O. A., Istomin S. Ya. i dr. *Stacionarnye energeticheskie ustanovki s toplivnymi elementami: materialy, tekhnologii, rynki* [Stationary power plants with fuel cells: materials, technologies, markets]. Moscow, NTF “EnergoProgress” of EEK Corporation, 2017, 392 p. (In Russ.).
6. Varrik N. M., Ivakhnenko Yu. A. Osobennosti polucheniya volokna oksida cirkoniya (obzor) [Features of obtaining zirconium oxide fibers (review)]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2015, no. 10, pp. 10–14. (In Russ.).
7. Laidoune A., Lebbo K., Bahloul D. Microstructure of the yttria doped Al_2O_3 – ZrO_2 eutectic fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method. *Journal of Crystal Growth*. 2013, no. 380, pp. 224–227.
8. Afanasov I. M., Lazoryak B. I. *Vysokotemperaturnye keramicheskie volokna* [High-temperature ceramic fibers: (In Russ.)]. Available at: http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/ht_ceramic_fibers.pdf (accessed 19.01.2023).
9. Hongjing L., Luyi Z., Cong F., Wang X., Lü Y., Yu Z., Zhang G., Xu D. Effects of pressure and atmosphere on the crystallization and grain refinement of zirconia fibers. *Ceramics International*, 2016, no. 42, pp. 14189–14195.
10. Rodaev V. V., Zhigachev A. O., Golovi Y. I. Fabrication and characterization of electrospun ZrO_2/Al_2O_3 nanofiber. *Ceramics International*, 2017, no. 43, pp. 16023–16026.
11. Heuera C., Stortia E., Grauleb T., Anezirisa C. G. Electrospinning of Y_2O_3 - and MgO-stabilized zirconia nanofibers and characterization of the evolving phase composition and morphology during thermal treatment. *Ceramics International*, 2020, no. 46, pp. 12001–12008.
12. Xi C., Liu X., Wang T., Kong J. Heat-insulating properties of hollow Al_2O_3 – ZrO_2 (CeO_2) fibers fabricated using pampas grass as the template. *Ceramics International*, 2021, no. 47, pp. 2000–2007.
13. Pfeifer S., Demirci P., Duranb R., Stolpmanna H., etc. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, no. 36, pp. 725–731.

14. Kharitonov D. V., Tychinskaya M. S., Anashkina A. A., Makarov N. A., Lemeshev D. O. *Keramicheskie materialy dlya aviatsii i kosmosa* [Ceramic materials for aviation and space]. Moscow, D. I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, 2022, 12 p. (In Russ.).

Информация об авторах

М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент, ведущий инженер;

Д. А. Мартюхова — инженер-исследователь;

Н. А. Попова — доцент.

Information about the authors

M. O. Senina — PhD (Technology), associate professor, lead engineer;

D. A. Martyukhova — research engineer;

N. A. Popova — associate professor.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.014

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЙ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

Николай Васильевич Сидоров¹, Александр Юрьевич Пятышев², Павел Петрович Свербиль³, Александр Владимирович Скрабатун⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1, 5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

^{2, 3, 4}*Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

⁴*Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия*

¹*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

²*jb_valensia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6663-9737>*

³*sverbilpp@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1266-5929>*

⁴*skrabatunav@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2279-7079>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

Приведены результаты исследования структурного совершенства кристаллов и керамик ниобата и танталата лития различного состава. В твёрдых растворах семейства $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ с $0,4 \leq x \leq 0,6$ обнаружены линии в спектрах КР как первого (в диапазоне $150\text{--}900\text{ см}^{-1}$), так и второго (в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) порядков. Линии КР второго порядка в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы нами также в монокристаллах ниобата и танталата лития одинарного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ (2,24 мас. %), $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}$ (0,005 мас. %), танталата лития двойного легирования $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,2)\text{:Nd}$ (0,45 мас. %). Наблюдаемые линии в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ объяснены как проявление обертоновых процессов, соответствующих бифонамам.

Ключевые слова:

ниобат лития, танталат лития, монокристалл, керамика, легирование, комбинационное рассеяние

Благодарности:

статья выполнена при поддержке темы НИОКТР 121072300166-7, а также Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант 20-52-04001 Бел_мол_а).

Для цитирования:

Исследование структурного совершенства монокристаллов и керамик ниобата и танталата лития разного состава и технологий по спектрам комбинационного рассеяния света первого и второго порядков / Н. В. Сидоров [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 83–87. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.014

Original article

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PERFECTION OF LITHIUM NIOBATE AND TANTALATE SINGLE CRYSTALS AND CERAMICS OF DIFFERENT COMPOSITION AND TECHNOLOGIES ON THE FIRST AND SECOND ORDERS RAMAN SCATTERING SPECTRA

Nikolay V. Sidorov¹, Alexander Yu. Pyatyshev², Pavel P. Sverbil³, Alexander V. Skrabatun⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^{2, 3, 4}*P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

⁴*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia*

¹*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

²*jb_valensia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6663-9737>*

³*sverbilpp@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1266-5929>*

⁴*skrabatunav@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2279-7079>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

The results of a study of the structural perfection of crystals and ceramics of lithium niobate and lithium tantalate of various compositions are presented. In solid solutions of the $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ family with $0.4 \leq x \leq 0.6$, lines were found in the Raman spectra, both of the first (in the range of $150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) and of the second order, located in the range of $900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Second-order Raman lines in the range $900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ were also recorded by us in single

crystals of single-doped lithium niobate and lithium tantalate $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2.24 wt. %), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0.005 wt. %), and double-doped lithium tantalate $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0.2):Nd (0.45 wt. %). The observed lines in the range 900–2000 cm^{-1} are explained as a manifestation of overtone processes corresponding to biphonons.

Keywords:

lithium niobate, lithium tantalate, single crystal, ceramics, doping, Raman scattering

Acknowledgments:

the study was supported by research topics 121072300166-7 and RFBR and BRFFR (grant 20-52-04001 Bel_mol_a).

For citation:

Investigation of the structural perfection of lithium niobate and tantalate single crystals and ceramics of different composition and technologies on the first and second orders Raman scattering spectra / N. V. Sidorov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 83–87. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.014

Актуальной задачей современного физического материаловедения является разработка структурно высокосовершенных и композиционно однородных функциональных материалов электронной техники на основе нелинейно-оптических монокристаллов и керамик с общей формулой $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$, важнейшими из которых являются монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) и танталата лития (LiTaO_3). LiNbO_3 и LiTaO_3 — кислородно-октаэдрические фазы переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Номинально чистые монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 характеризуются зависящим от стехиометрии (величины $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) существенным беспорядком в расположении структурных единиц катионной подрешётки вдоль полярной оси, а керамические образцы, кроме того, — высокой микронеоднородностью: наличием границ зёрен, отличающихся по структуре и степени дефектности от объёма зёрен, микроколичеств примесных фаз. И монокристаллы, и керамика LiNbO_3 и LiTaO_3 характеризуются высокой внутренней микроструктурированностью, в том числе включающей микроструктуры различного типа из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li, Nb, примесный металл, вакансия). В легированных кристаллах и керамиках величина R определяется также типом и концентрацией легирующей примеси. Указанные особенности разупорядочения структуры кристаллов и керамик должны приводить к эффектам сильного ангармонического взаимодействия в колебательном движении ионов кристаллической решетки, приводящим при определенных условиях к появлению колебательного спектра второго порядка, свидетельствующего о структурном несовершенстве материала.

Мощным инструментом исследования структурного несовершенства кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 как фоторефрактивных фаз переменного состава являются спектры комбинационного рассеяния света (КР) первого и второго порядков. Причем спектры второго порядка наиболее чувствительны к малейшим изменениям особенностей взаимодействий между структурными единицами кристалла. Чем более совершенна структура кристалла, тем слабее ангармонизм колебаний кристаллической решетки, тем менее интенсивным должен быть спектр КР второго порядка. В частности, в спектре КР высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 стехиометрического состава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$), катионная подрешётка которого наиболее упорядочена в ряду кристаллов других составов, полностью отсутствуют линии, принадлежащие спектру второго порядка [1, 2]. Колебательные спектры второго порядка монокристаллических и керамических кислородно-октаэдрических фаз переменного состава с общей формулой $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ в настоящее время практически не исследованы ввиду больших экспериментальных трудностей как получения самих спектров, так и их интерпретации. Экспериментальное обнаружение, интерпретация линий, соответствующих спектру второго порядка, установление причин появления этих линий в спектре, установление связи параметров спектральных линий с особенностями структурного несовершенства кристаллов — все это самостоятельная фундаментальная задача большой практической значимости, решение которой позволит создавать высокосовершенные материалы с оптимальными физическими характеристиками.

В данной работе приведены результаты исследований полных спектров КР некоторых составов монокристаллов и керамик с общей формулой $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3:\text{Me}$ (Me — легирующий металл). Были зарегистрированы в диапазоне 50–2500 cm^{-1} и исследованы спектры КР первого и второго порядков: номинально чистых керамик $\text{Li}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ с составами в пределах области гомогенности; номинально чистых керамических твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$; монокристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$; монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Ce}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$. Все исследованные образцы являются сегнетоэлектриками. На основе общей теории

связанных состояний квазичастиц, возникающих вследствие ангармонического взаимодействия фононов, показана возможность существования в структуре исследованных соединений связанных состояний квадрупольных возбуждений антиполярного типа и определены условия их проявления в колебательном спектре.

Необходимо отметить, что для создания высокосовершенных материалов для преобразования и модуляции излучения в настоящее время активно исследуются монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 с двойным легированием. Двойное легирование позволяет более тонко, чем одинарное, регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешётки и поляризуемость кластеров NbO_6 , определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические характеристики материала, а также более тонко регулировать тип и количество точечных и комплексных дефектов с локализованными электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции. Применяя двойное легирование, когда одна из добавок является «фоторефрактивной», возможно создавать оптические материалы с минимальным временем фоторефрактивного отклика и повышенной стойкостью к оптическому повреждению. Все исследованные в данной работе образцы являются фоторефрактивными фазами переменного состава. Они обладают различной спектральной чувствительностью к повреждению лазерным излучением (optical damage), кроме того, для них характерны отличия в особенностях взаимодействия материала с электромагнитным излучением. Поэтому нами были выполнены сравнительные исследования спектров КР первого и второго порядков перечисленных выше соединений в видимой и ближней ИК-областях спектра при возбуждении спектра лазерными линиями в видимой ($\lambda_0 = 532$ нм) и ближней ($\lambda_0 = 785$ нм) ИК-областях.

Для регистрации спектров КР видимой и ближней ИК-областей использовались спектрометры BWS465-532S и BWS465-785H, позволяющие регистрировать спектры соответственно в диапазонах $50\text{--}4000$ см^{-1} и $50\text{--}2850$ см^{-1} с разрешением $4,5$ и $3,5$ см^{-1} соответственно. Для возбуждения спектров КР в видимой и ближней ИК-областях использовались лазеры с длиной волны 532 и 785 нм. Мощность на этих линиях генерации в обоих случаях составляла до 100 мВт. Все спектры зарегистрированы при комнатной температуре с использованием геометрии обратного рассеяния. Возбуждающее лазерное излучение вводилось в первый канал двухканального световода и фокусировалось после выхода из него на поверхность исследуемого образца вдоль или перпендикулярно полярной оси Z . Фокальная перетяжка находилась в центре исследуемого кристалла. Рассеянный свет собирался в обратном направлении и вводился во второй канал световода. После селективного светофильтра, отсекающего возбуждающее излучение, сигнал КР попадал на щель спектрометра.

Исследования спектров КР керамических твёрдых растворов с общей формулой $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ обнаружили, что керамика LiNbO_3 и LiTaO_3 и твёрдый раствор $\text{LiNb}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_3$ имеют спектр КР только первого порядка. Однако в спектре соединения $\text{LiNb}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_3$ в диапазоне $900\text{--}2000$ см^{-1} все же присутствует слабый непрерывный фон для всех зарегистрированных мод. В то же время в других твёрдых растворах семейства $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ с $0,4 \leq x \leq 0,6$, отличающихся более разупорядоченной структурой [3], зарегистрированы спектры КР как первого (расположенного в диапазоне $150\text{--}900$ см^{-1}), так и второго (в диапазоне $900\text{--}2000$ см^{-1}) порядков. При этом спектры КР второго порядка в диапазоне $900\text{--}2000$ см^{-1} расположены на фоне люминесцентного гало с максимумом ≈ 1250 см^{-1} и наблюдаются только при возбуждении лазерной линией в ближней ИК-области (785 нм). При возбуждении лазерной линией 532 нм в диапазоне $900\text{--}2000$ см^{-1} наблюдаются только спектры первого порядка. В спектре КР второго порядка некоторых образцов впервые были обнаружены две линии, частоты которых превышают точное значение обертона фундаментальной моды $4A_1(z)$. Это убедительно свидетельствует о проявлении в спектре КР второго порядка связанных и резонансных состояний квазичастиц — бифононов. Существенно отметить и то, что в исследованных керамиках с $0,4 \leq x \leq 0,6$ существуют микрообласти, интенсивность спектра КР второго порядка которых существенно понижена или равна нулю. В то же время в спектре КР номинально чистых и слабо легированных керамик LiNbO_3 , LiTaO_3 и $\text{LiNb}_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_3$ такие микрообласти отсутствуют, что свидетельствует о более высокой композиционной однородности керамик. Полученные результаты также убедительно подтверждают данные работы [3] о том, что трансформация с возрастанием x структуры LiTaO_3 в структуру LiNbO_3 в системе керамических твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ происходит через некоторую промежуточную разупорядоченную структуру, отличную

от структур кристаллов ниобата и танталата лития. Именно для этой промежуточной разупорядоченной структуры характерен колебательный спектр второго порядка в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ и наблюдается нелинейная зависимость от состава основных параметров спектральных линий — частоты, ширины, интенсивности и параметра формы [3, 4]. При этом крайние соединения в системе твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ (кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3) изоморфны и характеризуются пространственной группой симметрии C_{3v}^6 ($R3c$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. То есть при переходе (при изменении x) от структуры LiTaO_3 к структуре LiNbO_3 структурного фазового перехода не наблюдается.

Исследования по спектрам КР серии керамических твёрдых растворов $\text{Li}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ с составами в пределах области гомогенности (48,5, 48,7, 49,0, 49,1, 49,3, 49,5, 50,5, 50,8, 51,0, 51,2 и 51,4 мол. % Li_2O) показывают, что для них, как и для системы твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$, в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ характерно проявление спектра второго порядка. Однако нелинейность в поведении основных параметров спектральных линий первого порядка, наблюдаемая с изменением x для системы твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ [3], в твёрдых растворах $\text{Li}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ не наблюдается. Причем в спектре КР керамик $\text{Li}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ указанных выше составов, как и в спектре керамик $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ с $0,4 \leq x \leq 0,6$, присутствуют две линии с частотами, превышающими точное значение обертона ($864 \times 2 = 1728\text{ см}^{-1}$) моды $4A_1(z)$, соответствующие бифонам.

Пики в спектрах КР второго порядка в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, соответствующие обертоном процессам, полученные при возбуждении линией 785 нм , были обнаружены нами также в монокристаллах ниобата и танталата лития одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2,24 мас. %), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0,005 мас. %), танталата лития двойного легирования $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0,2): Nd (0,45 мас. %) [4–6]. Причем, как и для керамических твёрдых растворов $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Li}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$, при возбуждении лазерной линией 532 нм спектры второго порядка указанных выше монокристаллов в диапазоне $900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ не наблюдаются. Зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением ближней ИК-области (785 нм) линии спектра КР второго порядка данных кристаллов расположены на фоне широкого люминесцентного гало с максимумом при $\approx 1250\text{ см}^{-1}$. Данные линии КР поляризованы и проявляются только в геометрии рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$. Наличие полосы фотолюминесценции в исследованных кристаллах в ближней ИК-области может быть обусловлено центрами свечения в виде точечных дефектов Tb_{Li} , Nd_{Li} , Cr_{Ta} , Cr_{Li} и др., а также наличием дефектов в виде поляронов малого радиуса Ta_{Li} и более сложных биполярных связей в виде $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$, $\text{Ta}_{\text{Li}}\text{-Ta}_{\text{Ta}}$.

Появление колебательного спектра второго порядка в исследованных монокристаллах и керамиках можно объяснить на основе общей теории связанных состояний квазичастиц. Согласно работам [5, 7, 8–10], плотность двухфононных состояний $\rho_2(\omega)$ в кристаллах можно вычислить с использованием однофононных функций Грина по формуле:

$$\rho_2(\omega) = -\text{Im} \left[\frac{2f(\omega)}{1 - \lambda_4 f(\omega)} \right],$$

где λ_4 — безразмерный параметр ангармонизма, а $f(\omega) = b \int_0^d \frac{\sqrt{u}}{2u+a} du = \frac{3}{2\sqrt{d^3}} \left(\sqrt{d} - \sqrt{\frac{a}{2}} \arctg \sqrt{\frac{2d}{a}} \right)$

Пользуясь этими формулами и методикой, изложенной в работах [5, 7], нами были рассчитаны обертонные состояния полностью симметричной моды $4A_1(z)$ в исследованных кристаллах и керамических твёрдых растворах.

Список источников

1. Anikiev A. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Umarov M. F., Anikieva E. N. Parametrization of nonstoichiometric niobate crystals with different states of defectivity // *Optical materials*. 2021. V. 111. P. 110729.
2. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 256 с.
3. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Бирюкова И. В., Титов Р. А., Макарова О. В., Маслобоева С. М. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. С. 288.
4. Sidorov N., Palatnikov M., Pyatyshev A., Sverbil P. Second-order Raman scattering in ferroelectric ceramic solid solutions $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 456–467.

5. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Gorelik V. S., Sverbil P. P. Second-order Raman spectra of a LiNbO₃:Tb crystal // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2022. V. 266. P. 120445–120450.
6. Sidorov N., Palatnikov M., Pyatyshev A. Raman Scattering in Double-Doped Single Crystal LiTaO₃:Cr (0.2):Nd (0.45 wt. %) // *Photonics*. 2022. V. 9. P. 712–722.
7. Gorelik V. S., Pyatyshev A. Yu. Raman scattering in diamond nano- and microcrystals, synthesized at high temperatures and high pressures // *Diamond and Related Materials*. 2020. V. 110. P. 108104.
8. Ruvalds J., Zawadowski A. Two-phonon resonances and hybridization of the resonance with single-phonon states // *Physical Review B*. 1970. V. 2, Issue 4. P. 1172–1175.
9. Ruvalds J., Zawadowski A. Indirect coupling and antiresonance of two optic phonons // *Physical Review Letters*. 1970. V. 24, Issue 20. P. 1111–1114.
10. Ruvalds J., Zawadowski A. Resonances of two phonons from different dispersion branches // *Solid State Communications*. 1971. V. 9, Issue 2. P. 129–132.

References

1. Anikiev A. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Umarov M. F., Anikieva E. N. Parametrization of nonstoichiometric niobate crystals with different states of defectivity. *Optical materials*, 2021, vol. 111, p. 110729.
2. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractciya, kolebatelnyy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefracton, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p. (In Russ.).
3. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Titov R. A., Makarova O. V., Masloboeva S. M. *Monokrystally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa* [Single crystals of lithium niobate and tantalate of different composition and genesis]. Moscow, Konstanta, 2022, 288 p. (In Russ.).
4. Sidorov N., Palatnikov M., Pyatyshev A., Sverbil P. Second-order Raman scattering in ferroelectric ceramic solid solutions LiNb_xTa_{1-x}O₃. *Crystals*, 2022, vol. 12, pp. 456–467.
5. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Gorelik V. S., Sverbil P. P. Second-order Raman spectra of a LiNbO₃:Tb crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, vol. 266, pp. 120445–120450.
6. Sidorov N., Palatnikov M., Pyatyshev A. Raman Scattering in Double-Doped Single Crystal LiTaO₃:Cr (0.2):Nd (0.45 wt. %). *Photonics*, 2022, vol. 9, pp. 712–722.
7. Gorelik V. S., Pyatyshev A. Yu. Raman scattering in diamond nano- and microcrystals, synthesized at high temperatures and high pressures. *Diamond and Related Materials*, 2020, vol. 110, pp. 108104.
8. Ruvalds J., Zawadowski A. Two-phonon resonances and hybridization of the resonance with single-phonon states. *Physical Review B*, 1970, vol. 2, issue 4, pp. 1172–1175.
9. Ruvalds J., Zawadowski A. Indirect coupling and antiresonance of two optic phonons. *Physical Review Letters*, 1970, vol. 24, issue 20, pp. 1111–1114.
10. Ruvalds J., Zawadowski A. Resonances of two phonons from different dispersion branches. *Solid State Communications*, 1971, vol. 9, issue 2, pp. 129–132.

Информация об авторах

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник;

А. Ю. Пятышев — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

П. П. Свербиль — научный сотрудник;

А. В. Скрабатун — младший научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher;

A. Yu. Pyatyshev — PhD (Physics), researcher;

P. P. Sverbil — researcher;

A. V. Skrabatun — junior researcher;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Technology), Chief researcher.

Статья поступила в редакцию 13.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 13.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 535.37, 546.882, 548.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.015

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

**Максим Владимирович Смирнов¹, Николай Васильевич Сидоров²,
Михаил Николаевич Палатников³, Виталий Борисович Пикулев⁴**

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
⁴Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

²n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>

⁴pikulev@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

Аннотация

Исследуется влияние стехиометрии, типа и концентрации легирующего элемента, технологии спекания монокристаллов LiNbO_3 и керамик ANbO_4 (A — Gd, Y), полученных по разным технологиям, на фотолюминесцентные свойства. Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ показывает максимальную эмиссию от биполярона $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$, а в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ она минимальна. Изменение фотолюминесценции в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04÷5,19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0,19÷5,29 мол. % MgO) носит пороговый характер. Керамики YNbO_4 и GdNbO_4 , полученные высокотемпературным отжигом, показывают меньший вклад центров свечения относительно горячепрессованных керамик.

Ключевые слова:

ниобат лития, ортониобат гадолиния, ортониобат иттрия, центры люминесценции, дефекты

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Особенности люминесцентных дефектных центров в ниобийсодержащих монокристаллических и керамических материалах, полученных по разным технологиям / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 88–94. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.015

Original article

THE FEATURES OF LUMINESCENT DEFECT CENTERS IN NIOBIUM CONTAINED MONOCRYSTALLINE AND CERAMIC MATERIALS, OBTAINED BY DIFFERENT TECHNOLOGIES

Maksim V. Smirnov¹, Nikolay V. Sidorov², Mikhail N. Palatnikov³, Vitaliy B. Pikulev⁴

^{1, 2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

⁴Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

²n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>

⁴pikulev@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>

Abstract

The effect of stoichiometry, the type and concentration of dopant element, sintering technology of LiNbO_3 single crystals and ANbO_4 (A — Gd, Y) ceramics obtained by various technologies on photoluminescent properties was investigated. The $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ crystal showed maximum emission from $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ bipolaron, in the $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ crystal it was minimal. The change of photoluminescence in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04÷5,19 mol. % ZnO) and $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0,19÷5,29 mol. % MgO) crystals had a threshold character. YNbO_4 and GdNbO_4 ceramics obtained by high-temperature annealing showed a smaller contribution of luminescence centers relative to hot-pressed ones.

Keywords:

lithium niobate, gadolinium orthoniobate, yttrium orthoniobate, luminescence centers, defects

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0016.

For citation:

The features of luminescent defect centers in niobium contained monocrySTALLINE and ceramic materials, obtained by different technologies / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 88–94. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.015

Введение

Монокристаллические и керамические материалы с общей формулой ABO_n (A — элементы 1-й или 3-й группы, B — элементы 5-й группы таблицы Менделеева, n — 3 или 4) широко используются в оборонной и гражданской промышленности. Одним из наиболее востребованных монокристаллов является ниобат лития ($LiNbO_3$), который проявляет целый спектр уникальных свойств: сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические, нелинейные, электрооптические, фотовольтаические. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств кристаллы $LiNbO_3$ находят широкое применение в качестве материала для преобразования частоты лазерного излучения, параметрического усиления и генерации света, телекоммуникации, голографической записи, интегрально-оптических устройств [1]. Нелинейно-оптические, фоторефрактивные и люминесцентные свойства кристалла ниобата лития в основном обусловлены собственными и примесными дефектами кристаллической решетки и тонкими особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль оси роста кристалла. Следовательно, одной из актуальных фундаментальных задач является исследование влияния дефектных комплексов: их тип, количество, локализация, влияние на оптические свойства кристаллов ниобата лития.

Одно из ограничений использования кристалла $LiNbO_3$ в качестве активного элемента для твердотельного квантового генератора оптического излучения и преобразователя излучения на периодических структурах — наличие оптического повреждения (эффекта фоторефракции) [1, 2]. Эффект фоторефракции заключается в изменении показателей преломления при прохождении лазерного излучения через кристалл. Наиболее успешное подавление оптического повреждения заключается в легировании ниобата лития фотовольтаически неактивными элементами (Mg, Zn, In, Eg и т. д.), которые под действием лазерного излучения остаются в моновалентном состоянии [2, 3]. Так как фоторефрактивные свойства связаны с дефектами (собственными и примесными) структуры кристалла ниобата лития, то существует множество процессов электронных релаксаций, в частности, спонтанная излучательная рекомбинация, которая является также лимитирующим фактором для создания квантовых оптических генераторов. Совокупность дефектов в сегнетоэлектрике образуют донорные и акцепторные уровни энергии разного залегания в запрещенной зоне кристалла. Исследование люминесценции точечных и комплексных дефектных центров кристалла ниобата лития позволит решить ряд прикладных задач большой практической значимости — получение кристалла ниобата лития с заданно заданными люминесцентными свойствами.

Керамические твердые растворы типа ABO_4 (A — элементы 1-й или 3-й группы, B — элементы 5-й группы таблицы Менделеева) широко применяются в оптоэлектронике, медицине, физике высоких энергий для регистрации высокоэнергетического ионизирующего излучения (рентгеновского и гамма-лучей). Такие соединения обладают хорошими сцинтилляционными свойствами, природа которых связана с трансфером энергии между центрами свечения BO_4 -групп матрицы и химическими элементами с внутрицентральной люминесценцией (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и т. д.) [4]. В качестве керамического материала с уникальным сочетанием пьезо-, пьезоэлектрических и фоторефрактивных свойств возможно использовать керамические твердые растворы на основе ниобатов редкоземельных элементов $ANbO_4$ (A — Gd, Y). Структурное состояние такой керамики и, как следствие, её физические свойства можно менять путём изменения размера и формы кристаллитов, технологии синтеза (твердофазный синтез и золь-гель метод), стехиометрии, условий спекания керамики [4, 5]. Поэтому актуальным является исследование природы собственной люминесценции кристаллической матрицы керамик $ANbO_4$ (A — Gd, Y) с помощью фотолюминесцентного анализа с целью установления наиболее подходящих составов для применения их в качестве перспективных материалов электронной техники.

В данной работе представлен обобщённый анализ исследований фотолюминесценции монокристаллических и керамических ниобатов щелочных и редкоземельных элементов в зависимости от влияния состава, типа и концентрации легирующего элемента, метода легирования, технологии синтеза керамики.

Результаты

Исследовались кристаллы, полученные методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке промышленного типа «Кристалл 2» из гранулированной шихты ниобата лития, синтезированной

по методике, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН [6]. Все кристаллы подвергались послеростовому высокотемпературному отжигу для получения монодоменного состояния. В качестве объектов исследования выступали: номинально чистые кристаллы ниобата лития конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$) и стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) составов, выращенные из расплава с 48,6 и 58,6 мол. % Li_2O ; кристалл ниобата лития стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O)), выращенный методом HTTSSG (high temperature top seeded solution growth) из конгруэнтного расплава с использованием щелочного флюса K_2O ($\approx 6,0$ мас. %); легированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04, 0,07, 1,19, 1,42, 2,01, 4,46, 4,50, 4,54, 4,59 и 5,19 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19, 1,42, 1,66, 2,13, 3,02 мол. % MgO в кристалле), полученные с использованием метода прямого легирования конгруэнтного расплава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4,74 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO), полученные по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ (Me — Zn, Mg); кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,23 мол. % MgO), полученный по технологии легирования с использованием твердофазной лигатуры. Порошки YNbO_4 и GdNbO_4 , синтезированные золь-гель методом, спекали при высокой температуре (традиционная керамическая технология) и по технологии горячего прессования при одновременном приложении высокой температуры и давления. Наиболее подробно методика выращивания монокристаллов LiNbO_3 , методы легирования, синтез керамик ANbO_4 (A — Gd, Y) описаны в работах [5–7].

Монокристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6$ мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Для снятия термоупругих напряжений и накопления поверхностного заряда грани параллелепипедов тщательно полировались. Керамические образцы представляли собой таблетки диаметром 10 мм и высотой 2–3 мм.

Спектры фотолюминесценции регистрировались с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). Спектральный диапазон измерений составлял от 380 до 1000 нм. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм, 15 мВт). Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.

На рисунке 1, а–б представлены спектры фотолюминесценции в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O). В видимой области максимум люминесцентного гало наблюдается при 2,04 эВ, и интенсивность люминесценции меняется следующим образом: $I_1(\text{LiNbO}_{3\text{конг}}) > I_2(\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % $\text{K}_2\text{O})) > I_3(\text{LiNbO}_{3\text{стех}})$. Поведение интенсивности свечения хорошо коррелирует с изменением стехиометрии кристалла: уменьшение ниобия в базовых позициях лития (дефект Nb_{Li}) приводит к снижению эмиссии в видимой области. На основании работ [8, 9], гало люминесценции на рис. 1, а может быть описана в рамках модели фотоиндуцированного образования биполярных пар $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$, эмиссия которых проявляется при 2,04 эВ. Таким образом, в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, который имеет наибольшее количество дефектов Nb_{Li} [10], наблюдается максимальное биполярное свечение, а в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ оно минимально. Данные хорошо коррелируют с данными по КРС и рентгеноструктурному анализу [11, 12].

В ближней ИК-области в номинально чистых кристаллах люминесцентное гало наблюдается при 1,45 эВ (рис. 1, б). Вклад в данный максимум вносят максимумы при 1,3 и 1,5 эВ. Обе полосы связаны с дефектом Nb_{Li} [13]. Однако наличие интенсивной люминесценции в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O) говорит о вкладе другого типа дефектов в фотолюминесценцию ближнего ИК-диапазона. Наличие дефекта V_O в кристалле ниобата лития исключается по многим причинам [14], а искусственно его можно наблюдать только в кристалле, отожжённом в вакууме. Это исключает данный дефект в качестве основного центра свечения. Гетеровалентный изоморфизм в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 приводит к образованию литиевых или ниобиевых вакансий (V_{Li} , V_{Nb}) для компенсации избыточного заряда решетки дефекта Nb_{Li} . С точки зрения модели литиевых вакансий дырочные поляроны типа $\text{O}^-\text{V}_{\text{Li}}$ могут выступать в качестве дополнительных центров свечения в данной области.

На рисунке 1, в–е представлена зависимость интенсивности центров люминесценции разной природы (после разложения на составляющие спектров кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me — Zn, Mg) в видимой (рис. 1, в–г) и ближней (рис. 1, д–е) ИК-областях от концентрации легирующего элемента. Излучательная рекомбинация при 2,04 эВ соответствует биполарону, при 2,85 эВ — внутриконтрагентным переходам в NbO_6 группе, при 1,3 и 1,5 эВ — центрам свечения с участием $\text{O}^-\text{V}_{\text{Li}}$ и Nb_{Li} .

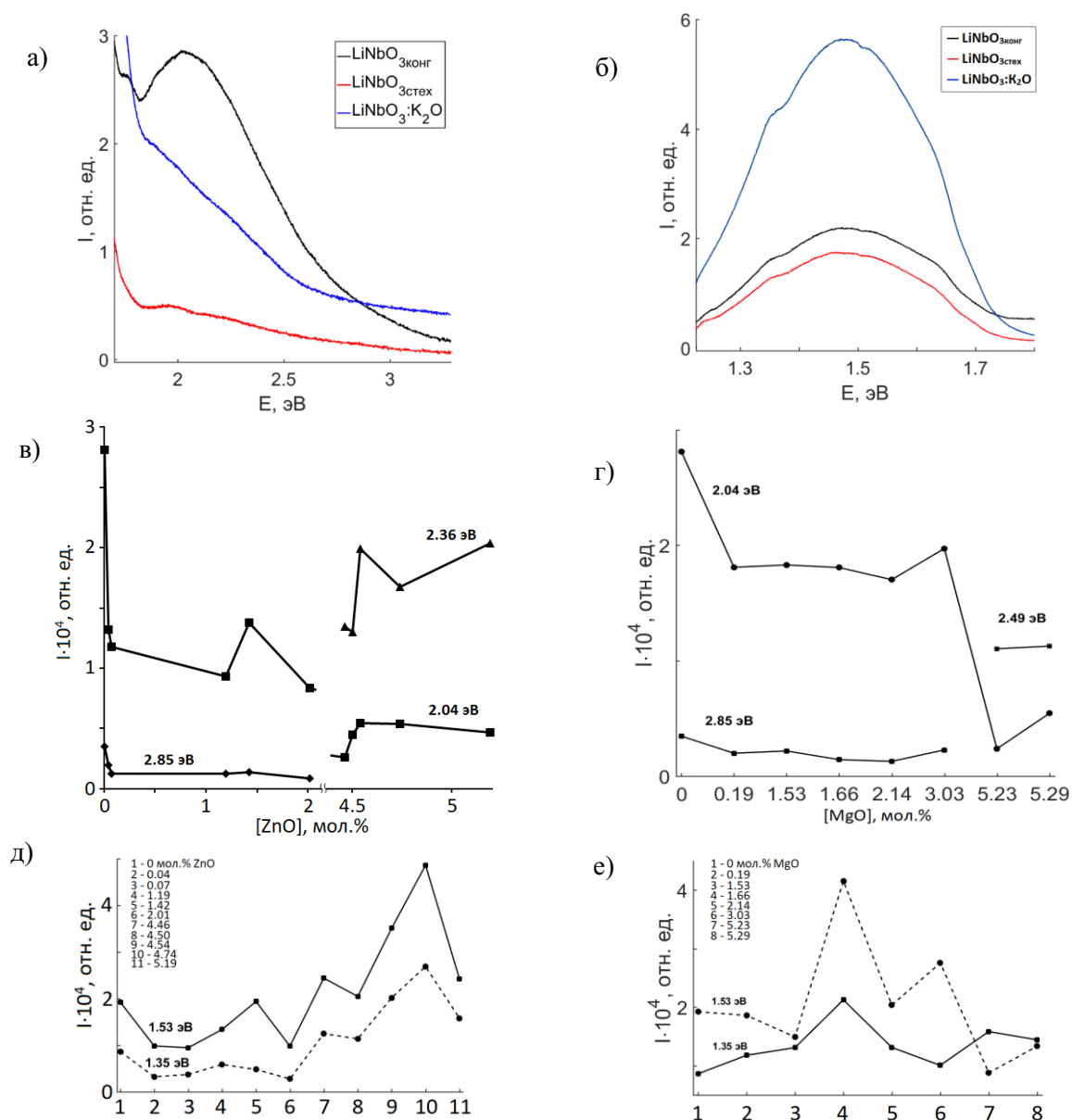


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции номинально чистых кристаллов ниобата лития в видимой (а) и ближней (б) ИК-областях. Зависимость интенсивности люминесценции центров свечения оптического диапазона от концентрации легирующей примеси (Zn, Mg) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (в, д) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (е, е)

Из рисунка 1, в–г видно, что пороговый характер в изменении интенсивности свечения в видимой области спектра наблюдается при концентрациях: $\text{ZnO} \leq 2,01$ мол. % и $\text{MgO} \leq 3,03$ мол. %, где происходит уменьшение интенсивности свечения биполярона $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ при 2,04 эВ за счёт вытеснения атомов Nb из литиевых позиций атомами Zn/Mg. При концентрациях $\text{ZnO} \geq 4,46$ мол. % и $\text{MgO} \geq 5,23$ мол.% образуется новый центр свечения при 2,36÷2,49 эВ, который, по-видимому, связан с центрами свечения NbO_6 -групп, вблизи которого расположен дефект Me_{Li} (Me — Zn, Mg).

В ближней ИК-области интенсивность обеих полос при 1,35 и 1,53 эВ носит немонотонный характер в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me — Zn, Mg) (рис. 1, д–е). В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04÷2,01 мол. % ZnO) в среднем снижение интенсивности данных полос относительно полос $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ можно связать с уменьшением дефектов Nb_{Li} и $\text{V}_{\text{Li}}/\text{V}_{\text{Nb}}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4,46÷4,74 мол. % ZnO) интенсивность полос при 1,35 и 1,53 эВ возрастает за исключением кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5,19 мол. % ZnO), что может

указывать на увеличение дырочных поляронов типа $O-V_{Li}$ (рис. 1, δ). В кристаллах $LiNbO_3:Mg$ ($0,19 \div 5,29$ мол. % MgO) характер изменения интенсивности полос иной: при $MgO = 0 \div 1,53$ мол. % уменьшение интенсивности люминесценции с максимумом при 1,53 эВ с одновременным увеличением интенсивности максимума при 1,35 эВ; при $MgO = 1,53 \div 1,66$ мол. % наблюдается рост интенсивности обоих максимумов; при $MgO > 1,66$ мол. % их интенсивность падает. При концентрации легирующей примеси $5,23 \div 5,29$ мол. % MgO наблюдается аномалия: интенсивность максимума 1,35 эВ преобладает над интенсивностью максимума 1,53 эВ.

На рисунке 2 представлены нормированные спектры фотолюминесценции керамик $YNbO_4$ и $GdNbO_4$, полученных по традиционной керамической технологии и технологии горячего прессования. Максимум люминесценции наблюдается при 2,6 эВ для обоих керамических образцов. На основании работы [4] природа центрального максимума обусловлена внутриконтинуальными переходами в NbO_4 -группе.

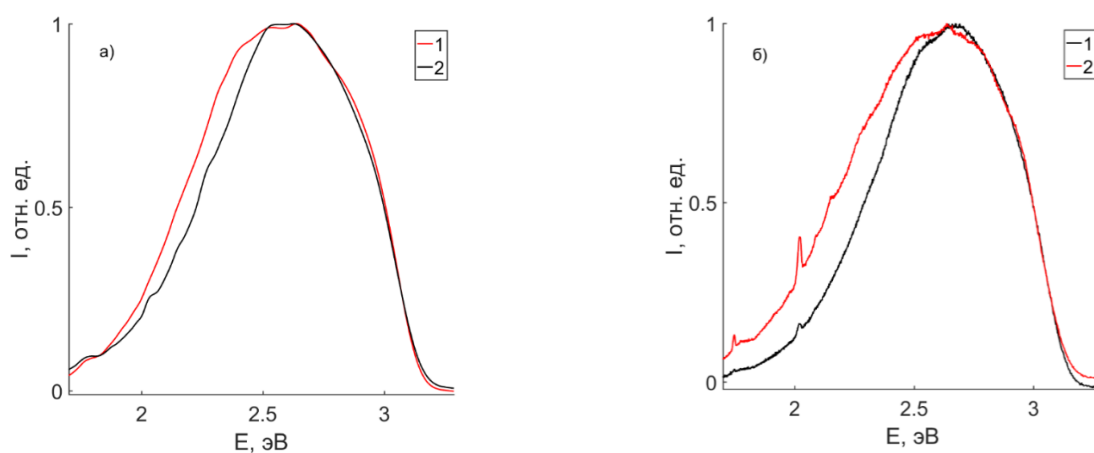


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции керамик $YNbO_4$ (а) и $GdNbO_4$ (б), полученных по технологии горячего прессования (1) и традиционной керамической технологии (2)

Изменение технологии спекания керамики приводит к вариации ширины люминесцентного гало: в горячепрессованных образцах она больше (на 9 % для $YNbO_4$, на 16 % для $GdNbO_4$), чем в образцах, полученных высокотемпературным отжигом (см. рис. 2). Следовательно, керамики $GdNbO_4$ и $YNbO_4$, полученные высокотемпературным отжигом в воздушной атмосфере, отличаются меньшей концентрацией дефектов (центров свечения), участвующих в рекомбинационных процессах NbO_4 -групп, относительно керамик, синтезированных по технологии горячего прессования. Стоит отметить, что средний размер частиц у горячепрессованной керамики $YNbO_4$ на 9 % меньше такого значения в керамике, полученной высокотемпературным отжигом [6]. В керамике $GdNbO_4$, полученной по технологии горячего прессования, данный процент намного меньше: средний размер частиц ниже на 54 % [5].

Выводы

Установлено, что фотолюминесценция в видимой области уменьшается с ростом стехиометрии за счёт уменьшения числа биполярных пар $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$, участвующих в эмиссии при 2,04 эВ. Кристалл $LiNbO_3$ имеет максимальную эмиссию от биполярона $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$, а в кристалле $LiNbO_3$ стех она минимальна. В легированных кристаллах $LiNbO_3:Zn$ ($0,04 \div 5,19$ мол. % ZnO) и $LiNbO_3:Mg$ ($0,19 \div 5,29$ мол. % MgO) существуют пороговые значения концентраций, при которых меняются пути электронных релаксаций в видимой области, они равны 2,01 (ZnO) и 3,03 (MgO) мол. %. В ближней ИК-области вклад в изменение интенсивности фотолюминесценции носит аддитивный характер от дефектных центров свечения разной природы для номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития. Технология горячего прессования керамик $YNbO_4$ и $GdNbO_4$ приводит к большему числу люминесцентно-активных центров свечения относительно традиционной керамической технологии.

Список источников

1. Wong K. K. *Properties of Lithium Niobate*. London: The Institution of Engineering and Technology, 2002. P. 432.
2. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. С. 255.
3. Wang S., Yang L., Cheng R., Xu Y., Shen M., Cone R. L., Thiel C. W., Tang H. X. Incorporation of erbium ions into thin-film lithium niobate integrated photonics // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 116. P. 151103(1-5).
4. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // *Journal of luminescence*. 1970. V. 3. P. 109–131.
5. Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Masloboeva S. M., Andryushin K. P., Efremov V. V., Palatnikov M. N. Structure and properties of luminescence ceramics $GdNbO_4$ obtained by usual technology and by hot pressing // *Optik*. 2021. V. 245. P. 167683(1-8).
6. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. С. 241
7. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Andryushin K. P., Shilkina L. A., Reznichenko L. A., Efremov V. V., Masloboeva S. M. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics $YNbO_4$ by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel // *Optical Materials*. 2022. V. 129. P. 112541(1-6).
8. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$ // *Phys. stat. sol. (a)*. 1993. V. 137 (1). P. 247–255.
9. Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А., Миронов С. П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40, № 7. С. 1307–1309.
10. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta. Cryst.* 1986. V. B42. P. 61–68.
11. Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Сюй А. В., Палатников М. Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // *Кристаллография*. 2010. Т. 55, № 6. С. 1079–1084.
12. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Makarova O. V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $LiNbO_3:Er$ crystals of different composition grown in one technological cycle // *Optics & Laser Technology*. 2022. V. 147. P. 107671(1-9).
13. Kostritskii S. M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Gated luminescence in as-grown and reduced undoped $LiNbO_3$ crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. Vol. 416. P. 012033(1-6).
14. Schirmer O. F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in $LiNbO_3$ — I. Experimental aspects // *J. Phys. Chem. Solids*. 1991. V. 52 (1). P. 185–200.

References

1. Wong K. K. *Properties of Lithium Niobate*. London, the Institution of Engineering and Technology, 2002, p. 432.
2. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, p. 255. (In Russ.).
3. Wang S., Yang L., Cheng R., Xu Y., Shen M., Cone R. L., Thiel C. W., Tang H. X. Incorporation of erbium ions into thin-film lithium niobate integrated photonics. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 116, pp. 151103(1-5).
4. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *Journal of luminescence*, 1970, vol. 3, pp. 109–131.
5. Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Masloboeva S. M., Andryushin K. P., Efremov V. V., Palatnikov M. N. Structure and properties of luminescence ceramics $GdNbO_4$ obtained by usual technology and by hot pressing. *Optik*, 2021, vol. 245, pp. 167683(1-8).
6. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tehnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litija: monografija* [Fundamental aspects of the technology of highly alloyed lithium niobate crystals: monograph]. Apatity, KNC RAN, 2017, p. 241. (In Russ.).
7. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Andryushin K. P., Shilkina L. A., Reznichenko L. A., Efremov V. V., Masloboeva S. M. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics $YNbO_4$ by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel. *Optical Materials*, 2022, vol. 129, pp. 112541(1-6).
8. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$. *Phys. stat. sol. (a)*, 1993, vol. 137, no. 1, pp. 247–255.

9. Ahmadullin I. Sh., Golenishhev-Kutuzov V. A., Migachev S. A., Mironov S. P. Nizkotemperaturnaja jelektrprovodnost' kristallov niobata litija kongrujntnogo sostava [Low-temperature electrical conductivity of lithium niobate crystals of congruent composition]. *Fizika tverdogo tela* [Solid state Physics], 1998, vol. 40, no. 7. pp. 1307–1309. (In Russ.).
10. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta. Cryst.*, 1986, vol. B42, pp. 61–68.
11. Sidorov N. V., Antonycheva E. A., Sjuj A. V., Palatnikov M. N. Fotorefraktivnye svojstva monokristallov niobata litija stehiometricheskogo sostava [Photorefractive properties of lithium niobate single crystals of stoichiometric composition]. *Kristallografija* [Crystallography], 2010, vol. 55, no. 6, pp. 1079–1084. (In Russ.).
12. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Makarova O. V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of LiNbO₃:Er crystals of different composition grown in one technological cycle. *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 147, pp. 107671(1-9).
13. Kostritskii S. M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Gated luminescence in as-grown and reduced undoped LiNbO₃ crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, Vol. 416, pp. 012033(1-6).
14. Schirmer O. F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO₃ –I. Experimental aspects. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, vol. 52, no. 1, pp. 185–200.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — инженер-исследователь;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

В. Б. Пикулев — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

M. V. Smirnov — Research engineer;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Technology), Chief researcher;

V. B. Pikulev — PhD (Physics and Mathematics), Docent.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 543.422.3:546.34:548.4:548.55:004.942
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Ольга Ростиславна Стародуб¹, Николай Васильевич Сидоров², Михаил Николаевич Палатников³

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*o.starodub@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9035-881X>*

²*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

В рамках полуклассического атомистического подхода и разработанной нами модели на основе кислородных октаэдров было выполнено компьютерное моделирование процессов упорядочения структурных единиц, происходящих при образовании в номинально чистых и легированных кристаллах энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития (LiNbO_3) с разным отношением Li/Nb. Показано, что существует энергетически выгодный, имеющий оптимум энергии, размер кластера, внутри которого организуется определённая структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла. Определено также, что из-за потери электронейтральности кластер строго стехиометрического состава не может существовать.

Ключевые слова:

ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели, точечные дефекты катионной подрешётки, монокристаллы, сегнетоэлектрики

Для цитирования:

Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. Компьютерное моделирование состояния дефектной структуры кристалла ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 95–99. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

Original article

COMPUTER SIMULATION OF THE STATE OF THE DEFECT STRUCTURE OF A LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

Olga R. Starodub¹, Nikolay V. Sidorov², Mikhail N. Palatnikov³

^{1, 2, 3}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*o.starodub@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9035-881X>*

²*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Within the framework of the semiclassical atomistic approach and our model based on oxygen octahedrons, we performed computer simulation of the processes of ordering of structural units that occur during the formation of energetically equilibrium oxygen-octahedral clusters in nominally pure and doped crystals in a lithium niobate (LiNbO_3) crystal with different Li/Nb ratio. It is shown that there is an energetically favorable size of a cluster, having an energy optimum, within which a certain structure is organized, tending to the structure of a congruent crystal. It was also determined that, due to the loss of electroneutrality, a cluster of strictly stoichiometric composition cannot exist.

Keywords:

lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models, point defects of the cationic sublattice, single crystals, ferroelectrics

For citation:

Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Computer simulation of the state of the defect structure of a lithium niobate crystal // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 95–99. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.016

Монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) — один из наиболее востребованных современных нелинейно-оптических материалов. Кислородно-октаэдрическая структура кристалла ниобата лития, как фазы переменного состава, позволяет эффективно регулировать его физические свойства путём

варьирования состава, который можно изменять либо путем изменения величины $R = \text{Li}/\text{Nb}$, либо путем легирования как металлическими, так и неметаллическими катионами [1, 2]. Многочисленные точечные дефекты катионной подрешетки в виде катионов и вакансий (V) располагаются в структуре кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси (Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} и др.) не равномерно, а ассоциируются в кластеры, размеры которых могут достигать несколько десятков элементарных ячеек. Такие крупные кластеры из точечных дефектов формируют особенности спонтанной поляризации и поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (где Me — Nb^{5+} , Li^+ , V, примесный катион), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла LiNbO_3 . Особенности формирования кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в структуре кристалла LiNbO_3 в настоящее время являются предметом интенсивных исследований, поскольку именно они оказывают существенное влияние на такие практически значимые физические характеристики, как композиционная однородность кристалла и его стойкость к повреждению лазерным излучением [3]. Основными точечными дефектами, оказывающими влияние на фотоиндуцированное изменение показателя преломления (эффект фоторефракции — optical damage), являются катионы ниобия, расположенные в позициях катионов лития (Nb_{Li}), являющиеся глубокими электронными ловушками [2, 4, 5]. Легирование катионами с постоянной валентностью, как и увеличение отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$, уменьшает в кристалле концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} [2, 4]. Легирование кристалла ниобата лития является наиболее эффективным способом изменения физико-химических и, прежде всего, оптических свойств кристалла. Так, легирование редкоземельными элементами улучшает эмиссионные свойства кристаллов, что важно для осуществления лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и преобразования частоты лазерного излучения.

В настоящее время эффективным способом исследования особенностей расположения (в том числе особенностей кластеризации) основных и примесных катионов вдоль полярной оси кристалла LiNbO_3 является компьютерное моделирование в сочетании с экспериментальными данными дифракционных (полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, метод Ритвельда) и динамических (комбинационное рассеяние света, электронный парамагнитный резонанс) методов исследования структуры вещества. При этом необходимо решать две взаимосвязанные задачи: определение порядка расположения катионов вдоль полярной оси кристалла и определение геометрии кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 .

В данной работе, опираясь на данные рентгеноструктурного анализа кристалла LiNbO_3 , легированного эрбием [6], выполнено моделирование особенностей формирования кластеров ErO_6 . Полученные нами расчетные данные приведены в таблице.

Энергия кластера до и после оптимизации

Исходное отношение Li/Nb	Конечное отношение Li/Nb		Энергия до оптимизации		Энергия после оптимизации	
	БК	ЛК	БК	ЛК	БК	ЛК
0,92	0,885390	0,897816	-130,1501	-217,5270	-241,8938	-250,7727
0,95	0,911545	0,923972	-128,2540	-215,8165	-241,9212	-249,1462
0,96	0,922278	0,933481	-128,23	-213,6450	-242,8900	-248,3951
0,97	0,937434	0,948517	-126,7215	-213,8088	-243,5790	-247,7550
0,98	0,944850	0,955373	-119,02	-214,8086	-246,2900	-250,5516
1,00	0,965041	0,976307	-124,2239	-214,3362	-242,5227	-252,0593

Примечание. БК — кристалл без примесных ионов; ЛК — кристалл, легированный ионом $3+$.

Из приведенных данных видно значительное искажение в легированных кристаллах по сравнению с номинально чистыми кристаллами кислородных октаэдров O_6 , а также порядка чередования катионов вдоль полярной оси. На основе этих данных рассчитывались координаты ионов в кластере с использованием элементарной гексагональной ячейки кристалла ниобата лития, состоящей из 30 ионов. Для моделирования были рассмотрены кластеры с разным отношением Li/Nb (от 0,92 до 1,00), а также с разным процентным содержанием эрбия (5, 7 и 10 мольных процентов). Полученные гексагональные координаты с помощью разработанного нами программного пакета были переведены в декартовы координаты и оттранслированы на объем моделируемых кластеров (порядка семи тысяч ионов). При этом кластер строится на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, что даёт определённые преимущества. Прежде всего,

при таком подходе, предотвращается разорванность кислородных октаэдров по краям модельного кластера, а также сохраняется его электронейтральность. К тому же разработанный нами специальный пакет программ учитывает искажения кислородных октаэдров и переводит их в состояние с наименьшей энергией методами молекулярной динамики. При этом используются различные потенциалы, в том числе потенциал Букингема. Заброс ионов в кислородные октаэдры проводится случайным порядком с использованием вихря Мерсена.

На втором этапе работы модельный кластер пропускается через программу KeKlast, которая минимизирует энергию кластера, удаляя так называемые критические атомы [7]. Входными параметрами для программы KeKlast являются виды и заряды ионов, а также координаты ионов. При минимизации энергии кластера применяется механизм пошаговой оптимизации критических атомов. Удаление критических атомов продолжается до тех пор, пока уменьшается энергия исследуемого кластера. Из кластера удаляется ион с самой высокой энергией, и энергия кластера пересчитывается заново. Сравниваются энергии до и после удаления иона. Если суммарная энергия оказывается меньше, значит, кластер стал более устойчивым. В противном случае удалённый ион возвращается в систему, и мы переходим к следующему критическому иону. Расчёт производится до тех пор, пока не будут удалены все критические ионы, позволяющие минимизировать энергию кластера. На этом этапе моделируются точечные дефекты в структуре кластера и уточняется отношение Li/Nb [8].

Инновацией в расчётах является то, что моделирование ведётся на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, что улучшило качество модели, поскольку реальный кристалл растёт октаэдрами (кластерами MeO_6), а не элементарными ячейками. Применение элементарных ячеек изначально несёт в себе следующие недостатки: 1) структура кластера разрывается по октаэдрам, при этом в разорванных частях октаэдров остаются добавочные катионы лития и ниобия, которых нет в реальных кристаллах, что приводит к несоблюдению электронейтральности стехиометрического кристалла, не наблюдаемой в реальном кластере; 2) начальным вариантом берется стехиометрическое соотношение $\text{Li/Nb} = 1$ при трансляции элементарных ячеек, поэтому после минимизации состав кластера оказывается весьма близким к стехиометрическому, не включающему в себя структурные дефекты вида Nb_{Li} , Li_{Nb} и т. д. К стехиометрическому соотношению привязан и заброс катионов, поэтому в рамках трансляции элементарных ячеек сложно сравнить расчёты с механизмами вакансионных моделей.

Нами была получена функция, описывающая зависимость количества октаэдров (позиций Li , Nb или вакансий) от количества кислородных слоев кластера структуры ниобата лития. Показано, что функция имеет минимум, что позволяет определить наиболее энергетически выгодный размер кластера. Уже в этот момент было определено, что стехиометрические кластеры существовать в своей идеальной форме не могут, так как соотношение $\text{Li/Nb} = 1$ приводит к потере электронейтральности кластера [8]. Оптимальным по энергии оказалось соотношение Li/Nb , соответствующее конгруэнтному кристаллу, что также подтверждается экспериментом. Кроме того, выяснилось, что существует оптимальное соотношение между энергией кластера, его размером и соотношением Li/Nb .

Использованный нами подход позволяет избежать потери электронейтральности кластера, разорванности октаэдров по краям исследуемой структуры, кроме того, нет необходимости в расчетах использовать обычно применяемые вакансионные сплит-модели [9–11]. Катионы Li^+ и Nb^{5+} , Er^{3+} и вакансии помещаются методом случайного заброса с использованием энергетического подбора каждой позиции: ион или вакансия забрасывается туда, где энергия кластера минимальна. Здесь ион или вакансия фиксируются, возможность замены ионом другого сорта невозможна. Данная итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров. Расчёт ведётся именно на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. По умолчанию заброс производится в центр октаэдра, однако имеется возможность заброса ионов или вакансий в любую позицию внутри октаэдра. Данная итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров. Общее понижение энергии при введении примесного иона также обнаруживает большую упорядоченность легированного кристалла.

Предыдущие этапы расчётов кластеров в ниобате лития описаны в статьях [7, 8]. Разработанный нами специальный пакет программ позволяет учитывать как структурные точечные дефекты в катионной подрешетке типа Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} и др., так и искажения кислородных октаэдров O_6 , что дает возможность

уточнения расположения ионов в кислородных октаэдрах. При этом дефекты моделируются не по всему объему кристалла, а непосредственно в структуре кластеров.

В качестве входных параметров используются типы атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных [6]. Энергия кластеров рассчитывается с применением различных эмпирических и полуэмпирических потенциалов методами молекулярной динамики [7–9]. На основе проведенной минимизации энергии можно выполнить сравнительный анализ структур кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития до и после оптимизации, а также оценить влияние примесного иона на упорядоченность структур кластера.

Расчеты показывают, что после оптимизации отношение Li/Nb снижается примерно на 0,35 у беспримесных кристаллов и на 0,3 у легированных. При увеличении соотношения Li/Nb немного снижается доля стехиометрической структуры в кластере. Полученная после оптимизации энергия беспримесного кластера имеет явно выраженный минимум как раз при соотношении, близком к конгруэнтному ($\text{Li/Nb} = 0,946$), что подтверждено экспериментальными данными о максимальной устойчивости беспримесных кристаллов с конгруэнтным соотношением.

Было проведено моделирование кластеров без легирующего иона с различным соотношением Li/Nb и моделирование кластеров с примесным ионом, имеющим заряд 3^+ , тоже с различными соотношениями Li/Nb. Количество примесных ионов было взято в соотношении десятой части к ионам лития. Проведенные нами расчёты с примесным ионом 3^+ обнаружили максимум энергии кластера при $R = \text{Li/Nb} = 0,946$ (конгруэнтный состав беспримесного кристалла) и резкое уменьшение энергии на выходе после минимизации при приближении отношения $R = \text{Li/Nb}$ к 1, что свидетельствует об упорядочении структуры кластера.

Таким образом, наши расчёты показали, что имеется определённый размер кластера, при котором обнаруживается максимум в рассчитанном соотношении Li/Nb. Этот максимум наблюдается при всех соотношениях Li/Nb. Однако при этих же размерах кластера наблюдается максимум энергии, то есть максимум по соотношению Li/Nb является наименее выгодным по энергетическим параметрам. Резкое падение энергии происходит после увеличения размера кислородно-октаэдрического кластера MeO_6 до 3500 октаэдров. До этого размера в кластере происходит насыщение катионами лития, что дает как увеличение отношения Li/Nb, так и максимум энергии. Полученные нами данные дают также основание полагать, что для получения максимально композиционно однородного кристалла LiNbO_3 легирование кристалла оптимальнее проводить при соотношении Li/Nb, близком к стехиометрическому.

Список источников

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. С. 264.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. P. 250.
3. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // *Appl. Phys. Rev.* 2015. 2, 040602. doi:10.1063/1.4934203
4. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals / M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al. // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22, Issue 18. P. 3936–3944.
5. Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов / С. Ф. Бурачас, А. А. Васильев, М. С. Ипполитов и др. // *Кристаллография*. 2007. Т. 52, № 6. С. 1124–1130.
6. Кадетова А. В., Палатников М. Н., Сидорова О. В. Структурные особенности кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII): сб. тез. (Екатеринбург, 25–28 августа 2021 г.). Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2021. С. 112–113.
7. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования. / В. М. Воскресенский, О. Р. Стародуб, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин // *Кристаллография*. 2017. Т. 62, № 2. С. 200–204.
8. Влияние легирующего иона на процессы дефектообразования в моделируемых кластерах ниобата лития / О. Р. Стародуб, В. М. Воскресенский, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. под общ. ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова*. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2020. Вып. 12. С.180–189. doi:10.26456/pcascnn/2020.12.180

9. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of crystal by nondestructive methods / L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, E. D. Mishina, S. D. Lavrov, T. R. Volk // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105, I. 14. P. 142901-1–142901-4.
10. Computer-simulation studies of intrinsic defects in crystals / H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer // *Physical Review B*. 1989. V. 40, I. 17. P. 11909–11916.
11. Cation substitution models of congruent investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1994. V. 55, I. 2. P. 145–152.

References

1. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskiy i nelinejnoopticheskiy kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka, 1987, 264 p. (In Russ.).
2. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, p. 250.
3. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Appl. Phys. Rew.*, 2015, 2, 040602, doi:10.1063/1.4934203
4. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A. et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, issue 18, pp. 3936–3944.
5. Burachas S. F., Vasil'yev A. A., Ippolitov M. S. et al. Vliyaniye klasternykh defektov peremennogo sostava na opticheskiye i radiatsionnyye kharakteristiki oksidnykh kristallov [Influence of cluster defects of variable composition on optical and radiation characteristics of oxide crystals]. *Kristallografiya* [Crystallography], 2007, vol. 52, no. 6, pp. 1124–1130. (In Russ.).
6. Kadetova A. V., Palatnikov M. N., Sidorova O. V. Strukturnyye osobennosti kristallov niobata litiya, legirovannykh redkozemel'nymi i shchelochnozemel'nymi elementami [Structural features of lithium niobate crystals doped with rare-earth and alkaline-earth elements]. *XXII Vserossiyskaya konferentsiya po fizike segnetoelektrikov (VKS-XXII): sb. tez.* [XII All-Russian Conference on Ferroelectric Physics (VKS-XXII): collection of abstracts] (Yekaterinburg, 25–28 August 2021 g.). Yekaterinburg, Ural'skiy federal'nyy universitet, 2021, pp. 112–113. (In Russ.).
7. Voskresenskii V. M., Starodub O. R., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Investigation of the Cluster Formation in Lithium Niobate Crystals by Computer Modeling Method. *Crystallography Reports*, 2017, vol. 62, issue 2, pp. 205–209.
8. Starodub O. R., Voskresenskiy V. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Vliyaniye legiruyushchego iona na protsessy defektoobrazovaniya v modeliruyemykh klasterakh niobata litiya [The influence of the doping ion on the processes of defect formation in simulated lithium niobate clusters]. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: mezhvuz. Sb. nauch. tr. pod obshchey redaktsiyey V. M. Samsonova, N. Yu. Sdobnyakova* [Physico-chemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials: inter-university. Sb. scientific. tr. under the general editorship V. M. Samsonova, N. Y. Sdobnyakova]. Tver, Tver State University, 2020, vol. 12, pp. 180–189. (In Russ.). doi:10.26456/pcascnn/2020.12.180
9. Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Mishina E. D., Lavrov S. D., Volk T. R. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of crystal by nondestructive methods. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, issue 14, pp. 142901-1–142901-4.
10. Donnerberg H., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer O. F. Computer-simulation studies of intrinsic defects in crystals. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, issue 17, pp. 11909–11916.
11. Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. Cation substitution models of congruent investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, vol. 55, issue 2, pp. 145–152.

Информация об авторах

О. Р. Стародуб — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

O. R. Starodub — Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher;
N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher;
M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Technology), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 546.62:541.8:621.388
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПИРОЛИЗА ПРЕКУРСОРОВ

Надежда Ивановна Стеблевская¹, Маргарита Витальевна Белобелецкая²

^{1, 2}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*stblevskaya@ich.dvo.ru*

²*rita@ich.dvo.ru*

Аннотация

Обсуждены общие условия синтеза люминофоров на основе смешанных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и редких элементов низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Исследована зависимость морфологии, состава и относительной интегральной интенсивности люминесценции люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров.

Ключевые слова:

люминофоры, экстракционно-пиролитический метод, редкоземельные элементы

Для цитирования:

Стеблевская Н. И., Белобелецкая М. В. Зависимость состава и люминесцентных характеристик люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 100–105. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

Original article

DEPENDENCE OF PHOSPHOR COMPOSITION AND LUMINESCENCE CHARACTERISTICS ON PYROLYSIS TEMPERATURE OF PRECURSORS

Nadezhda I. Steblevskaya¹, Margarita V. Belobeletskaya²

^{1, 2}*Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*stblevskaya@ich.dvo.ru*

²*rita@ich.dvo.ru*

Abstract

General conditions for the synthesis of phosphors based on mixed oxides of REE and rare elements by the low-temperature extraction-pyrolytic method were discussed. Dependence of morphology, composition and relative integrated luminescence intensity of phosphors on the pyrolysis temperature of precursors was investigated.

Keywords:

phosphors, extraction-pyrolytic method, rare earth elements

For citation:

Stblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V. Dependence of phosphor composition and luminescence characteristics on pyrolysis temperature of precursors // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 100–105. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

Введение

Разработано большое количество методов получения функциональных материалов, в том числе люминофоров [1–4]. Высокодисперсные порошковые материалы синтезируют методами твердофазного и газофазного, золь-гель, криохимического, вакуум-сублимационного синтеза, осаждением и соосаждением из растворов, термической диссоциацией или пиролизом солей органических кислот, комплексных соединений металлов с O-, S-, N-содержащими лигандами. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения и 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 одним из важных и востребованных направлений научных исследований. Показана перспективность экстракционно-пиролитического (ЭП) метода для получения ряда функциональных материалов с полезными свойствами [5–7].

Целью данной работы является исследование влияния температуры пиролиза экстрактов на состав и люминесцентные характеристики неорганических люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов и боратов РЗЭ, полученных ЭП методом.

Результаты

Используемая для получения люминофоров общая схема ЭП метода заключается в следующих операциях. Водные растворы солей металлов контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Органическую фазу, содержащую экстрагирующиеся катионообменными, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами разнолигандное комплексное соединение РЗЭ, отделяли и отгоняли растворитель. Концентрации металлов в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа. Полученный после удаления избытка растворителя прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи.

Выбор экстрагентов для каждого металла [6] оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также на состав получающихся продуктов. Основным преимуществом ЭП метода по сравнению с известными методами синтеза люминофоров является снижение температуры и времени процесса пиролиза. 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 при температуре 110–350 °С, и заканчивается образованием конечного продукта в интервале температур 410–800 °С. Температурные пределы разложения экстрактов, состав промежуточных продуктов и температура окончания пиролиза с образованием конечного продукта определяются природой экстрагента и самого металла.

При разной температуре пиролиза прекурсоров могут быть получены материалы различного состава. Так, установлено [6], что при пиролизе различных по составу экстрактов, содержащих комплексы РЗЭ с О- и С-органическими лигандами, при 150 °С образуются соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а при 350–650 °С — оксиды соответствующего состава. При увеличении времени пиролиза данного прекурсора с одного часа до трех при 150–300 °С образуются наноразмерные оксиды Ln_2O_3 . Промежуточным продуктом пиролиза экстрактов РЗЭ, содержащих комплексы с хлорсодержащими лигандами, являются оксихлориды LnOCl , с серусодержащими — оксисульфиды, присутствующие в продуктах пиролиза до температуры 450–550 °С, с фтор- или фосфорсодержащими лигандами — фториды или фосфаты соответственно. В процессе пиролиза прекурсора в результате сгорания органических компонентов образуются газообразные продукты, что, например, в случае использования пасты экстракта европия с фосфорорганическими экстрагентами приводит к самопроизвольному созданию восстановительной атмосферы и частичному восстановлению европия(III) в европий(II) и образованию $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$. Рентгенограммы всех полученных при 450–600 °С соединений показали характерный для наноструктур дифракционный максимум в области малых углов 5–7θ, а на больших углах наблюдаются высокие пики кристаллического оксида.

Влияние температуры пиролиза прекурсоров изучали на примере полученных ЭП методом по описанным ранее в [6, 7] методикам люминофоров на основе оксидов европия Eu_2O_3 и тербия Tb_4O_7 ; оксисульфидов европия, тербия, иттрия, празеодима; фосфатов европия Eu_3PO_7 , $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и допированного ионом Eu^{2+} фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$; фосфатов тербия TbPO_4 , $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$; смешанных фосфатов $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$, полиниобатов европия EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$; политанталатов европия EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и тербия TbTa_3O_9 , $\text{TbTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$; орто- и метаборатов европия $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, в том числе допированных ионами Tb^{3+} , Bi^{3+} , Sm^{3+} .

Образцы люминофоров после пиролиза по данным АСМ представляют собой агломераты с размерами 100–200 нм, после разрушения которых диспергированием в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц составляют 40–100 нм (рис. 1). Морфология образцов люминофора одного и того же состава, но полученных при разной температуре пиролиза, различна — при повышении температуры происходит ожидаемое спекание частиц (рис. 2).

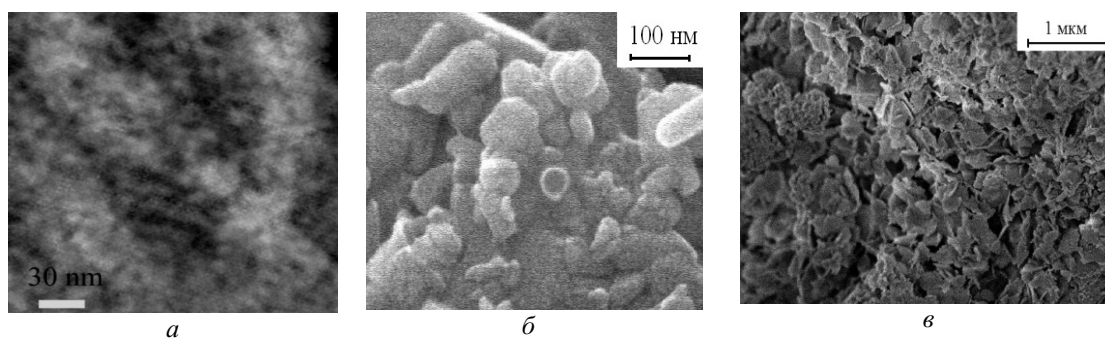


Рис. 1. Микрофотография образцов люминофоров:
a — Eu_2O_3 ; *б* — EuNb_3O_9 после пиролиза и диспергирования в этиловом спирте; *в* — EuNb_3O_9 после пиролиза

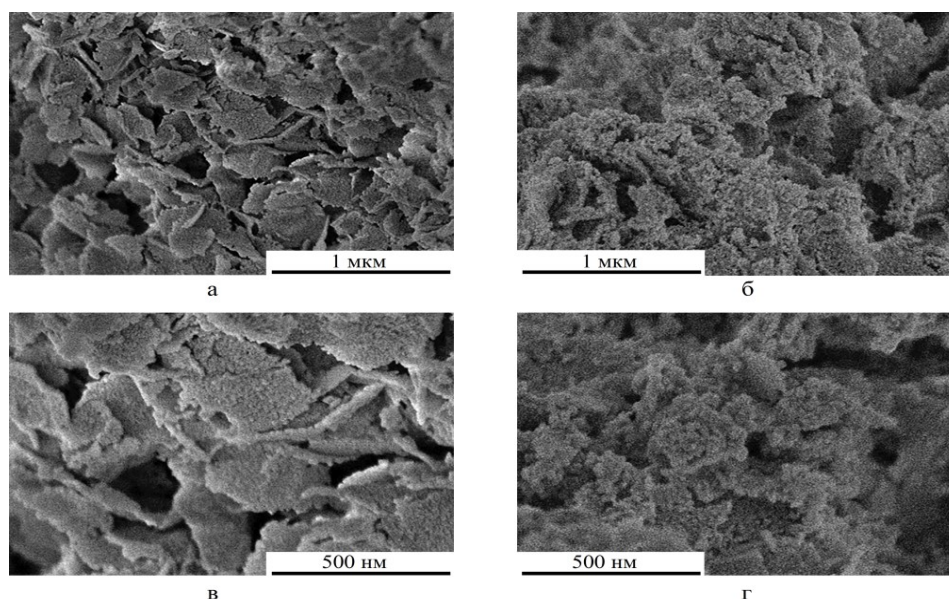


Рис. 2. Микрофотографии образцов люминофоров при разных температурах отжига:
a, б — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$; *в, г* — $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$; *a, в* — 600 °C; *б, г* — 800 °C

Люминесцентные свойства люминофоров оценивали по спектрам люминесценции в идентичных условиях. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции люминофоров. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе соединений европия или тербия 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) соответственно. Как видно на рис. 3, где приведены спектры люминесценции некоторых из перечисленных выше люминофоров, в спектрах люминесценции в зависимости от ближайшего окружения люминесцирующих ионов Eu^{3+} или Tb^{3+} (состава и структуры соединения) наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей полос по переходам, а также различия в тонкой структуре расщепления полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$ иона Eu^{3+} или $^5D_4 - ^7F_j$ переходов иона Tb^{3+} . Подробно спектрально-люминесцентные свойства данных люминофоров рассмотрены ранее в работах [6, 7].

Зависимости интегральной интенсивности люминесценции люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров приведены на рис. 4. Следует отметить, что для каждого образца люминофора состав в изучаемом интервале температур оставался неизменным в соответствии с данными рентгенофазового анализа. Спектры люминесценции образцов люминофоров регистрировали в идентичных условиях.

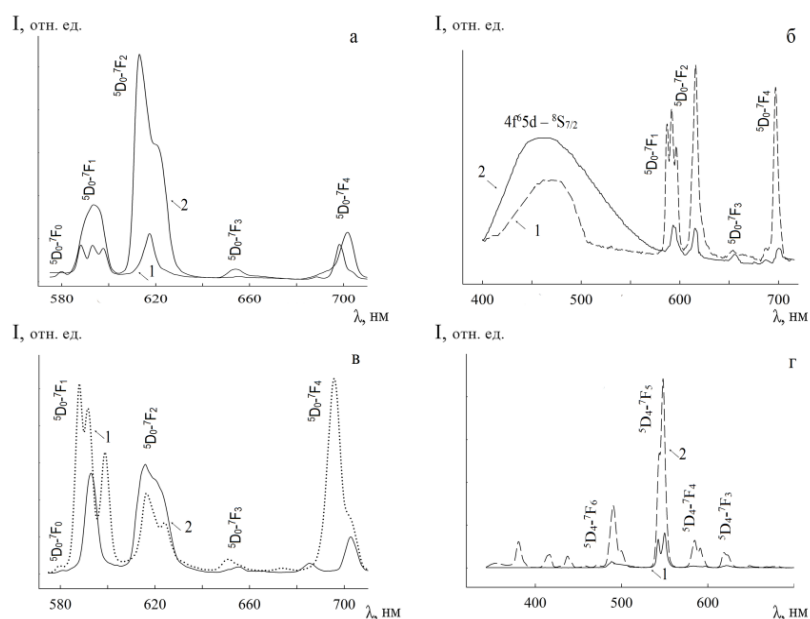


Рис. 3. Спектры люминесценции фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ (*a*, кривая 1) и фосфатов европия и иттрия $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3:\text{Y}^{3+}$ (*a*, кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, *b* — фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$: $\lambda_{\text{ex}} = 335$ (кривая 1) и 353 нм (кривая 2); *v* — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (кривая 1) и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ (кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм; *z* — $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (кривая 1) и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 277$ нм; 300 К

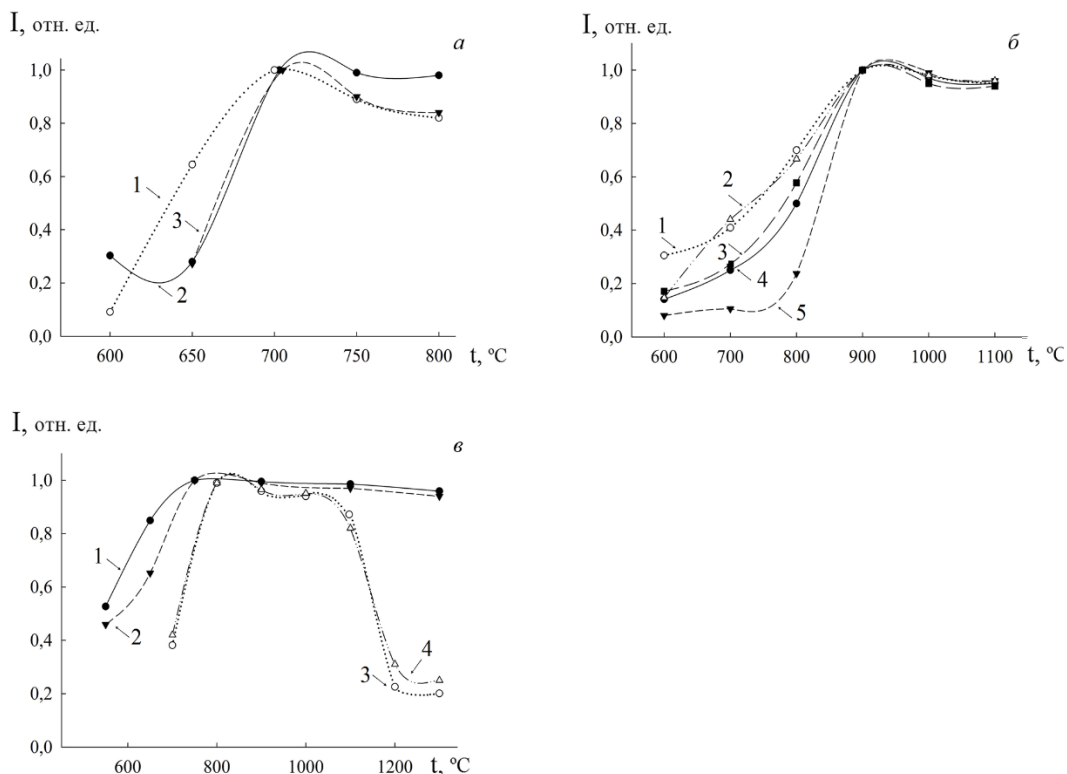


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции люминофоров от температуры отжига прекурсоров: *a* — $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3:\text{Y}^{3+}$ (2); оксисульфиды Eu , Pr , Tb , Y (3); *b* — $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2), $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ (3), EuNb_3O_9 (4), $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (5); *v* — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ (1), $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{BO}_3$ (2), $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (3), $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (4)

Как показали исследования [6, 7], уже при температуре 600 °С образуются, по данным рентгенографии, индивидуальные соединения. Кроме того, характер спектров люминесценции каждого из образцов люминофоров, полученных в интервале указанных на рис. 4 температур, при одной длине волны возбуждения люминесценции существенно не меняется: сохраняются число и положение полос переходов ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Однако увеличение температуры пиролиза прекурсоров приводит к постепенному росту относительной интегральной интенсивности полос в спектрах люминесценции. По достижении определенной температуры отжига прекурсоров интенсивность люминесценции начинает уменьшаться. Для оксидов, оксисульфидов и фосфатов европия и тербия (см. рис. 4, а) такая оптимальная температура получения образцов с эффективными люминесцентными свойствами равна 700 и 800 °С соответственно. Причем замена ТБФ на ТФФО при ЭП синтезе фосфатов приводит к понижению температуры пиролиза прекурсора на ~ 100 °С.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для политанталатов и полиниобатов европия EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ и EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и тербия TbTa_3O_9 , $\text{TbTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$. Для этих люминофоров интенсивность люминесценции образцов, полученных при температуре 900 °С, значительно выше, чем образцов, полученных при более низких температурах (см. рис. 4, б). Оптимальной температурой отжига прекурсоров в ЭП методе получения ортобората $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ и метабората с $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$, в том числе допированных дополнительно ионами Tb^{3+} или Bi^{3+} , можно считать 750 и 800 °С соответственно (см. рис. 4, в). Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры отжига практически не приводит к уменьшению интенсивности люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ (см. рис. 4, в, кривая 1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{VO}_3$ (см. рис. 4, в, кривая 2) в отличие от метаборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$ (см. рис. 4, в, кривая 3) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}(\text{VO}_2)_3$ (см. рис. 4, в, кривая 4).

Результаты проведенных исследований позволяют объяснить уменьшение интенсивности люминесценции образцов, полученных при более низких температурах, с учетом ранее проведенных исследований образованием наносоединений с частицами минимального размера [6, 7]. Повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции люминофоров, что связано с увеличением кристалличности образцов. При более высоких температурах отжига происходит, по-видимому, стеклование образцов люминофоров и, как следствие, некоторое уменьшение интенсивности люминесценции.

Список источников

1. Стороженко Г. 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.
2. Ръжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. С. 365.
3. Шмурак С. З., Кедров В. В., Киселев А. П., Фурсова Т. Н., Зверькова И. И. Спектральные характеристики и перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в соединении $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 1. С. 105–116.
4. Yang R., Sun X., Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. Sol-gel syntheses of pentaborate $\beta\text{-LaB}_5\text{O}_9$ and the photoluminescence by doping with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , and Dy^{3+} // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 212–219.
5. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов М.: КомКнига, 2006. С. 288.
6. Стеблевская Н. И., Медков М. А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмпозитов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. С. 371.
7. Стеблевская Н. И., Медков М. А., Ярусова С. Б. Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. С. 348.

References

1. Storozhenko G. A., Gusejnov Sh. L., Malashin S. I. Nanodispersnye poroshki: metody polucheniya i sposoby prakticheskogo primeneniya laboratoriya znaniy. [Nanodisperse powders: production methods and practical applications]. *Rossijskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2009, vol. 4, pp. 27–39. (In Russ.).
2. Ryzhonkov D. I., Lyovina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2008, p. 365. (In Russ.).
3. Shmurak S. Z., Kegrov V. V., Kiseeva A. P., Fursova T. N., Zver'kova I. I. Spectral characteristics and energy transfers $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ in $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ compound. *Phys. of the Solid State*, 2022, vol. 64, pp. 105–116.

4. Yang R., Sun X., Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. Sol-gel syntheses of pentaborate β -LaB₅O₉ and the photoluminescence by doping with Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺. *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 258, pp. 212–219.
5. Hol'kin A. I., Patrusheva T. N. *Ehkstrakcionno-piroliticheskij metod. Poluchenie funkcional'nykh oksidnykh materialov* [Extraction-pyrolytic method. Preparation of functional oxide materials]. Moscow, KomKniga, 2006, p. 288. (In Russ.).
6. Steblevskaya N. I., Medkov M. A. *Koordinacionnye soedineniya RZE. Ehkstrakciya i poluchenie nanokompozitov* [REE coordination compounds. Extraction and production of nanocomposites]. Saarbrücken, Palmarium academic publishing, 2012, p. 371. (In Russ.).
7. Steblevskaya N. I., Medkov M. A., Yarusova S. B. *Poluchenie i svoystva funkcional'nykh materialov na osnove oksidov redkozemel'nykh i redkikh metallov* [Preparation and properties of functional materials based on rare earth and rare metal oxides]. Vladivostok, VGUS, 2021, p. 348. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. И. Стеблевская — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. В. Белобелецкая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. I. Steblevskaya — Dr. Sc. (Chemistry), Researcher;

M. V. Belobeletskaya — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 10.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 10.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 535:361:456.34:882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОНОВ БОРА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ НА ТИП И КОНЦЕНТРАЦИЮ ТОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

**Роман Алексеевич Титов¹, Александра Владимировна Кадетова²,
Ольга Владимировна Токко³, Николай Васильевич Сидоров⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵**

^{1, 2, 4, 5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>*

²*ttyc9@mail.ru*

³*solvak@yandex.ru*

⁴*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

Легирование шихты конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) борной кислотой приводит к повышению стехиометрии ($R = 0,96$) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе). С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ отсутствуют дефекты Nb_{Li} , но присутствуют дефекты Nb_{V} . Показано, что локализация катиона бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ вблизи дефекта Nb_{V} будет наиболее предпочтительна в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с литиевыми либо с вакантными кислородными октаэдрами O_6 .

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование бором, рентгеноструктурный анализ, дефекты

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Влияние концентрации катионов бора в кристаллах ниобата лития на тип и концентрацию точечных структурных дефектов катионной подрешетки / Р. А. Титов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 106–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

Original article

THE BORON CATION CONCENTRATION INFLUENCE IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS ON THE TYPE AND CONCENTRATION OF POINT STRUCTURAL DEFECTS IN THE CATIONIC SUBLATTICE

Roman A. Titov¹, Alexandra V. Kadetova², Olga V. Tokko³, Nikolay V. Sidorov⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4, 5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

³*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>*

²*ttyc9@mail.ru*

³*solvak@yandex.ru*

⁴*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Doping a charge of congruent composition ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) by boric acid leads to an increase in stoichiometry ($R = 0,96$) of the $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ wt % B in the cone) crystal. The $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ crystal was studied by the X-ray diffraction analysis. It was found that in the $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ crystal there are no Nb_{Li} defects, but there are Nb_{V} defects. It has been shown that the localization of the boron cation in the structure of the $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ crystal near the Nb_{V} defect will be most preferable in the faces of vacant tetrahedral voids common with lithium or vacant oxygen octahedra O_6 .

Keywords:

lithium niobate, doping by boron, X-ray diffraction analysis, defects

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0016.

For citation:

The boron cation concentration influence in lithium niobate crystals on the type and concentration of point structural defects in the cationic sublattice / R. A. Titov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 106–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

Введение

Нелинейно-оптический кристалл ниобат лития (LiNbO_3) обладает уникальным набором свойств, что обеспечивает его широкое практическое применение, в частности, в качестве преобразователей частоты лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах [1]. Для этой цели в настоящее время используют кристаллы LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) [2, 3], легированные магнием вблизи основного концентрационного порога ($\approx 5,5$ мол. % MgO) [4]. Кристаллы LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) обладают более низким значением коэрцитивного поля ($\sim 4,5$ кВ/мм [5]), по сравнению с кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$, $\approx 22,3$ кВ/мм), что является важным критерием для их применения в качестве преобразователей частоты лазерного излучения. К недостатку кристаллов LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) можно отнести то, что такие сильно легированные кристаллы характеризуются низкой композиционной однородностью [6]. Помимо кристаллов LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) столь же низким значением коэрцитивного поля обладают кристаллы ниобата лития стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$, $\approx 3,0$ кВ/мм), выращенные из расплава с 58,6 мол. % Li_2O . Однако ввиду высокой оптической неоднородности и наличия эффекта фоторефракции, применение кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ на практике ограничено. Низким эффектом фоторефракции и высокой композиционной однородностью обладают стехиометрические кристаллы, полученные с использованием флюса K_2O [7]. Однако по такой технологии существенно затруднено получение крупногабаритных кристаллов, а сам процесс выращивания кристаллов даже малого размера очень длительный. Существующие методы и подходы к получению кристаллов ниобата лития стехиометрического состава имеют свои преимущества и недостатки [7]. Основная сложность в получении кристаллов стехиометрического состава заключается в особенности фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [8, 9] — стехиометрический состав фазы LiNbO_3 находится на краю области гомогенности, а явно выраженный максимум на пересечении линий солидуса и ликвидуса отсутствует, что приводит к частичной диссоциации соединения, повышению эффекта фоторефракции и проводимости [10].

Гетеродесмический кристалл ниобата лития можно считать строго стехиометрическим при выполнении нескольких условий: отношение основных компонентов должно быть равно 1 ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$); реализация идеального чередования основных катионов (Li , Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла (Li , Nb , V , $\text{Li} \dots$). Кроме того, должно быть определенное расположение в структуре дефектов в виде ОН-групп [7]. Безусловно, осуществить выполнение сразу нескольких условий — идеальный случай. Однако к состоянию структуры, близкому к идеальному, можно приблизиться. В частности, использование неметаллических легирующих компонентов (боросодержащих производных — B_2O_3 и H_3BO_3 [7, 11]) позволяет из шихты конгруэнтного состава вырастить близкие по составу к стехиометрическим ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$) боросодержащие кристаллы ниобата лития ($\text{LiNbO}_3:\text{B}$), обладающие упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, промежуточным между соответствующим упорядочением в кристаллах стехиометрического и конгруэнтного составов, высокой оптической и композиционной однородностью, а также низким эффектом фоторефракции [12, 13].

Несмотря на высокое оптическое качество и величину стехиометрии, близкую к 1, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеются точечные структурные дефекты — катионы ниобия, локализованные в литиевых (Nb_{Li} , “niobium antisite”) и вакантных (Nb_{V}) октаэдрах структуры кристалла [13]. Наличие таких дефектов нарушает правильное чередование основных катионов вдоль полярной оси кристалла, а также становится одной из причин проявления эффекта фоторефракции. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния концентрации катионов бора на тип и концентрацию структурных дефектов (Nb_{Li} , Nb_{V}) и выяснение наиболее вероятной локализации катионов бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе).

Эксперимент

Монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) был выращен в направлении (001) методом Чохральского на ростовой установке «Кристалл-2» с индукционным типом нагрева в воздушной атмосфере из платинового тигля. Шихта для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) была получена методом прямого твёрдофазного легирования с использованием смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$

марки Ос. Ч. [11]. Необходимое количество Li_2CO_3 и Nb_2O_5 для синтеза шихты $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ брали в соотношении, соответствующем конгруэнтному составу, а количество H_3BO_3 рассчитывали на номинально чистый Nb_2O_5 . Синтезированная шихта $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ обладала насыпным весом $\approx 2,8$ г/см³ и, согласно данным атомно-абсорбционного анализа, содержала 0,18 мас. % бора [11]. Параметры роста монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ были следующие [11]: температурный градиент < 2 град/мм; скорость вращения 14 об/мин, скорость вытягивания 0,6 мм/ч; скорость роста 0,78 мм/ч. Концентрация бора в конусной и торцевой частях кристалла составила соответственно $14,4 \cdot 10^{-4}$ и $95,4 \cdot 10^{-4}$ мас. % [11]. Выращивание кристалла LiNbO_3 (5,5 мас. % K_2O), выбранного в качестве эталона сравнения и полученного по технологии High Temperature Top Seeded Solution Growth (HTTSSG), описано в [14].

Рентгенограммы порошковых образцов ниобата лития регистрировались на дифрактометре «ДРОН-6». Монохроматор из пиролитического графита располагался в первичных лучах (CuK α -излучение, напряжение 45 кВ, ток 25 мА). В областях отражений рентгенограммы снимались более детально, с шагом 0,02 °, а в областях фона — с шагом 0,2 °. Точность определения интенсивности в каждой точке дифракционной линии была не менее 3 %. Рентгеноструктурные данные кристалла LiNbO_3 (5,5 мас. % K_2O), принятые в данном исследовании в качестве эталонных, приведены в работе [15].

Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов (U , эВ) фрагмента кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития (Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) с катионом B^{3+} , рассматриваемым в sp^2 -гибридном состоянии, был выполнен согласно подходу, представленному в [12]. В проводимых расчётах положение катиона бора считается равноудалённым от каждой из вершин рассматриваемой грани вакантной тетраэдрической пустоты. Каркас рассматриваемого кластера формируют 20 анионов кислорода O^{2-} . Количество и локализация основных катионов металлов (Li^+ , Nb^{5+}) и структурных дефектов (Nb_V , V_{Li}) в рассматриваемом кластере определялось результатами рентгеноструктурного анализа.

Результаты

В работе [15] рентгенографическими методами были исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенные из боросодержащей шихты конгруэнтного состава при разных условиях роста [11]. Интересным является тот факт, что концентрация катионов бора в конусной и торцевой частях одного из исследованных в данной работе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ существенно (\approx в 6,5 раз) различается — $14,4 \cdot 10^{-4}$ и $95,4 \cdot 10^{-4}$ мас. %, соответственно [11]. При этом сохраняется классическое увеличение концентрации легирующего компонента от конуса к торцу кристалла. Согласно данным масс-спектрометрии [12], концентрация катионов бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ находится на уровне $\approx 10^{-4}$ мас. %. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), согласно [11], характерна потеря прозрачности, а также увеличение, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенными в одной серии, но при иных параметрах роста, плотности и диаметра дефектов. Это свидетельствует о том, что при переходе в кристалл ниобата лития более $\approx 10^{-4}$ мас. % бора будет наблюдаться снижение оптического качества такого кристалла.

Представляло интерес исследовать особенности дефектной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), содержащего столь высокую концентрацию бора, методом рентгеноструктурного анализа. В таблице приведены уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a и c , Å), а также структурные параметры, характеризующие распределение катионов металлов (Li, Nb) по кислородным октаэдрам O_6 , близких по составу к стехиометрическим боросодержащего кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) и кристалла LiNbO_3 (5,5 мас. % K_2O), полученного по технологии HTTSSG [15].

Из таблицы видно, что периоды элементарной ячейки (a и c , Å) боросодержащего кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) больше соответствующих периодов элементарной ячейки кристалла LiNbO_3 (5,5 мас. % K_2O) на 0,0114 и 0,0307 Å соответственно. Столь существенное увеличение периодов элементарной ячейки может быть связано с высокой концентрацией катионов бора, перешедших в структуру кристалла. Вероятно, выбранные параметры роста (см. раздел «Эксперимент») кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) из боросодержащего расплава конгруэнтного состава были благоприятны для перехода в структуру кристалла большей концентрации катионов бора по сравнению с другими выращенными кристаллами из серии [11].

Периоды a и c элементарной ячейки, значения координат атомов ($x/a, y/b, z/c$) и коэффициентов заполнения позиций (G) в кристаллах LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) [15]

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
	LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O), ($R_{\text{wp}}(\%) = 9,55, R_p(\%) = 7,96$), $a = 5,1429 \text{ \AA}$, $c = 13,8447 \text{ \AA}$					$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), ($R_{\text{wp}}(\%) = 5,24, R_p(\%) = 11,49$), $a = 5,1543 \text{ \AA}$, $c = 13,8754 \text{ \AA}$			
Nb	0,986	0	0	0	Nb	0,96	0	0	0
O	1,00	0,0640	0,3390	0,0650	O	1,00	0,069	0,3682	0,0652
Li	0,989	0	0	0,2816	Li	0,95	0	0	0,2798
Nb_{Li}^*	0,004	0	0	0,2790	Nb_{Li}^*	–	–	–	–
Nb_v^{**}	–	–	–	–	Nb_v^{**}	0,028	0	0	0,111

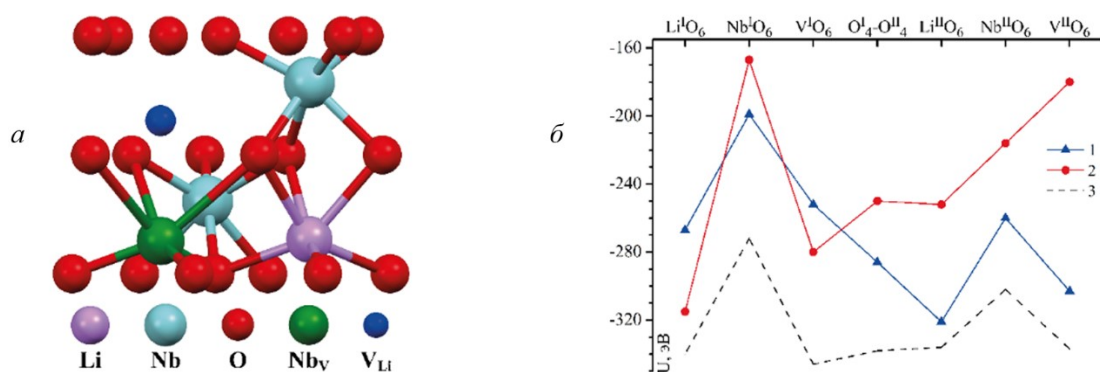
* Катион ниобия в положении катиона лития.

** Катион ниобия в вакантном кислородном октаэдре.

Коэффициенты заполнения позиций лития ($G(\text{Li})$) и ниобия ($G(\text{Nb})$) для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) близки и составляют 0,95 и 0,96 соответственно (см. таблицу). Величина стехиометрии кристаллов LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), рассчитанная с учётом коэффициентов заполнения позиций ($G(\text{Li})$, $G(\text{Nb})$, $G(\text{Nb}_{\text{Li}})$, $G(\text{Nb}_v)$), равна $\approx 0,99$ и $\approx 0,96$ соответственно [15]. Таким образом, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) по величине стехиометрии занимает промежуточное положение между конгруэнтным ($R = 0,946$) и стехиометрическим ($R = 1$) составами.

Из таблицы видно, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) наблюдаются полное отсутствие структурного дефекта Nb_{Li} , являющегося глубокой ловушкой электронов и ответственного за проявление эффекта фоторефракции [4], и наличие лишь дефектов в виде катионов ниобия, локализованных в вакантных октаэдрах структуры кристалла (Nb_v). Полное отсутствие дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) при столь малой концентрации катионов бора ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В) является практически важным фактом, поскольку при классическом легировании кристалла ниобата лития добиться полного исчезновения дефектов Nb_{Li} из структуры можно лишь при высоких концентрациях нефоторефрактивных катионов металлов (3–5 мол. % MeO , где Me — Mg , Zn) [4]. Для боросодержащих кристаллов ниобата лития с меньшей концентрацией катионов бора ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-4}) наблюдается высокая степень оптической и композиционной однородности [13]. Стоит отметить, что в структуре таких кристаллов присутствуют дефекты Nb_{Li} и Nb_v в незначительном количестве [13]. Таким образом, можно заключить, что с ростом концентрации катионов бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ выше $\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} происходит снижение оптического качества и композиционной однородности такого кристалла, а также полное исчезновение структурного дефекта, ответственного за проявление эффекта фоторефракции — Nb_{Li} (см. таблицу).

Несмотря на отсутствие в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) дефектов Nb_{Li} , наличие дефектов Nb_v нарушает правильное чередование основных катионов (Li , Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла, а также вносит избыточный положительный заряд (+5) в кислородно-октаэдрическую структуру кристалла. Представляет интерес исследовать особенности локализации катионов бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), обусловленные наличием дефекта Nb_v . Нами был рассмотрен кластер, состоящий из шести кислородных октаэдров ($\text{Li}^{\text{I}}\text{O}_6$, $\text{Nb}^{\text{I}}\text{O}_6$, $V^{\text{I}}\text{O}_6$, $\text{Li}^{\text{II}}\text{O}_6$, $\text{Nb}^{\text{II}}\text{O}_6$, $V^{\text{II}}\text{O}_6$ — литиевый, ниобиевый и вакантный октаэдры из первого (I) и второго (II) слоев кластера соответственно) и формируемых ими двух тетраэдрических пустот (O_4^{I} и O_4^{II}). Наличие в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) структурного дефекта Nb_v (см. таблицу) определило выбор модели для описания особенностей локализации точечных собственных дефектов в исследуемом боросодержащем кристалле ниобата лития — сплит-модели (M5 [16, 17]), совмещающей модель литиевых вакансий (M1 [17, 18]) и модель заполнения пустых октаэдров (M3 [16, 17]). Нами были рассмотрены два возможных варианта модельных кластеров: кластер № 1 (рисунок, a), в котором дефект Nb_v локализован в нижней кислородной плоскости, а дефект V_{Li} — в верхней, а также кластер № 2, в котором дефект V_{Li} локализован в нижней кислородной плоскости, а дефект Nb_v — в верхней. В качестве сравнения был рассмотрен кластер № 3 [12], построенный на основе периодов элементарной ячейки кристалла конгруэнтного состава [16].



Структура кластера № 1 (а) и суммарная энергия кулоновского взаимодействия катиона B^{3+} в кластерах № 1 и 2, построенных на основе рентгеноструктурных данных кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) [15], а также в кластере сравнения № 3 [12] (б)

На рисунке, б приведены результаты расчёта энергии кулоновского взаимодействия катиона бора, локализованного в семи различных гранях вакантных тетраэдрических пустот, с модельными кластерами кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), включающими дефекты Nb_v и V_{Li} . Минимальной энергией кулоновского взаимодействия катиона B^{3+} с кластером № 1 обладают два положения: катион B^{3+} локализован в грани вакантной тетраэдрической пустоты, общей с литиевым ($\text{V}_{\text{Li}}^{\text{II}}\text{O}_6$) либо с вакантным ($\text{V}^{\text{II}}\text{O}_6$) кислородными октаэдрами из второго слоя (см. рисунок, б). Анализ зависимости энергии кулоновского взаимодействия катиона B^{3+} в кластере № 2 позволил заключить, что минимум энергии, как и в случае с кластером № 1, соответствует локализации катиона B^{3+} в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с литиевым ($\text{V}_{\text{Li}}^{\text{I}}\text{O}_6$) и вакантным ($\text{V}^{\text{I}}\text{O}_6$) кислородными октаэдрами, но уже первого слоя (рисунок, б).

Важно отметить, что энергия кулоновского взаимодействия катиона бора с кластерами № 1 и 2 больше энергии кулоновского взаимодействия в кластере № 3 (см. рисунок, б). Подобное увеличение энергии для кластеров № 1 и 2 ожидаемо, поскольку в достаточно малом объёме структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) (см. рисунок, а) присутствие близрасположенных катионов ниобия, лития, дефекта Nb_v и катиона бора, локализованного в одной из граней формируемых рассматриваемым кластером вакантных тетраэдрических пустот, в целом привносит избыточный положительный заряд в рассматриваемую систему, что приводит к повышению её напряжённости и нестабильности. Комплексное рассмотрение энергии кулоновского взаимодействия катиона бора с кластерами № 1, 2 и 3 свидетельствует о том, что при формировании структурного дефекта Nb_v в первом слое (кластер № 1) с большей вероятностью катион B^{3+} будет локализован в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с $\text{V}_{\text{Li}}^{\text{II}}\text{O}_6$ или $\text{V}^{\text{II}}\text{O}_6$, а при образовании дефекта Nb_v уже во втором слое (кластер № 2) локализация катиона B^{3+} будет в большей степени предпочтительна вблизи $\text{V}_{\text{Li}}^{\text{I}}\text{O}_6$, в меньшей — рядом с вакантным кислородным октаэдром ($\text{V}^{\text{I}}\text{O}_6$) (см. рисунок, б).

Выводы

Показано, что применение технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава ($R = 0,946$) борной кислотой приводит к повышению стехиометрии ($R = 0,96$) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе). При этом в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), согласно результатам рентгеноструктурного анализа [15], отсутствуют дефекты Nb_{Li} (ответственные за эффект фоторефракции). Этот факт является практически важным для понимания влияния неметаллического элемента бора, как и его концентрации, на состояние дефектности (вторичную структуру) и композиционную однородность гетеродисмического кристалла ниобата лития. Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия катиона бора с фрагментом кислородно-октаэдрической структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), содержащего структурный дефект Nb_v , показал, что есть три наиболее вероятных локализации катиона бора вблизи дефекта Nb_v : при формировании дефекта Nb_v в первом слое моделируемого кластера — в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с $\text{V}_{\text{Li}}^{\text{II}}\text{O}_6$ или $\text{V}^{\text{II}}\text{O}_6$; при формировании дефекта Nb_v во втором слое — в грани вакантной тетраэдрической пустоты, общей с $\text{V}_{\text{Li}}^{\text{I}}\text{O}_6$.

Список источников

1. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, I. 4. P. 040604 (1–22).
2. Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J.-M., Godard A. Dual-wavelength source from 5 % MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals // *Opt. Express.* 2013. V. 21, No. 23. P. 28886–28891.
3. Murray R. T., Runcorn T. H., Guha S., Taylor J. R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN // *Opt. Express.* 2017. V. 25, No. 6. P. 6421–6430.
4. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. С. 255.
5. Fulei W., Dehui S., Qilu L., Yukun S., Feng Z., Weijia Z., Yuanhua S., Dongzhou W., Hong L. Growth of large size near-stoichiometric lithium niobate single crystals with low coercive field for manufacturing high quality periodically poled lithium niobate // *Opt. Mater.* 2022. V. 125. P. 112058 (1–7).
6. Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Влияние способа легирования на однородность и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2021. № 13. С. 383–391.
7. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Бирюкова И. В., Титов Р. А., Макарова О. В., Маслобоева С. М. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. С. 288.
8. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO_3 // *J. Cryst. Growth.* 1974. V. 22, No. 3. P. 230–232.
9. Azuma Y., Uda S. Electric current induced compositional variation in LiNbO_3 fiber crystal grown by a micro-pulling down method // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 306, I. 1. P. 217–224.
10. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинин В. Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // *Неорганические материалы.* 1998. Т. 34, № 8. С. 903–910.
11. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Калинин В. Т. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение.* 2015. Т. 5, № 31. С. 434–438.
12. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N., Titov R. A., Manukovskaya D. V., Birukova I. V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // *Crystals.* 2021. V. 11, I. 5. P. 458 (1–37).
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Biryukova I. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Teplyakova N. A., Efremov I. N. Growing, structure and optical properties of $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ crystals, a material for laser radiation transformation // *Materials.* 2023. V. 16, I. 2. P. 732 (1–17).
14. Яценко А. В., Евдокимов С. В., Палатников М. Н., Сидоров Н. В. Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61, В. 7. С. 1270–1276.
15. Сидоров Н. В., Кадетова А. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Особенности дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2022. № 14. С. 235–242.
16. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
17. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 , investigated by X-ray and neutron powder diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. V. 55, I. 2. P. 145–152.
18. Lerner P., Legras G., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth.* 1968. V. 3–4. P. 231–235.

References

1. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040604 (1–22).
2. Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J.-M., Godard A. Dual-wavelength source from 5 % MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals. *Opt. Express.*, 2013, vol. 21, no. 23, pp. 28886–28891.
3. Murray R. T., Runcorn T. H., Guha S., Taylor J. R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN. *Opt. Express.*, 2017, vol. 25, no. 6, pp. 6421–6430.
4. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefracton, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, p. 255. (In Russ.).
5. Fulei W., Dehui S., Qilu L., Yukun S., Feng Z., Weijia Z., Yuanhua S., Dongzhou W., Hong L. Growth of large size near-stoichiometric lithium niobate single crystals with low coercive field for manufacturing high quality periodically poled lithium niobate. *Opt. Mater.*, 2022, vol. 125, pp. 112058 (1–7).

6. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Vliyanie sposobov legirovaniya na odnorodnost' i opticheskie svoystva kristallov LiNbO₃:Mg [Influence of the method of doping on uniformity and optical properties of LiNbO₃:Mg crystals]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, no. 13, pp. 383–391. (In Russ.).
7. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Titov R. A., Makarova O. V., Masloboeva S. M. *Monokristally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa* [Lithium niobate and tantalate single crystals of different composition and genesis]. Moscow, RAN, 2022, p. 288. (In Russ.).
8. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO₃. *J. Cryst. Growth.*, 1974, vol. 22, no. 3, pp. 230–232.
9. Azuma Y., Uda S. Electric current induced compositional variation in LiNbO₃ fiber crystal grown by a micro-pulling down method. *J. Cryst. Growth.*, 2007, vol. 306, issue 1, pp. 217–224.
10. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Stefanovich S. Yu., Kalinnikov V. T. Sovershenstvo kristallicheskoj struktury i osobennosti haraktera obrazovaniya niobata litiya [Perfection of the crystal structure and features of the nature of the formation of lithium niobate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 1998, vol. 34, no. 8, pp. 903–910. (In Russ.).
11. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T. Poluchenie i svoystva kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannyh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron]. *Trudy KNC RAN. Himiya i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and materials science], 2015, vol. 5, no. 31, pp. 434–438. (In Russ.).
12. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N., Titov R. A., Manukovskaya D. V., Birukova I. V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals. *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 5, pp. 458 (1–37).
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Biryukova I. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Teplyakova N. A., Efremov I. N. Growing, structure and optical properties of LiNbO₃:B crystals, a material for laser radiation transformation. *Materials*, 2023, vol. 16, issue 2, pp. 732 (1–17).
14. Yacenko A. V., Evdokimov S. V., Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Osobennosti elektricheskikh svoystv kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz rasplava s flyusom K₂O [Features of the electrical properties of lithium niobate crystals grown from a melt with K₂O flux]. *Fizika tvyordogo tela* [Solid state physics], 2019, vol. 61, no. 7, pp. 1270–1276. (In Russ.).
15. Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Osobennosti defektnoj struktury kristallov LiNbO₃:B [Specific features of the defect structure of LiNbO₃:B crystals]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, no. 14, pp. 235–242. (In Russ.).
16. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskiy i nelinejnoopticheskiy kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical lithium niobate crystal]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p. (In Russ.).
17. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent LiNbO₃, investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1994, vol. 55, issue 2, pp. 145–152.
18. Lerner P., Legras G., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *J. Cryst. Growth.*, 1968, vol. 3–4, pp. 231–235.

Информация об авторах

Р. А. Титов — младший научный сотрудник;

А. В. Кадетова — технолог;

О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

R. A. Titov — Junior Researcher;

A. V. Kadetova — technologist;

O. V. Tokko — PhD (Physical and mathematical), assistant professor;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physical and mathematical), Chief Researcher;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Technical), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 544.016, 544-971
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$

**Наталья Геральдовна Тюрнина¹, Сергей Игоревич Лопатин², Зоя Геральдовна Тюрнина³,
Сергей Михайлович Шугуров⁴, Ирина Георгиевна Полякова⁵, Сергей Иванович Свиридов⁶**

¹⁻⁶Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sergeylopatin2009@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

³turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴transformer2002@yandex.ru, 0000-0002-3075-7229

⁵ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

⁶sviridov@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

Аннотация

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ синтезировано 38 образцов, часть из которых являлось стеклообразными, часть — закристаллизованными. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалась. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. В закристаллизованных образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, NaVO_2 , $\text{NaBaV}_9\text{O}_{15}$.

Для стеклообразных образцов исследуемой системы были измерены плотность, микротвердость, показатель преломления и определены температуры плавления / ликвидуса. Установлено, что характер зависимости вышеперечисленных свойств от содержания оксида натрия при постоянном содержании оксида бора носит линейный характер.

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ проводилось методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из вдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из молибдена. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксид бора или борат натрия. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Установлено, что в результате взаимодействия оксидов Na_2O , BaO и V_2O_5 в конденсированной фазе образуются бораты натрия и бария. Изученная система характеризуется избирательным испарением NaVO_2 в температурном интервале 1290–1350 К. Определены значения активности NaVO_2 и V_2O_5 в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 1330 К. Активность BaV_2O_4 вычислялась по уравнению Гиббса — Дюгема. Полученные величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса свидетельствуют о значительных отклонениях системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ от идеального поведения.

Ключевые слова:

система $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$, плотность, микротвердость, термодинамические свойства, показатель преломления, температуры плавления / ликвидуса

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005) и (№ 0097-2022-0003) субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ / Н. Г. Тюрнина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 113–118. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

Original article

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ SYSTEM

**Natalia G. Tyurnina¹, Sergey I. Lopatin², Zoya G. Tyurnina³, Sergey M. Shugurov⁴,
Irina G. Polyakova⁵, Sergey I. Sviridov⁶**

¹⁻⁶Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

⁴Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sergeylopatin2009@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

³turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴transformer2002@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3075-7229>

⁵ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

⁶sviridov@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

Abstract

38 samples were synthesized in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system, some of which were glasses, some crystallized. The degree of interaction of the initial reagents in the synthesis process was controlled by X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Crystal phases were identified using X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation and the PDF-2 powder diffractometry database. The following crystalline phases were identified in the crystallized samples: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, NaBO_2 , $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$.

Density, microhardness, refractive index were measured for glassy samples of the system under study and melting/liquidus temperatures were determined. It is established that the nature of the dependence of the above properties on the content of sodium oxide with a constant content of boron oxide is linear.

The study of vaporization processes and thermodynamic properties of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system was carried out by differential high-temperature mass spectrometry on the MS-1301 mass spectrometer. The studied samples were evaporated from a twin Knudsen molybdenum effusion cell. The heating of the cell was carried out by electronic bombardment, the temperature was measured with an optical pyrometer EOP-66. It was shown that as a result of the interaction of Na_2O , BaO and B_2O_3 oxides, sodium and barium borates are formed in the condensed phase. It is established that the studied system is characterized by selective evaporation of NaBO_2 in the temperature range of 1290–1350 K. The activity values of NaBO_2 and B_2O_3 were determined depending on the composition of the condensed phase at a temperature of 1330 K. The activity of BaB_2O_4 was calculated using the Gibbs-Dugem equation. The obtained values of the Gibbs mixing energies and excess Gibbs energies indicate significant deviations of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system from the ideal behavior.

Keywords:

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system, density, microhardness, thermodynamic properties, refractive index, melting / liquidus temperatures

Acknowledgments:

the work was carried out within the framework of the state task for research in Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (No 0081-2022-0005) and (No 0097-2022-0003), subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia.

For citation:

Synthesis and investigation of physicochemical and thermodynamic properties in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system / N. G. Tyurnina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 113–118. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

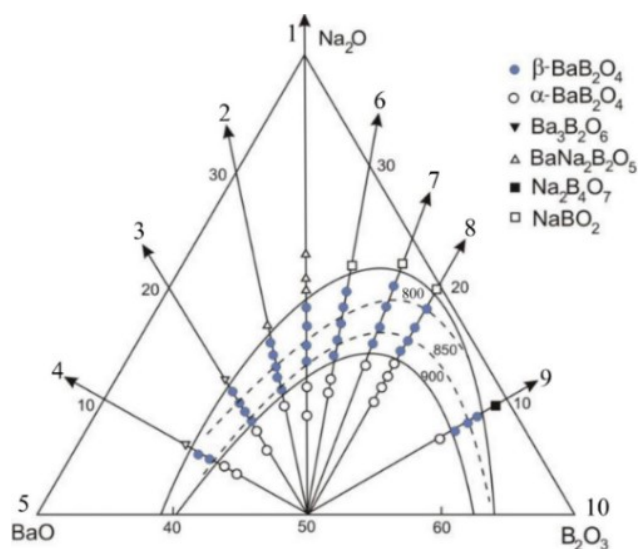
Введение

Материалы на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ являются перспективными для применения в различных областях науки и техники. В первую очередь это связано с открытием нелинейно-оптических свойств BaB_2O_4 в монокристаллах низкотемпературной модификации бората бария, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, которые обладают большим эффективным коэффициентом генерации второй гармоники, широкой областью прозрачности, отличными механическими свойствами и низкой гигроскопичностью.

Основным методом выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является процесс кристаллизации из высокотемпературного расплава. Введение в систему оксида натрия приводит к снижению температуры плавления.

На рисунке показана часть фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, на которой отмечена область концентрации спонтанной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и нанесены изотермы для температур 800, 850 и 900 °С. Эта область имеет общую границу с областями кристаллизации $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{BaNa}_2\text{B}_2\text{O}_5$, NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и BaB_4O_7 . Области концентрации и температуры кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ имеют наименьшую ширину в случае растворителей BaO (луч 5) и B_2O_3 (луч 10). Области кристаллизации достигают значительной ширины при использовании растворителей, имеющих состав в диапазоне от 0,75 $\text{Na}_2\text{O}:0,25 \text{BaO}$ до 0,6 $\text{Na}_2\text{O}:0,4 \text{B}_2\text{O}_3$ [1].

Целью настоящей работы являлся синтез образцов, уточнение области стеклообразования и исследования физико-химических и термодинамических свойств в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$.



Область первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 в тройной системе Na_2O - BaO - B_2O_3 [1]

Целью настоящей работы являлся синтез образцов, уточнение области стеклообразования и исследования физико-химических и термодинамических свойств в системе Na_2O - BaO - B_2O_3 .

Результаты

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 марки «чда», Na_2CO_3 марки «чда» и H_3BO_3 марки «чда». Синтез образцов проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1000–1200 °С, длительность варки составляла 2 ч. Отжиг стекол проводился при температурах ниже на 20–50 °С температуры стеклования в течение 3 ч. В рамках данной работы методом плавки шихты было синтезировано 38 образцов, представленных в табл. 1.

В ходе синтеза образцов в исследуемой системе были получены, как прозрачные стекла для секущей 66,7, 80,0 и 85,0 мол. % B_2O_3 , так и закристаллизованные стекла для секущей 50,0 мол. % B_2O_3 что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

После закалки из расплава в разрезе 50,0 мол. % B_2O_3 образцы закристаллизовались практически полностью, в разрезе 60,0 мол. % B_2O_3 частично кристаллизуются только концевые члены ряда, а разрезы 66,7, 80,0 и 85,0 мол. % B_2O_3 содержат только стекла. В области с высоким содержанием оксида бора преобладает тенденция к стеклообразованию, исключение составляет только разрез 75,0 мол. % B_2O_3 , где кристаллизуются стекла, близкие по составу к тройному соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов представлены в табл. 1.

Физико-химические исследования, связанные с определением значений плотности, микротвердости, а также с показателем преломления, проводились только на стеклообразных образцах. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Точность определения значений составляла $\pm 0,001$ г/см³.

Полученные значения плотности лежат в интервале 2,138–3,484 г/см³, молярного объема 27,836–33,092 см³/моль в зависимости от состава образцов. Данные результаты свидетельствуют о том, что зависимость значений плотности и молярного объема стекол с постоянным содержанием оксида бора от содержания оксида натрия носит линейный характер. При повышении содержания Na_2O в образцах, лежащих на секущих с постоянным содержанием B_2O_3 в данной системе, значения плотности образцов уменьшаются. Значения плотности также зависят от концентрации B_2O_3 и BaO .

Для определения микротвердости исследуемых стекол использовали метод измерения твердости по Виккерсу (H_V). Результаты измерения микротвердости образцов лежат в интервале 333–652 кг/мм² в зависимости от их состава. Для них характерна такая же корреляция значений с соотношением компонентов стекла, как и для значений плотности. Зависимость значений микротвердости стекол с постоянным содержанием оксида бора от содержания оксида натрия носит линейный характер.

Таблица 1

Химический и фазовый составы синтезированных образцов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

№ образца	Химический состав по синтезу, мол. %			Фазовый состав
	Na_2O	BaO	B_2O_3	
1	1,5	31,8	66,7	Стекло
2	3,0	30,3	66,7	Стекло
3	6,0	27,3	66,7	Стекло
4	11,1	22,2	66,7	Стекло
5	13,9	19,4	66,7	Стекло
6	16,7	16,7	66,7	Стекло
7	22,2	11,1	66,7	Стекло
8	25,0	8,3	66,7	Стекло
9	27,8	5,6	66,7	Стекло
10	31,8	1,5	66,7	Стекло
11	50,0	0	50,0	NaBO_2
12	10,0	40,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
13	12,5	12,5	75,0	Стекло
14	20,0	30,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
15	25,0	25,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
16	30,0	20,0	50,0	$\text{NaBO}_2 + \beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
17	40,0	10,0	50,0	$\text{NaBO}_2 + \beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
18	5,0	15,0	80,0	Стекло
19	10,0	10,0	80,0	Стекло
20	15,0	5,0	80,0	Стекло
21	3,3	36,7	60,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{стекло}$
22	6,7	33,3	60,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{стекло}$
23	10,0	30,0	60,0	Стекло
24	15,0	25,0	60,0	Стекло
25	25,0	15,0	60,0	Стекло
26	30,0	10,0	60,0	Стекло
27	35,0	5,0	60,0	$\text{NaBO}_2 + \text{стекло}$
28	8,33	24,97	66,7	Стекло
29	2,5	17,5	80,0	Стекло
30	20,0	20,0	60,0	Стекло
31	5,0	20,0	75,0	Стекло + $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$
32	10,0	15,0	75,0	$\text{NaBaB}_9\text{O}_{15} + \text{стекло}$
33	15,0	10,0	75,0	Стекло
34	20,0	5,0	75,0	Стекло
35	5,0	10,0	85,0	Стекло
36	7,5	7,5	85,0	Стекло
37	10,0	5,0	85,0	Стекло
38	12,5	2,5	85,0	Стекло

Измерение показателя преломления проводилось на рефрактометре ИРФ-454 БМ. Зависимость показателя преломления исследуемых стекол, лежащих на секущих с постоянным содержанием оксида бора, от содержания оксида натрия подчиняется линейному закону и варьируется от 1,503 до 1,618 в зависимости от состава образцов. При повышении содержания оксида натрия в образцах, лежащих на секущих с постоянным содержанием B_2O_3 , значения их показателя преломления уменьшаются. Аналогично влияет на показатель преломления и содержание оксида бора. Увеличение содержания оксида бария увеличивает показатель преломления исследованных стекол.

Для определения температур ликвидуса образцов с содержанием 66,7 мол. % B_2O_3 использовали высокотемпературный микроскоп, позволяющий проводить визуальный политермический анализ оксидных систем вплоть до температуры 2300 °С [2]. Погрешность измерения температуры не превышала ± 20 °С. Полученные результаты представлены в табл. 2. Показано, что увеличение содержания оксида натрия в образцах, содержащих 66,7 мол. % B_2O_3 , приводит к уменьшению температуры ликвидуса.

Таблица 2

Значения температуры ликвидуса в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. %	Температура ликвидуса, $\pm 20^\circ\text{C}$
1,5 Na_2O ·31,83 BaO ·66,7 B_2O_3	923
3 Na_2O ·30,33 BaO ·66,7 B_2O_3	948
6 Na_2O ·27,3 BaO ·66,7 B_2O_3	916
8,33 Na_2O ·25 BaO ·66,7 B_2O_3	908
11,1 Na_2O ·22,2 BaO ·66,7 B_2O_3	898
13,9 Na_2O ·19,4 BaO ·66,7 B_2O_3	885
16,7 Na_2O ·16,7 BaO ·66,7 B_2O_3	879
22,2 Na_2O ·11,1 BaO ·66,7 B_2O_3	897
25 Na_2O ·8,33 BaO ·66,7 B_2O_3	875
27,78 Na_2O ·5,55 BaO ·66,7 B_2O_3	840
31,83 Na_2O ·1,5 BaO ·66,7 B_2O_3	831

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ проводилось методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии [3] на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из молибдена. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, в качестве стандартов давления и активности попеременно помещали оксиды бора или борат натрия. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью $\pm 10\text{ K}$.

В масс-спектрах пара над системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 1290–1320 К были зафиксированы ионы Na^+ и NaVO_2^+ . При повышении температуры до 1330–1350 К в масс-спектрах пара появлялся ион B_2O_3^+ . В диапазоне температур 1600–1650 К в масс-спектрах пара были обнаружены ионы Ba^+ и BaVO_2^+ .

Анализ масс-спектров над исследуемой системой, зависимости интенсивностей ионных токов от времени и температуры, а также значения энергии появления ионов позволяют сделать вывод, что в диапазоне температур 1290–1320 К пар состоит из молекул NaVO_2 [4]. При повышении температуры до 1330–1350 К в паре над образцами 1–10, 13 и 18–38 дополнительно появляется B_2O_3 . Ионы Ba^+ и BaVO_2^+ 1600–1750 К являются продуктами диссоциативной ионизации молекулы BaB_2O_4 [5].

Качественный состав пара свидетельствует о том, что в результате взаимодействия оксидов в конденсированной фазе образуются бораты натрия и бария. Использование NaVO_2 и B_2O_3 в качестве стандартов позволило определить значения активности NaVO_2 и B_2O_3 при температуре 1330 К методом дифференциальной масс-спектрометрии. Для гомогенных стекол активность BaB_2O_4 вычислялась по уравнению Гиббса — Дюгема. Установлено, что изученная система характеризуется полным избирательным испарением NaVO_2 в температурном интервале 1290–1350 К. Определенные величины активностей и коэффициентов активности компонентов расплава, величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса свидетельствуют о значительных отклонениях системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ от идеального поведения. Подтвержден тот факт, что при нагревании образцов изученной системы, соответствующих секущей 50,0 мол. % B_2O_3 , после полного удаления бората натрия в конденсированной фазе остается $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Список источников

1. Nikolov V., Peshev P. On the growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) single crystals from high-temperature solutions: I. Study of solvents of the $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system // J. Solid State Chem. 1992. V. 96, No. 1. P. 48–52.
2. Торопов Н. А., Келер Э. К., Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
3. Sidorov L. N., Lopatin S. I. High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95–102.
4. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G. Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 17. 1988. 861 p.

5. Lopatin S. I., Semenov G. A., Shugurov S. M. Thermochemical study of salts of oxygen-containing acids in the gas phase: VI. Barium metaborates // *Rus. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71, No. 1. P. 61–66.

References

1. Nikolov V., Peshev P. On the growth of β -BaB₂O₄ (BBO) single crystals from high-temperature solutions: I. Study of solvents of the BaO-Na₂O-B₂O₃ system. *J. Solid State Chem.*, 1992, vol. 96, no. 1, pp. 48–52.
2. Toropov N. A., Keler E. K., Leonov A. I., Rumyantsev P. F. *Vysokotemperaturnyj mikroskop* [High temperature microscope]. *Vestnik AN SSSR* [Herald of AS USSR], 1962, no. 3, pp. 46–48. (In Russ.).
3. Sidorov L. N., Lopatin S. I. High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition), 2017, pp. 95–102.
4. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G. Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1988, 861 p.
5. Lopatin S. I., Semenov G. A., Shugurov S. M. Thermochemical study of salts of oxygen-containing acids in the gas phase: VI. Barium metaborates. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 1, pp. 61–66.

Информация об авторах

Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. И. Лопатин — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. М. Шугуров — доктор химических наук, исполняющий обязанности старшего научного сотрудника;
И. Г. Полякова — старший научный сотрудник;
С. И. Свиридов — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. I. Lopatin — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;
Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. M. Shugurov — Dr. Sc. (Chemistry), Acting Senior Researcher;
I. G. Polyakova — Senior Researcher;
S. I. Sviridov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ И ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Алена Владимировна Ульянова¹, Марина Олеговна Сенина²

^{1, 2}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹ulianovaav@mail.ru

²snnmarina@rambler.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования влияния концентрации спекающей добавки, оксида галлия, на температуру и процесс фазообразования. Показана микроструктура $MgAl_2O_4$ со спекающей добавкой. Установлено понижение температуры образования твердых растворов в системе алюмомагниево-галлиевая шпинель — оксид галлия с увеличением концентрации добавки. Определены параметры кристаллической решетки для каждого из изученных составов.

Ключевые слова:

оксид галлия, алюмомагниево-галлиевая шпинель, твердые растворы, фазообразование

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, номер проекта 2022-065.

Для цитирования:

Ульянова А. В., Сенина М. О. Исследование влияния концентрации спекающей добавки на температуру и процесс фазообразования в алюмомагниево-галлиевых шпинелях // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 119–124. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

Original article

STUDY OF THE EFFECT OF SINTERING ADDITIVE CONCENTRATION ON TEMPERATURE AND PHASE FORMATION PROCESS IN ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL

Alena V. Ulyanova¹, Marina O. Senina²

^{1, 2}D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹ulianovaav@mail.ru

²snnmarina@rambler.ru

Abstract

This paper presents the results of studying the influence of the concentration of the sintering additive, gallium oxide, on the temperature and the process of phase formation. The microstructure of $MgAl_2O_4$ with a sintering additive is shown. A decrease in the temperature of formation of solid solutions in the system of magnesium aluminate spinel — gallium oxide with an increase in the concentration of the additive has been established. The crystal lattice parameters were determined for each of the studied compositions.

Keywords:

gallium oxide, magnesium aluminate spinel, solid solution, phase formation

Acknowledgments:

the work was supported by the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, project number 2022-065.

For citation:

Ulyanova A. V., Senina M. O. Study of the effect of sintering additive concentration on temperature and phase formation process in aluminum-magnesium spinel // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 119–124. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

Введение

По литературным данным, спекание алюмомагниево-галлиевых шпинелей осуществляется при довольно высоких температурах до 1900 °С, но достичь светопропускания в материале довольно сложно, так как происходит интенсификация скорости роста зерен на конечной стадии спекания при высоких температурах, что влечет за собой появление закрытой пористости [1–3]. Однако можно избежать появления пористости путем снижения температуры спекания, чего можно добиться вводом спекающих добавок.

Эффективными модифицирующими добавками считаются те, которые образуют твердый раствор с основным соединением. Такими добавками могут быть оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), но они имеют существенный недостаток — значительная себестоимость. Поэтому современные разработки направлены на подбор более доступных аналогов, не уступающих по свойствам оксидам РЗЭ [4–6].

В качестве доступной спекающей добавки для создания светопропускающего высокоплотного керамического материала можно предложить оксид галлия, который образует со шпинелью кубический твердый раствор, при этом способствует появлению вакансий в кристаллической решетке, что помогает удалить пористость до начала активного роста кристаллов и позволяет получить в результате высокоплотное прозрачное изделие. Алюмомагниева шпинель содержит катионы различных радиусов, поэтому могут возникнуть два типа дефектов: внедрения (по магнию) и замещения (по алюминию) [1, 7].

Оксид галлия, используемый в качестве добавки, имеет ряд недостатков, таких как неустойчивость при низких температурах и тщательный подбор режима обжига как в вакууме, так и в воздушной атмосфере. Но, несмотря на это, он все же остается перспективным.

Целью работы является изучение влияния концентрации спекающей добавки в интервале от 1 до 3 мол. % на температуру образования твердых растворов в системе $MgAl_2O_4 - Ga_2O_3$.

Материалы и методы

Для получения исходного порошка алюмомагниева шпинели использовали простой и производительный метод — термический синтез порошка прекурсора [8]: смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния, которые брали в стехиометрическом соотношении в пересчете на оксиды. Данный метод не требует специального оборудования. Гидроксид алюминия, в свою очередь, был получен методом осаждения в 25-процентный раствор аммиака.

Для определения температуры и режима термообработки прекурсора для синтеза алюмомагниева шпинели использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Эту же методику применяли при определении температур фазообразования в системе $MgAl_2O_4 - Ga_2O_3$. Данные подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА).

Для улучшения интенсификации спекания материала вводили добавку оксида галлия в виде $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ в количестве 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мол. % в пересчете на оксид. Форму частиц и размер зерен определяли при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты

По данным ДСК, для синтеза алюмомагниева шпинели требуется термообработка материала при температуре 1200 °С. Образование необходимой фазы подтверждают данные РФА (рис. 1).

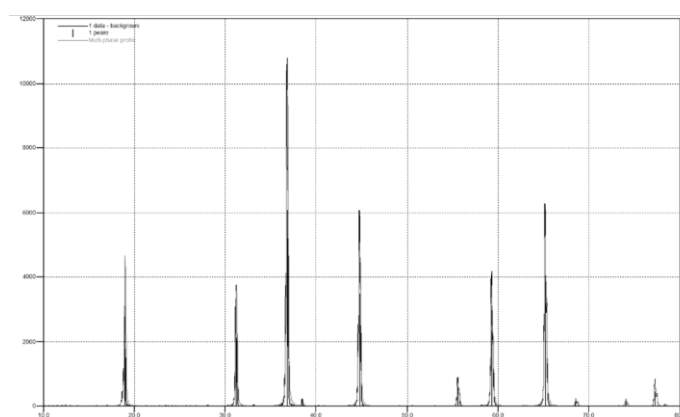


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированной при 1200 °С алюмомагниева шпинели

В полученный порошок алюмомагниева шпинели вводили водную соль нитрата галлия, из которой при термообработке образуется оксид галлия. Для определения температуры формирования твердых растворов исследовали данные ДСК (рис. 2). Ранее в работе [9] при использовании добавок концентрацией

от 3,0 до 15,0 мол. % было определено, что с увеличением концентрации добавки температура образования твердых растворов снижается. В данном исследовании сохраняется эта же тенденция. Для составов, содержащих 1,0 и 1,5 мол. % оксида галлия, температура термообработки будет составлять 1170 °С, а для составов с 2,0 и 2,5 мол. % — 1160 °С, тогда как при введении 3,0 мол. % добавки температура снижется до 1100 °С (см. рис. 2).

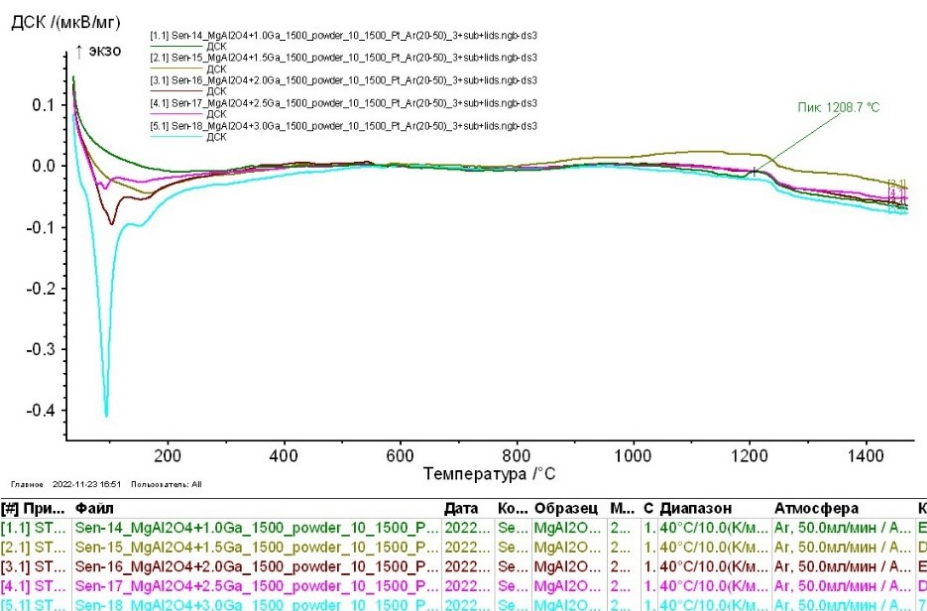


Рис. 2. ДСК составов с концентрацией 1; 1,5; 2; 2,5; 3 мол. %

Для получения более полной картины фазообразования в исследуемой системе использовали данные рентгенофазового анализа (рис. 3). На рентгенограмме не видно образования других фаз, кроме алюмомагниевого шпинели, что может говорить о том, что спекающая добавка полностью растворилась в структуре основного соединения. Для каждого состава были рассчитаны параметры кристаллической решетки по формуле:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

расчетные данные представлены в таблице. Параметры кристаллической решетки после введения добавки выше, чем у чистой шпинели, что может указывать на образование твердого раствора как замещения (по алюминию), так и внедрения. При увеличении концентрации оксида галлия значение a постепенно увеличивается: вероятно, в системе алюмомагниевого шпинели — оксид галлия присутствуют оба типа твердых растворов. При 2,5 мол. % добавки наблюдается снижение параметра кристаллической решетки, что может указывать на образование твердого раствора замещения (по магнию) или это ошибка прибора. В диапазоне концентраций 9–15 мол. % оксид галлия выделяется в виде отдельной фазы, что, вероятно, повлияло на увеличение параметра кристаллической решетки.

По фотографии микроструктуры алюмомагниевого шпинели с содержанием спекающей добавки 1,5 мол. % (рис. 4) можно сказать, что в объеме порошка находятся частицы с размерным диапазоном 0,2–3 мкм, формы огранения можно отнести к кубической сингонии. Также нужно заметить, что в объеме находятся довольно большие агломераты, что при спекании может помешать образованию высокоплотного прозрачного материала ввиду образования пор.

Выводы

Исследовано влияние концентрации спекающей добавки на температуру и процесс фазообразования в системе $MgAl_2O_4 - Ga_2O_3$. Установлено, что добавка понижает температуру образования твердых растворов. В диапазоне от 1 до 3 мол. % оксид галлия не образует дополнительные фазы, он полностью растворяется в подрешетках шпинели.

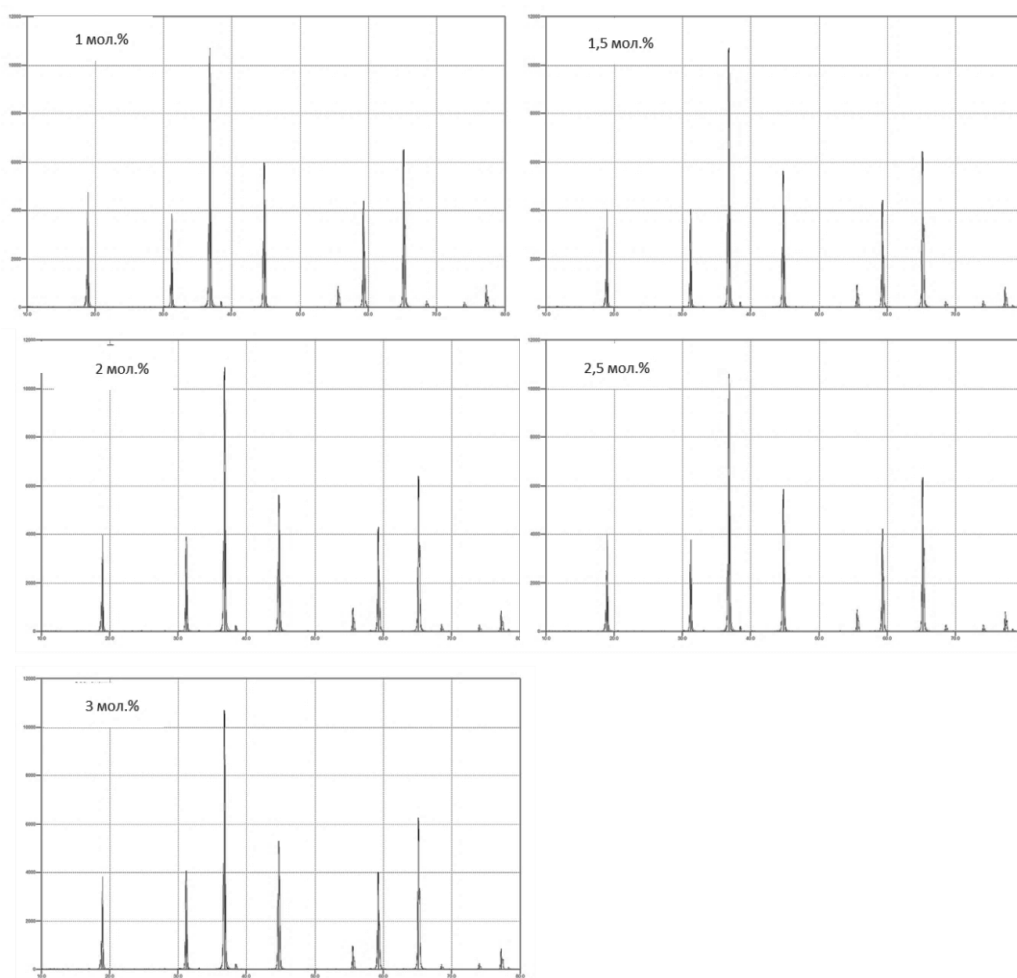


Рис. 3. Рентгенограмма алюмомагниевого шпинели с оксидом галлия разной концентрации

Параметры кристаллической решетки

Количество добавки, мол. %	Параметр кристаллической решетки a , Å
Без добавки	8,0883
1,0	8,0883
1,5	8,0885
2,0	8,0889
2,5	8,0872
3,0	8,0902

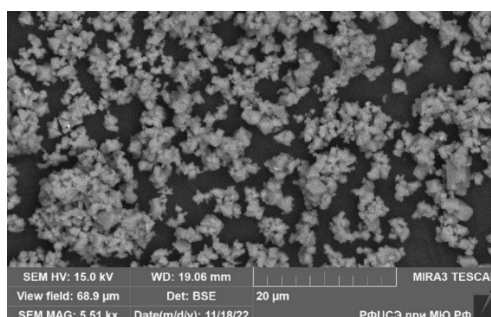


Рис. 4. Фотография микроструктуры алюмомагниевого шпинели с содержанием оксида галлия 1,5 мол. %

Список источников

1. Rubat du Merac M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spine // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. V. 96, No. 11. P. 3341–3365.
2. Лукин Е. С., Попова Н. А., Глазачев В. С., Павлюкова Л. Т., Куликов Н. А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. №3. С. 24–36.
3. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учеб. пособие. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. С. 36.
4. Левит Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Metallurgiya, 1979. С. 472.
5. Бакунов В. С., Беляков А. В., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. С. 583.
6. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1997. № 7. С. 4–10.
7. Katz J., Roy R. Exsolution of β - Ga_2O_3 crystalline solutions in the system $MgAl_2O_4$ - Ga_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. V. 48, No. 9. P. 450–452.
8. Морозова Л. В. Влияние механохимического активирования на дисперсность порошка алюмомagneзиевой шпинели и получение плотной нанокерамики // *Физика и химия стекла*. 2018. № 6. С. 74–82.
9. Ульянова А. В., Сенина М. О. Получение высокоплотной керамики на основе $MgAl_2O_4$ с введением спекающей добавки оксида галлия // *Материалы VII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов (Уфа, 13–14 апреля 2022 г.)*. С. 223–228.

References

1. Rubat du Merac M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spine. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, vol. 96, no. 11, pp. 3341–3365.
2. Lukin E. S., Popova N. A., Glazachev V. S., Pavlyukova L.T., Kulikov N. Tekhnologiya, svojstva i primeneniye opticheski prozrachnoj oksidnoj keramiki: perspektivy razvitiya [The Technology, properties and application of optically transparent oxide ceramics: Prospects of development]. *Konstrukcii iz kompozitsionnykh materialov* [Designs made of composite materials], 2015, no. 3, pp. 24–36. (In Russ.).
3. Lukin E. S. *Teoreticheskie osnovy polucheniya i tekhnologiya opticheski prozrachnoj keramiki* [Theoretical bases for obtaining and technology of optically transparent ceramics]. Moscow, Inst. im. D. I. Mendeleeva, 1982, p. 36. (In Russ.).
4. Levit B. E., Tret'yakov Yu. D., Letyuk L. M. *Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya, svojstva i primeneniye ferritov* [Physicochemical Fundamentals of Production, Properties, and Application of Ferrites]. Moscow, Metallurgiya, 1979, p. 472. (In Russ.).
5. Bakunov V. S., Belyakov A. V., Lukin E. S. et al. *Oksidnaya keramika: spekanie i polzuchest': Uchebnoe posobie* [Oxide Ceramics: Sintering and Creep]. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2007, p. 583. (In Russ.).
6. Lukin E. S. *Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoj. Ch. VI. Poluchenie opticheski prozrachnykh oksidnykh keramicheskikh materialov* [Modern high-density oxide ceramics with adjustable microstructure. Part VI. Obtaining optically transparent oxide ceramic materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1997, no. 7, pp. 4–10. (In Russ.).
7. Katz J., Roy R. Exsolution of β - Ga_2O_3 crystalline solutions in the system $MgAl_2O_4$ - Ga_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, vol. 4, no. 9, pp. 450–452.
8. Morozova L. V. Vliyanie mekhanohimicheskogo aktivirovaniya na dispersnost' poroshka alyumomagnezиеvoj shpinelii i poluchenie plotnoj nanokeramiki [Influence of mechanochemical activation on the fineness of aluminum-magnesium spinel powder and the production of dense nanoceramics]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2018, no. 6, pp. 74–82. (In Russ.).
9. Ulyanova A. V., Senina M. O. Poluchenie vysokoplotnoj keramiki na osnove $MgAl_2O_4$ s vvedeniem spekayushchej dobavki oksida galliya [Obtaining high-density ceramics based on $MgAl_2O_4$ with the introduction of a sintering additive of gallium oxide]. *Materialy VII Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy molodezhnoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Sovremennye tekhnologii kompozitsionnykh materialov" (Ufa, 13–14 aprelya 2022 g.)* [Proceedings of the VII All-Russian scientific and practical youth conference with international participation "Modern technologies of composite materials" (Ufa, April 13–14, 2022)], pp. 223–228. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Ульянова — аспирант;

М.О. Сенина — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

A. V. Ulyanova — Graduate Student;

M. O. Senina — PhD (Technology), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 541.12.012
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ И ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Павел Павлович Федоров

*Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия,
ppfedorov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2918-3926>*

Аннотация

Рассмотрены вопросы изучения низкотемпературного фазообразования в системах, являющихся основами получения функциональных материалов. Использование солевых флюсов (нитратов и сульфатов щелочных металлов) является эффективным методом ускорения достижения равновесия во фторидных и оксидных системах. Экстраполяция фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры с учетом требований третьего закона термодинамики является мощным методом получения соответствующей информации. Представлены сводные фазовые диаграммы систем ZrO_2 - Sc_2O_3 и альбит — анортит.

Ключевые слова:

фазовые диаграммы, низкотемпературные равновесия, третий закон термодинамики, полевые шпаты, диоксид циркония

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>.

Для цитирования:

Федоров П. П. Низкотемпературные фазовые равновесия в бинарных системах и получение функциональных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 125–128. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

Original article

LOW-TEMPERATURE PHASE EQUILIBRIA IN BINARY SYSTEMS AND PREPARATION OF FUNCTIONAL MATERIALS

Pavel P. Fedorov

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
ppfedorov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2918-3926>*

Abstract

The problems of studying low-temperature phase formation in systems, which are the basis for obtaining functional materials, are selected. The use of salt fluxes (alkali metal nitrates and sulfates) is an effective method of accelerating the achievement of equilibrium in fluoride and oxide systems. Extrapolation of phase equilibria to absolute zero temperature, taking into account the requirements of the third law of thermodynamics, is a powerful method for obtaining relevant information. Summary phase diagrams of the ZrO_2 - Sc_2O_3 and albite — anorthite systems are proposed.

Keywords:

phase diagrams, low-temperature equilibria, the third law of thermodynamics, feldspar, zirconia

Acknowledgments:

the study was supported by Russian Science Foundation grant № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>.

For citation:

Fedorov P. P. Low-temperature phase equilibria in binary systems and preparation functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 125–128. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

Основным принципом многочисленных технологических процессов (в частности, металлургических) является приведение системы в состояние равновесия при какой-то температуре, получение нужного материала с функциональными свойствами, а затем вывод ее из состояния равновесия (охлаждение) с последующим использованием материала, находящегося в неравновесных условиях (бронза, сталь и т. п.). Аналогичная методология используется во многих случаях и при выращивании монокристаллов из расплава. Примером являются фианиты — твердые растворы на основе высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов.

Относительная (технологическая) устойчивость материалов, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии, может быть очень различной. Среди кристаллических материалов наиболее ярким примером является алмаз, который, несмотря на термодинамическую неустойчивость при нормальных условиях, с успехом используется в промышленности и в качестве ювелирного камня.

Для того чтобы успешно прогнозировать поведение материала в условиях эксплуатации, желательно знать соответствующую фазовую диаграмму. При экспериментальном исследовании низкотемпературных фазовых равновесий встречаются значительные технические трудности, переходящие в принципиальные, поскольку время достижения равновесия при понижении температуры возрастает экспоненциально и быстро превосходит лабораторные возможности [1–3].

Одной из возможностей ускорить достижение равновесия при низких температурах является использование флюсов в реакциях синтеза. Солевые флюсы показали свою эффективность при исследовании фазообразования во фторидных и оксидных системах [4].

В частности, с использованием нитрата лития в качестве растворителя и LiF в качестве фторирующего агента было показано, что кристалл LiGdF_4 , инконгруэнтно плавящийся при 750 ± 5 , имеет нижнюю границу температурной устойчивости при 425 ± 15 °С, что не мешает его использованию в качестве магнитно-оптического материала [5]. Сульфаты лития и натрия эффективны при исследовании фазообразования систем с участием оксида циркония.

Вторым мощным способом получения информации о низкотемпературных фазовых равновесиях является использование третьего закона термодинамики для экстраполяции достоверных экспериментальных данных до абсолютного нуля температуры. В квазиравновесных процессах все фазы переменного состава должны распасться на компоненты или соединения постоянного состава. Возможности метода проиллюстрированы в работах [6, 7].

На рисунках 1 и 2 представлены сводные фазовые диаграммы систем $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (твёрдый электролит с высокой анионной проводимостью) и альбит — анортит. В системе плагиоклазов широко представлены фазовые переходы второго рода и трикритические точки. Прогнозируется существование полностью упорядоченного лабрадора состава 1 : 1 ($\text{NaCaAl}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}$).

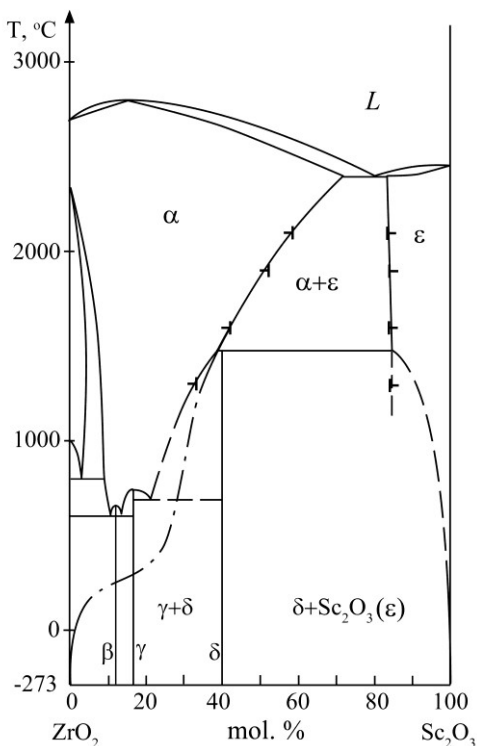


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ по данным [8–11]

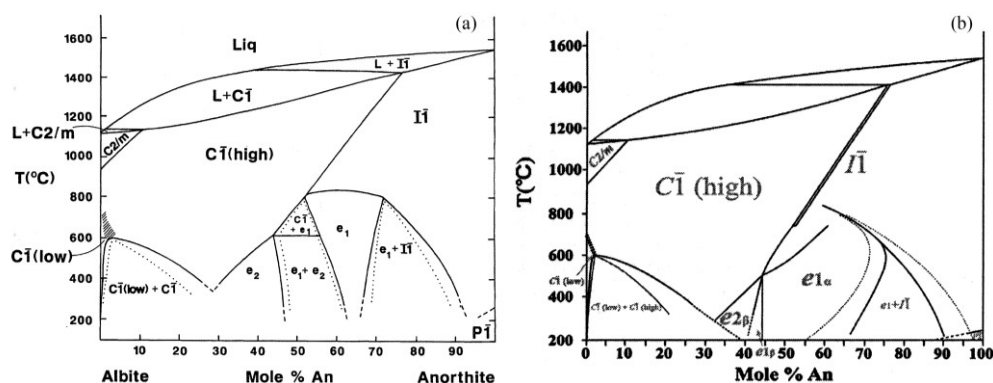


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы альбит — анортит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:
 а — по [12]; б — по [13]

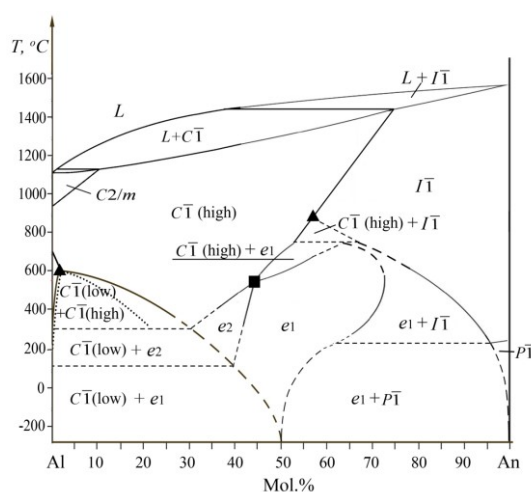


Рис. 3. Предлагаемый вариант фазовой диаграммы системы альбит — анортит

Список источников

1. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 11. С. 1825–1844.
2. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 2021. V. 104 (6). P. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
3. Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 4. С. 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
4. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
5. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Korableva S. L., Chernova E. V. Thermal stability of LiRF_4 (R = Gd, Tb) compounds // Cryst. Res. Techn. 2023. В печати.
6. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au-Cu // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 6. С. 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
7. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель — платина // Ж. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
8. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 430–438.
9. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // Неорг. матер. 1987. Т. 23. С. 1320–1324.
10. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // Неорг. Матер. 1987. Т. 23. С. 1325–1329.

11. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yashimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. 6493. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
12. Parson I. Feldspars defined and described: a pair of posters publishing by the Mineralogical Society. Sources and supporting information // *Mineral Mag.* 2010. V. 74. P. 529.
13. Jin H., Xu H., Wang X., Jacoba R., Morgan D. The incommensurately modulated structures of low-temperature labradorite feldspars: a single-crystal X-ray and neutron diffraction study // *Acta Cryst.* 2020. B. 76. P. 93–107.

References

1. Fedorov P. P. Third law of thermodynamics as applied to phase diagrams. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55 (11), pp. 1722–1739. <https://doi.org/10.1134/S0036023610110100>
2. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 104 (6), pp. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
3. Fedorov P. P., Chernova E. V. Usloviya tverdogaznogo sinteza tverdyh rastvorov v sistemah iz dioksidov cirkoniya i gafniya s oksidami redkozemel'nyh elementov [The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in Zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed Matter and Interphases], 2022, vol. 24 (4), pp. 537–544. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
4. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums. *J. Fluorine Chem.*, 2019, vol. 227, 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
5. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Korableva S. L., Chernova E. V. Thermal stability of LiRF_4 (R = Gd, Tb) compounds. *Cryst. Res. Technol.*, 2023. In press.
6. Fedorov P. P., Volkov S. N. Au-Cu Phase Diagram. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 6, pp. 772–775. <https://doi.org/10.1134/S0036023616060061>
7. Fedorov P. P., Popov A. A., Shubin Yu. V., Chernova E. V. Phase diagram of the nickel-platinum system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, no. 12, pp. 2018–2022. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
8. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.*, 1970, vol. 2, pp. 430–438.
9. Shevchenko A. V., Majster I. M., Lopato L. M. Vzaimodejstvie v sistemah $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ i $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ pri vysokih temperaturah [Interaction in systems $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ at high temperatures]. *Neorg. Mater.* [Inorg. Mater.], 1987, vol. 23, pp. 1320–1324. (In Russ.).
10. Zyryn A. V., Red'ko V. P., Lopato L. M., Shevchenko A. V., Majster I. M., Zajtseva Z. A. Uporyadochennyye fazy v sistemah $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ i $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [Ordered phases in the systems $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$]. *Neorg. Mater.* [Inorg. Mater.], 1987, vol. 23, pp. 1325–1329. (In Russ.).
11. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yashimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, no. 6493. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
12. Parson I. Feldspars defined and described: a pair of posters publishing by the Mineralogical Society. Sources and supporting information. *Mineral Mag.*, 2010, vol. 74, p. 529.
13. Jin H., Xu H., Wang X., Jacoba R., Morgan D. The incommensurately modulated structures of low-temperature labradorite feldspars: a single-crystal X-ray and neutron diffraction study. *Acta Cryst.*, 2020, B. 76, pp. 93–107.

Информация об авторе

П. П. Федоров — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник.

Information about the author

P. P. Fedorov — Dr. Sc. (Chemistry), Prof., Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 54.05 + 544.6
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

КАТОД АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

**Андрей Сергеевич Шарлаев¹, Ольга Яковлевна Березина², Денис Николаевич Ларионов³,
Николай Александрович Праслов⁴**

^{1, 2, 3, 4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹sharlaev-andrew@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9012-5306>

²berezina@petsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Аннотация

Синтезированы нанонити пентаоксида вадания (чистые и легированные никелем) методом электроспиннинга. Чистые нанонити пентаоксида вадания обладают высокой начальной удельной емкостью (330 мАч·г⁻¹ при плотности тока 0,058 А/г), однако недостаточной стабильностью. Легирование никелем (5 % ат.) привело к уменьшению диаметра на 25 % и улучшению электрохимических характеристик: изначальной емкости в 1,4 раза и стабильности в 1,8 раза.

Ключевые слова:

нанонити, электроспиннинг, пентаоксид вадания, катод, литий-ионный аккумулятор

Для цитирования:

Катод аккумулятора на основе пентаоксида вадания / А. С. Шарлаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 129–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

Original article

BATTERY CATHODE BASED ON VANADIUM PENTOXIDE

Andrey S. Sharlaev¹, Olga Ya. Berezina², Denis N. Larionov³, Nikolay A. Praslov⁴

^{1, 2, 3, 4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹sharlaev-andrew@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9012-5306>

²berezina@petsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Abstract

Vanadium pentoxide nanofibers (pure and doped by nickel) were synthesized by electrospinning. Pure vanadium pentoxide nanofibers have high specific capacity (330 mAh·g⁻¹ at current density 0,058 A/g), but insufficiently high stability. Nickel doping (5 % at.) led to diameter decrease by 25 % and electrochemical properties improvement: initial specific capacity increased by 40 percent and stability by 80 percent.

Keywords:

nanofibers, electrospinning, vanadium pentoxide, cathode, lithium-ion battery

For citation:

Battery cathode based on vanadium pentoxide / A. S. Sharlaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 129–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

Введение

В современном мире широко распространены устройства, работающие на аккумуляторных батареях (сотовые телефоны, ноутбуки, фотоаппараты, электромобили и др.). В связи с увеличением мощности мобильных устройств, а также их функционала, растет и их энергопотребление. Разработка новых видов аккумуляторных батарей позволит удовлетворить растущий энергетический спрос. Параметры литий-ионного аккумулятора во многом определяются используемыми электродными материалами.

Пентаоксид вадания является одним из перспективных катодных материалов литий-ионного аккумулятора. Он обладает большой теоретической емкостью 294 мАч·г⁻¹, что выше, чем у используемых в настоящее время материалов. Использование пентаоксида вадания в виде одномерной наноструктуры (нанонити) позволит увеличить электрохимическую активность материала и увеличить его циклическую стабильность.

Результаты

Нанонити пентаоксида вадания были получены методом электроспиннинга [1–3]. В основе лежит методика приготовления ксерогеля оксида вадания путем растворения порошка V₂O₅ в растворе H₂O₂, описанная в работе [4].

Полученный раствор помещался в установку для электроспиннинга, состоящую из шприцевого насоса (NewEra Syringe Pump NE-300), источника высокого напряжения (ИНВР-30/5). Под действием высокого напряжения нити вытягивались из шприца и осаждались на алюминиевый коллектор. Скорость выдавливания раствора составляла 0,28 мл/ч, напряжение между иглой и коллектором — 17 кВ при расстоянии около 13–14 см.

Синтезированные нанонити отжигались в программируемой вакуумной печи (OTF-1200X) в воздушной среде при температуре 500 °С в течение одного часа. Отжиг необходим для удаления воды и полимера (PVP), используемого в процессе синтеза, а также кристаллизации нанонитей.

Рентгенофазовый анализ (XRD), проведенный на дифрактометре Kristalloflex Siemens 5000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (длина волны 1,5418 Å) (рис. 1), показал, что получены нанонити стехиометричного пентаоксида ванадия с орторомбической ячейкой (ICSD № 15984).

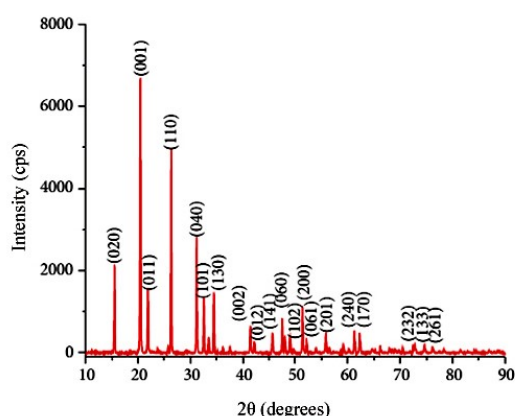


Рис. 1. Дифрактограмма нанонитей пентаоксида ванадия

Фотографии нанонитей (рис. 2) были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 40VP Carl Zeiss. На фотографиях видно, что материал имеет нитевидную структуру. Диаметр синтезированных нанонитей составил 240–270 нм.

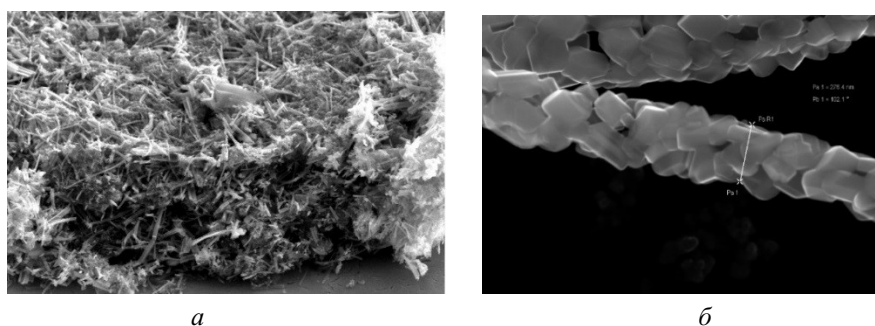


Рис. 2. SEM-фотографии нанонитей пентаоксида ванадия:
a — увеличение 2000x; *б* — увеличение 112000x

Материал рабочих электродов состоял из нанонитей пентаоксида ванадия, проводящей сажи и связующего вещества поливинилиденфторида (PVDF) в соотношении 60/30/10. Нанонити перетирались в ступке и смешивались с проводящей сажей. PVDF растворялся в *N*-метилпирролидоне, после чего добавлялся в смесь нанонитей пентаоксида ванадия и проводящей сажи. Полученная электродная масса наносилась ровным слоем на алюминиевую фольгу. После этого электроды сушили в вакуумной сушильной камере при температуре 120 °С в течение суток. Сушка необходима для удаления *N*-метилпирролидона.

Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата-гальваностата Autolab. Предварительные исследования проводились в открытой трехэлектродной ячейке (рабочий электрод —

электрод на основе нанонитей пентаоксида ванадия, противоэлектрод — платиновая пластина, электрод сравнения — серебряный электрод) в атмосфере воздуха. В качестве электролита использовался раствор перхлората лития в пропиленкарбонате.

На вольтамперограмме (рис. 3) наблюдается две основные пары пиков (катодные пики — -23 и -279 мВ, анодные — +353 и +617 мВ). На основании данных, представленных в литературных источниках, они соответствуют процессам обратимой интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития с последовательным формированием структур $\text{Li}_{10,5}\text{V}_2\text{O}_5$ и LiV_2O_5 [5–7].

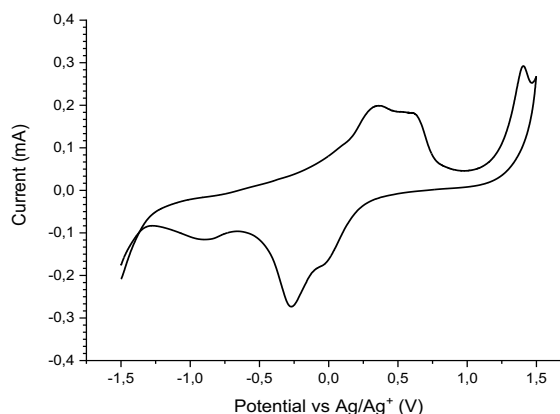


Рис. 3. Вольтамперограмма при скорости развертки 1 мВ/с в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха

Для исследования стабильности материала была собрана модель аккумулятора монетного типа. Модель собиралась в перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве анода использовался металлический литий. По результатам заряд-разрядного циклирования (рис. 4) видно, что материал обладает большой изначальной емкостью (порядка $330 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$), однако после 50 циклов емкость уменьшилась практически в два раза. Одним из методов улучшения электрохимических свойств является легирование ионами переходных металлов, которые имеют больший ионный радиус [8].

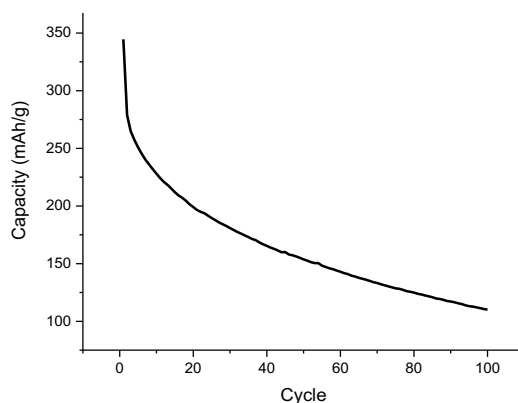


Рис. 4. Зависимость удельной емкости от порядкового номера цикла заряда-разряда

Нанонити пентаоксида ванадия, легированные ионами никеля, были получены методом электроспиннинга. Для получения легированных нитей в раствор прекурсора после образования геля добавлялся никель (II) азотнокислый 6-водный. После легирования диаметр нанонитей уменьшился примерно на 25 % (диаметр нитей составил 180–200 нм).

Рентгенограмма (рис. 5) нанонитей пентаоксида ванадия, легированных никелем, была получена на дифрактометре высокого разрешения Bruker-AXS D8 DISCOVER с излучением CuK_α в диапазоне углов от 0 до 80° . Рентгенофазовый анализ показал, что нанонити представляют собой стехиометричный пентаоксид ванадия с орторомбической ячейкой (ICDD № 07-077-2418). Легирование никелем не отразилось на рентгенограмме.

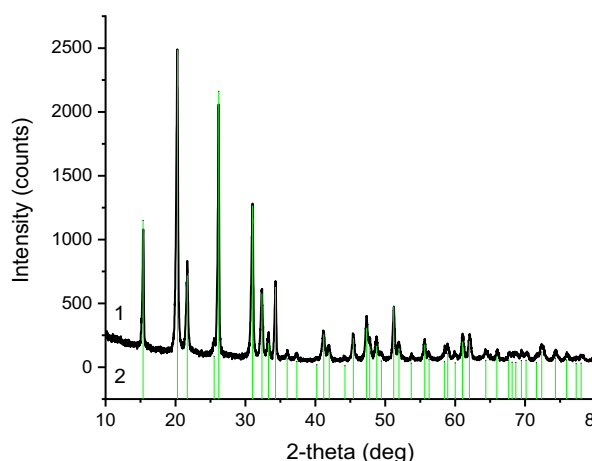


Рис. 5. Дифрактограмма нанонитей пентаоксида ванадия

Элементный анализ, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа HitachiSU1510, оборудованного EDS спектрометром, показал, что атомное соотношение между ванадием и никелем составило 1 : 18, то есть атомов никеля 5,27 %.

Электродный материал был приготовлен аналогично чистым нанонитям пентаоксида ванадия. На рис. 6 представлено предварительное сравнение стабильности чистых нанонитей пентаоксида ванадия и нанонитей, легированных никелем. Эксперимент проводился в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X. Плотность тока при циклическом заряде-разряде составляла 0,2 А/г. Легирование привело к увеличению изначальной емкости почти в 1,4 раза ($330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ против $235 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и стабильности в 1,8 раза (у легированных нанонитей после 100 циклов сохраняется 38 % начальной емкости против 21 % у чистых).

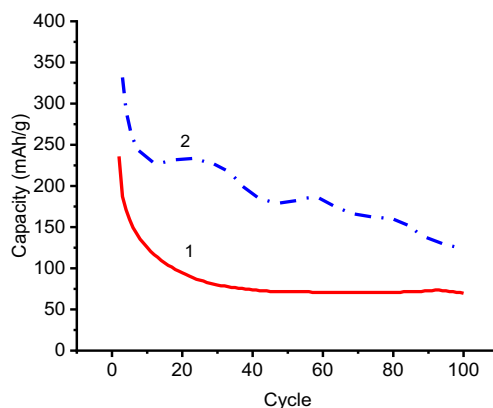


Рис. 6. Зависимость емкости от номера цикла:

1 — чистые нанонити пентаоксида ванадия; 2 — нанонити, легированные никелем

Выводы

Синтезированы чистые нанонити пентаоксида ванадия и нанонити пентаоксида ванадия, легированные никелем (5,27 % ат.). Диаметр чистых нанонитей составил 240–270 нм, легированных — 180–200 нм. Показано, что чистые нанонити пентаоксида ванадия обладают большой начальной удельной емкостью ($330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока 0,058 А/г), однако быстро ее теряют. Предложен метод улучшения электрохимических свойств — легирование никелем. Предварительные электрохимические исследования в трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха показали, что легирование 5 % ат. приводит к увеличению изначальной емкости почти в 1,4 раза и увеличению стабильности в 1,8 раза.

Список источников

1. Xue Y., Castracane J., Gadre A., Lee, J. H., Altemus, B. Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers // *Micro and Nanosystems*. 2009. V. 1 (2). P. 116.
2. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Pergament A. L., Stefanocih G. B., Velichko A. A., Zlomanov, V. P. Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method // *Thin Solid Films*. 2015. V. 574. P. 15.
3. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Markova N. P., Pergament, A. L. Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning // *Technical Physics*. 2015. V. 60 (9). P. 1361.
4. Захарова Г. С., Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2007. С. 48.
5. Cocciantelli J., Doumerc, J. P. Pouchard M., Broussely M., Labat J. Crystalchemistry of electrochemically inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ // *J. Power Sources*. 1991. V. 34. P. 103.
6. Wang S., Lu Z., Wang D., Li C., Chen C., Yin, Y. Porous monodisperse V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P. 6365.
7. Liu P., Wang B., Sun X., Gentle I., Zhao, X. S. A comparative study of V_2O_5 modified with multi-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 213. P. 557.
8. Wei Y. J., Ryu C. W., Kim K. B. Improvement in Electrochemical Performance of V_2O_5 by Cu doping // *Power Sources*. 2007. V. 165 (1). P. 386.

References

1. Xue Y., Castracane J., Gadre, A., Lee J. H., Altemus B. Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers. *Micro and Nanosystems*, 2009, vol. 1, no. 2, p. 116.
2. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Pergament A. L., Stefanocih G. B., Velichko A. A., Zlomanov V. P. Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 574, p. 15.
3. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Markova N. P., Pergament A. L. Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 9, p. 1361.
4. Zakharova G. S., *Interkalaty oksidov vanadia I nanotubuleni na ikh osnove: sintez, stroenie, svoistva: avtoref. dis.* [Vanadium oxide intercalates and nanotubulenes based on them: synthesis, structure, properties. Abstract of Dr. Sci. (Chemistry) dis.]. Yekaterinburg, 2007, 48 p. (In Russ.).
5. Cocciantelli J., Doumerc J. P., Pouchard M., Broussely M., Labat J. Crystalchemistry of electrochemically inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *J. Power Sources*, 1991, vol. 34, p. 103.
6. Wang S., Lu Z., Wang D., Li C., Chen C., Yin Y. Porous monodisperse V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, p. 6365.
7. Liu P., Wang B., Sun X., Gentle I., Zhao, X. S. A comparative study of V_2O_5 modified with multi-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 213, p. 557.
8. Wei Y. J., Ryu C. W., Kim, K. B. Improvement in Electrochemical Performance of V_2O_5 by Cu doping. *Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 1, p. 386.

Информация об авторах

А. С. Шарлаев — аспирант;
О. Я. Березина — кандидат физико-математических наук, доцент;
Д. Н. Ларионов — студент-бакалавр;
Н. А. Праслов — студент-бакалавр.

Information about the authors

A. S. Sharlaev — Postgraduate;
O. Ya. Berezina — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;
D. N. Larionov — Bachelor;
N. A. Praslov — Bachelor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023

Научная статья
УДК 54.057 + 666.3.016
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИТТРИЯ ДЛЯ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению физико-химических основ синтеза керамообразующих материалов — оксидов алюминия и иттрия — с заданными формой, размером, примесным и фазовым составами методами гидротермального синтеза. Показано влияние прекурсора на физико-химические свойства получаемой шихты алюмооксидной керамики.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидроксокарбонат алюминия-аммония, NH₄-давсонит, двойной карбонат иттрия-аммония, иттрий-алюминиевый гранат, слоистый двойной гидроксид магния и алюминия

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Яковлев К. Я., Майоров Д. В. Синтез и свойства оксидов алюминия и иттрия для керамообразующих материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

Original article

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ALUMINA AND YTTRIA FURNACE CHARGE

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Abstract

Effect of hydroxide precursor nature on the morphology of alumina derived by heat treatment of ammonium aluminium carbonate hydroxide NH₄AlCO₃(OH)₂ was investigated. It was found that the use of aluminum hydroxide as the precursor leads to the formation of needle-like particles of the product, while during synthesis using hydrated alumina, alumina particles of isometric shape were obtained. The effect of ammonia sulfate (NH₄)₂SO₄ on the BET surface area of ammonium aluminium carbonate hydroxide powders was shown.

Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide, NH₄-dawsonite, ammonium yttrium double carbonate, yttrium aluminium garnet, layered double hydroxide of magnesium and aluminum

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Synthesis and characteristics of alumina and yttria furnace charge // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

Введение

Принято считать, что на сегодняшний день в России отсутствует промышленный выпуск высокочистого тонкодисперсного оксида алюминия, удовлетворяющего требованиям производства высокотехнологичной (электротехнической, конструкционной и т. д.) керамики [1, 2]. Вместе с тем,

монофазный оксид алюминия ($> 99\% \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) высокой химической чистоты (содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,9\%$ мас.) с дисперсным составом в пределах $1\div 5$ мкм и насыпной плотностью $95\div 98\%$ от физической востребован в производстве оптической, электрической и конструкционной керамики [3, 4].

Одним из перспективных путей решения данной проблемы может быть вовлечение в переработку по ранее предложенной сернокислотной технологии нефелинового концентрата в качестве алюминиевого сырья [5]. Получаемые по данному методу алюмоаммониевые квасцы (ААК) могут быть использованы в качестве прекурсора оксида алюминия, однако такие физико-химические свойства последнего, как дисперсный состав и морфология, будут зависеть от условий кристаллизации ААК, а среди примесей всё ещё будет присутствовать значительное содержание щелочных элементов и сульфат-иона. В этом случае с точки зрения решения задачи получения высокочистого оксида алюминия рационально его получение через применение дополнительной стадии синтеза промежуточного соединения — гидроксокарбоната алюминия-аммония (ammonium aluminum carbonate hydroxide, ААСН) [6, 7], так как, помимо более глубокой очистки от примесей, в этом случае становится возможным регулирование дисперсного и морфологического составов продукта, что подтверждается данными работ [8–10].

Исследования, проведенные в данном направлении, показали, что синтез ААСН может быть выполнен из гидратированного оксида алюминия (ГООА) полученного методом твердофазной аммонизации ААК [11, 12]. Последующая термообработка ААСН, синтезированного из ГООА, при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию субмикронных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ изометрического габитуса (рис. 1), в отличие от образцов, полученных в аналогичных условиях из гиббсита и байерита [13]. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААAnalyst 400) было установлено, что содержание суммы щелочных элементов (в пересчете на оксиды $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в получаемом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не превышает $0,02\%$ мас., что позволяет считать синтезированный корунд достаточно качественным для получения высокотехнологической керамики [14].

Подобным образом может быть получен и оксид иттрия: с помощью гидротермального синтеза и термообработки такого соединения, как двойной карбонат иттрия-аммония $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15]. Кроме того, поскольку синтез ААСН и $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходит в схожих условиях, становится возможным получение прекурсоров шихты иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG), обладающей малым размером частиц (рис. 2) и температурой кристаллизации $929\text{ }^\circ\text{C}$, протекающей исключительно по пути образования монофазного YAG (рис. 3) [16].

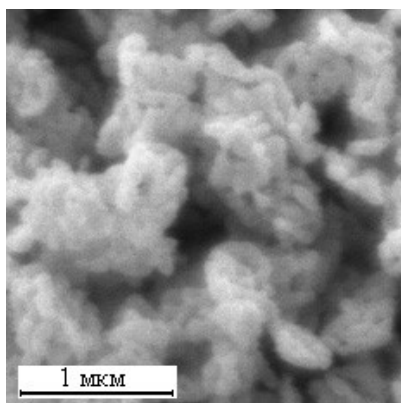


Рис. 1. СЭМ-изображение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного термообработкой ААСН [13]

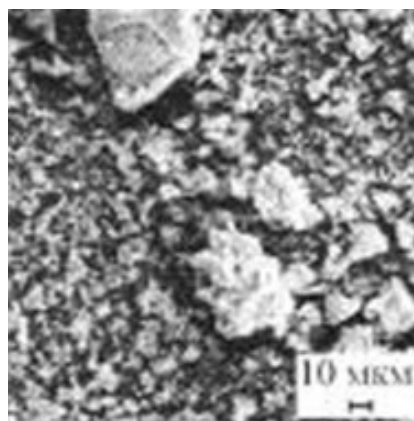


Рис. 2. СЭМ-изображение продуктов прокаливании смеси двойных аммониевых карбонатов алюминия и иттрия [16]

Выводы

Представленные результаты демонстрируют эффективность использования двойных карбонатных прекурсоров для получения как индивидуальных оксидов алюминия и иттрия, так и смеси благодаря

формированию последних в виде субмикронных частиц, совместная термообработка которых позволяет синтезировать монофазный YAG.

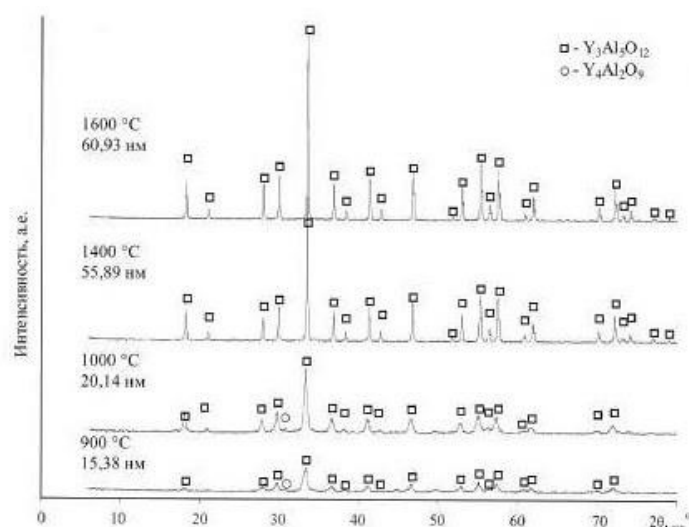


Рис. 3. Диффрактограмма продуктов прокалывания смеси двойных аммониевых карбонатов алюминия и иттрия [16]

Список источников

1. Семенов Е. А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита): дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. М., 2019. С. 194.
2. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Ч. 3. Российские производители алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 20–28.
3. Мызь А. Л., Карагедов Г. Р., Ляхов Н. З. Оценка отечественных глиноземов в качестве сырья для конструкционной керамики // Стекло и керамика. 2016. Т. 89, № 2. С. 34–38.
4. Бакунов В. С., Лукин Е. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Подготовка полуфабриката для спекания // Стекло и керамика. 2008. № 6. С. 18–23.
5. Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.
6. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.11.06
7. Матвеев В. А., Яковлев К. А. Получение мелкодисперсного оксида алюминия на основе продуктов сернокислотной переработки нефелина // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 10. С. 434–443. doi:10.31044/1684-5811-2021-22-10-434-443
8. Yadian Xie, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Johnathan Cheng, Wei Liu. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11, No. 1. P. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
9. Robin Lafficher, Mathieu Digne, Fabien Salvatori, Malika Boualle, Didier Colson, Francois Puel. Ammonium aluminium carbonate hydroxide $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ as an alternative route for alumina preparation: Comparison with the classical boehmite precursor // Powder Technology. 2017. V. 320. P. 565–573. doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.080
10. Xiao Fu Hu, Yun Qi Liu, Chen Guang Liu, Zhe Tang Effect of Anions during a Solid-state Reaction Preparation of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide // Proceedings of 2012 International Conference on Mechanical Engineering and Material Science (MEMS 2012). 2012. Atlantis press. P. 557–559.
11. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Изучение фазообразования при гетерогенном синтезе гидрокарбоната алюминия-аммония // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 291–295. doi: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.058
12. Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // Химическая технология. 2008. Т. 81, № 8. С. 1253–1257.

13. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Влияние природы гидроксидного прекурсора на морфологию порошков Al_2O_3 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6. 2022. Т. 13, № 1. С. 289–292.
14. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Синтез Al_2O_3 с пониженным содержанием примесей щелочных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6. 2022. Т. 13, № 1. С. 293–297.
15. Матвеев В. А., Яковлев К. А., Кузнецов В. Я., Залкинд О. А. Синтез и свойства карбоната иттрия-аммония // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 12. С. 1328–1335. doi: 10.31857/S0002337X20110081
16. Матвеев В. А., Яковлев К. А. Синтез иттрий-алюминиевого граната на основе двойных аммонийсодержащих карбонатных соединений иттрия и алюминия // Стекло и керамика. 2021. № 2. С. 37–42.

References

1. Semenov E. A. *Razrabotka fiziko-himicheskikh osnov poluchenija nanorazmernykh poroshkov oksidov i gidroksida aljuminija (bemita): Dis. kand. him. nauk.: 02.00.04*. Institut obshhej i neorganicheskoj himii im. N. S. Kurnakova [Development of physico-chemical bases for obtaining nanoscale powders of aluminum oxides and hydroxide (boehmite): thesis of PhD of Chemical Sciences.: 02.00.04 N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry]. Moscow, 2019, 194 p. (In Russ.).
2. Abyzov A. M. Oksid aljuminija i aljumooksidnaja keramika (Obzor). Ch. 3. Rossijskie proizvoditeli aljumooksidnoj keramiki [Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (Review). Part 3. Russian manufacturers of aluminum oxide ceramics]. *Novye ognepory* [New refractories], 2019, no. 4, pp. 20–28. (In Russ.).
3. Myz' A. L., Karagedov G. R., Ljahov N. Z. Ocenka otechestvennykh glinozemov v kachestve syr'ja dlja konstrukcionnoj keramiki [Evaluation of domestic alumina as a raw material for structural ceramics]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2016, vol. 89, no. 2, pp. 34–38. (In Russ.).
4. Bakunov V. S., Lukin E. S. Osobennosti tehnologii vysokoplotnoj tehničeskoj keramiki. Podgotovka polufabrikata dlja spekanija [Features of the technology of high-density technical ceramics. Preparation of semi-finished product for sintering]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2008, no. 6, pp. 18–23. (In Russ.).
5. Zaharov V. I., Matveev V. A., Majorov D. V. Izuchenie vlijanija tehnologičeskikh parametrov kislotnogo razložhenija nefelina na fil'truemost' vydelyajushhihsja kremnezemnykh osadkov [Study of the influence of technological parameters of acid decomposition of nepheline on the filterability of released silica precipitates]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1996, vol. 69, no. 3, pp. 365–369. (In Russ.).
6. Matveev V. A., Majorov D. V. Poluchenie oksida aljuminija s nizkim soderzhaniem primesej na osnove pererabotki aljumoammonievych kvascov, vydelennykh iz nefelina [Production of aluminum oxide with a low content of impurities based on the processing of aluminum-ammonium alum isolated from nepheline]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, no. 11, pp. 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.11.06. (In Russ.).
7. Matveev V. A., Jakovlev K. A. Poluchenie melkodispersnogo oksida aljuminija na osnove produktov sernokislotnoj pererabotki nefelina [Production of finely dispersed aluminum oxide based on products of sulfuric acid processing of nepheline]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2021, vol. 22, no. 10, pp. 434–443. (In Russ.). doi: 10.31044/1684-5811-2021-22-10-434-443
8. Xie Ya., Kocaefe D., Kocaefe Y., Cheng J., Liu W. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. *Nanoscale Research Letters*. 2016, vol. 11, no. 1, pp. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
9. Lafficher R., Digne M., Salvatori F., Boualle M., Colson D., Puel F. Ammonium aluminium carbonate hydroxide $NH_4Al(OH)_2CO_3$ as an alternative route for alumina preparation: Comparison with the classical boehmite precursor. *Powder Technology*, 2017, vol. 320, pp. 565–573. doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.080
10. Hu X., Liu Y., Liu C., Tang Z. Effect of Anions during a Solid-state Reaction Preparation of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide. *Proceedings of 2012 International Conference on Mechanical Engineering and Material Science (MEMS 2012)*, 2012, Atlantis press, pp. 557–559.
11. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Izuchenie fazoobrazovanija pri geterogennom sinteze gidroksokarbonata aljuminija-ammonija [Study of phase formation during heterogeneous synthesis of aluminum-ammonium hydroxocarbonate]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra. Serija: Himija i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Chemistry and Materials Science], 2021, vol. 11, no. 2, issue 5, pp. 291–295. (In Russ.). doi: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.058
12. Matveev V. A. Osobennosti fazovykh prevrashčenij amorfnogo gidroksida aljuminija, poluchennogo ammonizacij aljumokaliievych kvascov [Features of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of aluminum-potassium alum]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2008, vol. 81, no. 8, pp. 1253–1257. (In Russ.).
13. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Vlijanie prirody gidroksidnogo prekursora na morfologiju poroshkov Al_2O_3 [Influence of the nature of the hydroxide precursor on the morphology of Al_2O_3 powders]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehničeskie nauki. Vyp. 6*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Technical Sciences. Issue 6], 2022, vol. 13, no. 1, pp. 289–292. (In Russ.).

14. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Sintez Al_2O_3 s ponizhennym sodержaniem primesej shchelochnyh jelementov [Synthesis of Al_2O_3 with a reduced content of impurities of alkaline elements]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehnicheskie nauki. Vyp. 6.* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Technical Sciences. Issue 6], 2022, vol. 13, no. 1, pp. 293–297. (In Russ.).
15. Matveev V. A., Jakovlev K. A., Kuznecov V. Ja., Zalkind O. A. Sintez i svojstva karbonata ittrija-ammonija [Synthesis and properties of yttrium-ammonium carbonate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2020, vol. 56, no. 12, pp. 1328–1335. (In Russ.). doi: 10.31857/S0002337X20110081
16. Matveev V. A., Jakovlev K. A. Sintez ittrij-aljuminievogo granata na osnove dvojnyh ammonijsoderzhashchih karbonatnyh soedinenij ittrija i aljuminija [Synthesis of yttrium-aluminum garnet based on double ammonium-containing carbonate compounds of yttrium and aluminum]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2021, no. 2, pp. 37–42. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Яковлев — ведущий инженер;

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — lead engineer;

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, leading researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.616; 552.11
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.024

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Светлана Евгеньевна Баранцева¹, Юрий Александрович Климош²,
Ростислав Юрьевич Попов³, Ирина Михайловна Азаренко⁴, Мария Андреевна Курилович⁵**

^{1–5}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹svetbar@tut.by

²klim-aspir@mail.ru

³rospopov@mail.ru

⁴ir_az@mail.ru

⁵kurillovich.maria@gmail.com

Аннотация

Разработана рецептура сырьевых композиций, содержащих в качестве основного компонента магматические и осадочные породы разведанных месторождений Республики Беларусь, получены керамические материалы, стекла, петроситаллы и каменное литье. Оценка физико-химических процессов, происходящих при нагревании исследуемых пород, формировании структуры и фазообразовании материалов в процессе их термической обработки позволила разработать научные основы получения силикатных материалов с необходимым комплексом физико-химических свойств.

Ключевые слова:

гранитоиды, базальты, диабазы, глауконитсодержащие породы, сырьевые композиции, силикатные материалы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета Министерства образования Республики Беларусь по теме научно-исследовательской работы ГБ 21-190 задания 8.6 Государственной программы научных исследований «Строительные материалы» и республиканского унитарного предприятия «НПЦ по геологии» (город Минск).

Для цитирования:

Научные и технологические аспекты рационального использования магматических и осадочных пород для получения силикатных материалов / С. Е. Баранцева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.024

Original article

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE RATIONAL USE OF IGNEAL AND SEDIMENTARY ROCKS TO OBTAIN SILICATE MATERIALS

**Svetlana E. Barantseva¹, Yuri A. Klimosh², Rostislav Yu. Popov³, Irina M. Azarenko⁴,
Maria A. Kurilovich⁵**

^{1–5}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹svetbar@tut.by

²klim-aspir@mail.ru

³rospopov@mail.ru

⁴ir_az@mail.ru

⁵kurillovich.maria@gmail.com

Abstract

The formulation of raw compositions containing igneous and sedimentary rocks of explored deposits of the Republic of Belarus as the main component has been developed, ceramic materials, glasses, petrositals and stone casting have been obtained. Evaluation of the physico-chemical processes occurring during the heating of the rocks under study, the formation of the structure and phase formation of materials during their heat treatment allowed us to develop scientific foundations for the production of silicate materials with the necessary complex of physico-chemical properties.

Keywords:

granitoids, basalts, diabases, glauconite-containing rocks, raw materials compositions, silicate materials

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the republican budget of the Ministry of Education of the Republic of Belarus on the topic of research work GB 21-190, task 8.6 of the State Scientific Research Program "Building Materials" and the Republican Unitary Enterprise "RPC for Geology", Minsk.

For citation:

Scientific and technological aspects of the rational use of igneal and sedimentary rocks to obtain silicate materials / S. E. Barantseva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.024

Введение

Устойчивое социально-экономическое развитие страны, ее экономическая безопасность во многом определяются наличием собственных минерально-сырьевых ресурсов, их рациональным и комплексным использованием. Минерально-сырьевая база является одним из важнейших стратегических элементов национальной безопасности любого государства, способных увеличить объем высоколиквидной продукции, получаемой при переработке отечественных полезных ископаемых.

Целью настоящего исследования является разработка рецептуры сырьевых композиций, технологических рекомендаций и научных основ получения широкой линейки силикатных материалов различного назначения на основе магматических и осадочных пород Республики Беларусь. Проведение настоящей научно-исследовательской работы подтверждается необходимостью создания новых материалов для строительства, в частности, теплоизоляционных пористых заполнителей для легких бетонов, керамических материалов, декоративно-художественных стекол, а также стеклокерамических материалов — петроситаллов и каменного литья с повышенными физико-химическими свойствами для нужд химической, горнодобывающей промышленности и индустриального текстиля.

Материалы и методы

При проведении исследования основными компонентами сырьевых композиций разрабатываемых материалов являлись отечественные магматические породы разрабатываемых и перспективно-потенциальных месторождений магматических пород, представленных гранитоидами, базальтами и габбро-диабазы, а также осадочные вскрышные породы, представленные глауконитсодержащими песками, алевритами и алевролитами.

Крупнейшим предприятием на территории Республики Беларусь и в Европе по добыче и переработке строительного камня является республиканское унитарное производственное предприятие «Гранит», сырьевой базой которого служит месторождение строительного камня «Микашевичи», промышленные запасы которого составляют 518,380 млн м³. Главное акцентирующее внимание уделяется изучению возможности получения силикатных материалов на основе и с использованием гранитоидных отсеков, являющихся некондиционной фракцией при производстве дорожного щебня и составляющих порядка 25 % от общего количества производимого щебня.

Исследуемым сырьевым компонентом также являлся диабаз перспективно-потенциального диабазового месторождения Нагорновского комплекса Житковичского района Гомельской области. Диабазы и габбро-диабазы слагают дайки различной мощности, из которых детально изучена самая крупная — мощностью 250 м, протянувшаяся небольшими перерывами на 20 км.

Новодворское месторождение базальтов и сапонитсодержащих туфов расположено на территории Пинского района Брестской области. По результатам поисково-оценочных работ и проведения разведки предварительно оцененные запасы и прогнозные ресурсы этих пород составляют 203,830 млн т. Полезным ископаемым на месторождении являются вулканогенные отложения, сложенные толеитовыми базальтами, туфами основного состава, туффитами и лавобрекчиями. Попутные полезные ископаемые представлены вскрышными глауконитсодержащими породами — песками, алевритами и алевролитами четвертичного и палеогенового возраста, предварительно оцененные запасы которых по категориям С1+С2 составляют 77,098 млн м³.

Основными критериями пригодности использования вышеприведенных пород для получения силикатных материалов различного назначения является их химический (табл. 1) и минеральный (табл. 2) состав [1–3].

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов

Компоненты	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO+Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	П. п. п.
Гранитоиды	61,63	14,86	4,38	3,32	8,94	2,52	0,93	0,35	0,19	2,87
Базальт	46,11	11,49	5,00	7,87	14,00	4,30	1,74	0,31	–	9,18
Диабазы и габбро-диабазы	45,54	14,84	7,78	9,43	11,30	4,67	0,59	0,20	0,42	5,23
Глауконитсодержащая порода	74,26	8,28	1,21	1,79	9,29	2,30	0,79	–	0,14	1,94

Таблица 2

Качественный минеральный состав используемых пород

Компоненты	Минеральный состав
Гранитоиды	Полевые шпаты 80–85 мас. % (альбит, калиевый полевой шпат), кварц, биотит, амфибол. Присутствуют в небольшом количестве акцессорные минералы — циркон, сфен, магнетит
Базальт	В основном плагиоклазы и клинопироксены, в небольших количествах присутствуют оливин и рудные минералы (магнетит, ильменит), анальцит и вулканическое стекло
Диабазы и габбро-диабазы	Плагиоклаз (лабрадор-андезит), по которому развивается альбит, пренит, эпидот, цоизит, карбонаты; моноклинный пироксен (авгит), магнетит и титаномагнетит со вторичным лейкоксеном. В некоторых разновидностях присутствуют кварц и калиевый полевой шпат
Глауконитсодержащая порода (пески, алевриты и алевролиты)	Кварц, полевые шпаты (альбит, анортит ортоклаз), каолинит, мусковит, сидеритом, фосфаты. Содержание глауконита варьирует в пределах 10–25 мас. %

В настоящее время широкое распространение находит иерархическое моделирование технологических процессов получения различных видов продукции, составной частью которого (согласно основам технодинамики [4]) является создание структуры развития кластера (дендрограммы), позволяющей обоснованно и аргументированно отнестись к совершенствованию и оптимизации технологических процессов получения керамических, стеклокристаллических материалов и стекол. Кластер объединяет любую группу объектов или явлений, в нашем случае — стадий технологического процесса, которые составляют единое целое [4]. Для развития структуры кластера использовалось дерево целей — структурированный иерархический перечень, в котором цели более низкого уровня подчинены целям более высокого уровня и служат для достижения генеральной цели — получения материалов различного назначения с требуемыми показателями физико-химических свойств. Выполнение исследований проводилось в соответствии со структурой кластера, развитие которого приведено на рис. 1, при этом каждая ветвь дерева целей представляет собой последовательные стадии технологического процесса, выполнение которых приводит к достижению генеральной цели.

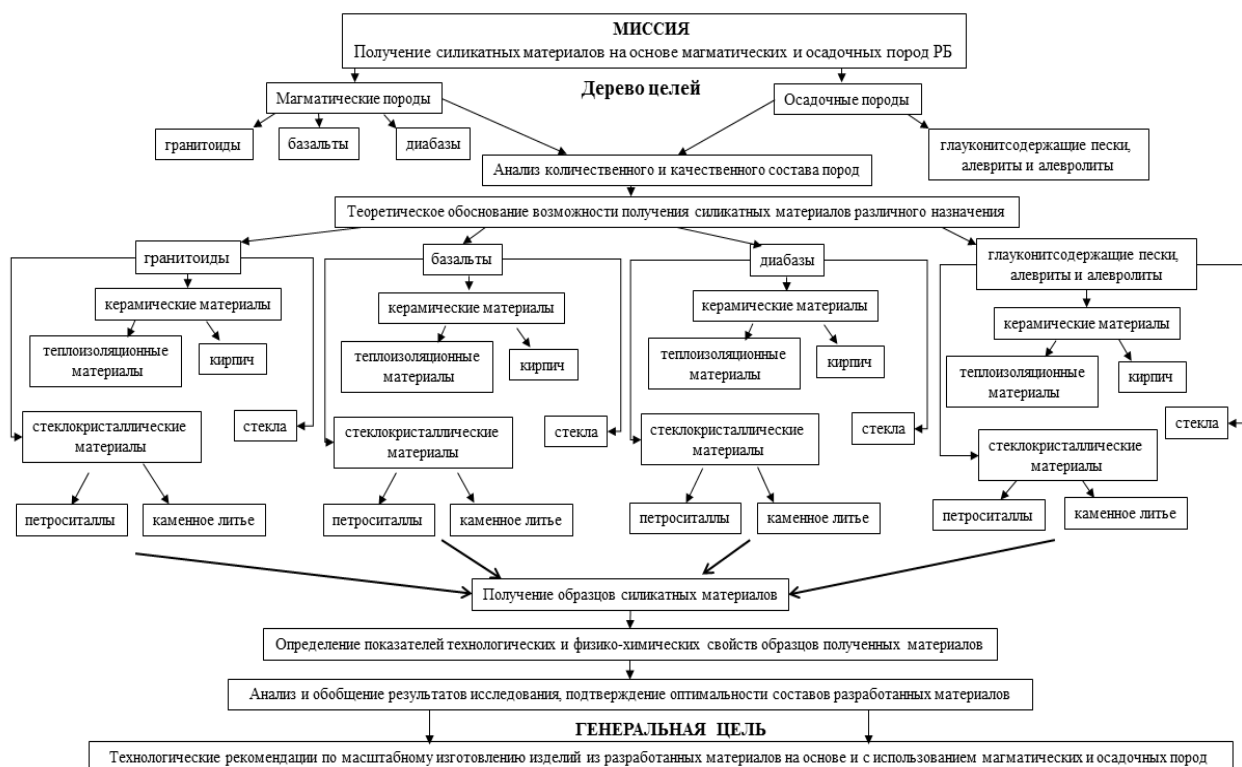


Рис. 1. Дендрограмма кластеризации

Результаты

Изготовление образцов разрабатываемых материалов производилось с соблюдением соответствующей для каждого типа силикатных материалов технологии получения. Так, процесс изготовления образцов теплоизоляционного пористого заполнителя включал подготовку сырьевой композиции, формование сырцовых гранул, сушку при комнатной температуре, обжиг по двухстадийному режиму (1 стадия — 610–630 °С, 2 стадия — 1170–1210 °С), охлаждение и разделение на фракции; керамического кирпича — подготовку сырьевых компонентов, приготовление керамической массы, формование массы пластическим способом, сушку и обжиг (980–1000 °С); стекла (марблит) — подготовку шихты, варку стекла (1450–1470 °С), выработку методом отливки или прессования, отжиг (510–540 °С) и охлаждение; петроситалла и каменного литья — подготовку шихты, варку стекла (1470–1490 °С), выработку методами отливки, прессования или центробежного литья. Последующую кристаллизацию для получения петроситалла проводили непосредственно после отжига образцов по двухстадийному режиму (1-я стадия — 710 °С, 2-я стадия — 940 °С) согласно классической ситалловой технологии. Для получения образцов каменного литья кристаллизацию отливок производили в нагретой печи до температуры 910–920 °С непосредственно после их формования согласно камнелитейной технологии. Качественный состав сырьевых композиций разрабатываемых материалов приведен в табл. 3.

Таблица 3

Качественный состав сырьевых композиций

Материал	Компоненты сырьевых композиций									
	порода	глина	карбид кремния	доломит	кварцевый песок	кальцинированная сода	мел	оксид железа	оксидхрома	глинозем
Пористый заполнитель	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–
Керамический кирпич	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–
Стекло (марблит)	+	–	–	–	+	+	+	+	–	–
Стеклокерамические материалы	+	–	–	+	–	+	–	–	+	+

Следует отметить, что при получении вышеуказанных материалов роль и влияние используемых пород практически аналогичны, требуется лишь корректировка рецептуры сырьевых композиций в зависимости от химико-минерального состава исходных материалов и их назначения. Поэтому показатели физико-химических свойств образцов, полученных на основе и с использованием магматических — гранитоидных, базальтовых, диабазовых пород и осадочных — глауконитсодержащих вскрышных отложений варьируются в допустимых пределах и не имеют значительных отличий.

Так, для теплоизоляционных пористых заполнителей наиболее востребованной фракции (14–16 мм) они следующие: объемная плотность — 650–780 кг/м³, насыпная плотность — 420–470 кг/м³, механическая прочность при сжатии — 2,1–2,3 МПа, коэффициент теплопроводности — 0,070–0,078 Вт/м·К, водопоглощение — 7,4–8,2 %, коэффициент вспучивания — 2,6–2,9; для керамического кирпича — механическая прочность при сжатии — 10–12 МПа, морозостойкость — 65–75 циклов; водопоглощение — 9–10 %; для стекол (марблит) — плотность — 2600–2700 кг/м³, микротвердость — 6650–6700 МПа, кислотостойкость в 1н Н₂SO₄ — 67,5–68,2 %, щелочестойкость в 1н NaOH — 95,3–96,1 %; для петроситалла и каменного литья — плотность — 2800–3300 кг/м³, микротвердость — 8100–8800 МПа, износостойкость — 0,01–0,03 г/см², кислотостойкость в 1н Н₂SO₄ — 99,3–99,8 %, щелочестойкость в 1н NaOH — 97,1–97,7 %. Технологические характеристики и физико-химические свойства образцов из разработанных материалов удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к материалам аналогичного назначения.

Фотографии образцов разработанных силикатных материалов с использованием магматических и осадочных пород, приведены на рис. 2.
















Материал	Основной компонент			
	Гранитоиды	Базальт	Диабаз	Глауконитсодержащая порода
Теплоизоляционные пористые материалы				
Керамический кирпич				
Стекло марблит				
Петроситалл				
Каменное литье				

Рис. 2. Фотографии образцов разработанных силикатных материалов

Основные выводы и заключение

Результаты исследования возможности использования магматических и осадочных пород для получения силикатных материалов различного назначения показали перспективность и целесообразность их применения в качестве кремнийсодержащего компонента сырьевых композиций.

Таким образом, обеспечение процесса направленного синтеза стекол, стеклокристаллических материалов, а также управляемый технологический процесс получения керамических материалов включает следующие этапы: анализ задач, решаемых в исследовании; кластеризация с целью обеспечения рационального подхода к выполнению исследований; проектирование составов материалов во взаимосвязи с прогнозируемыми физико-химическими свойствами; изучение комплекса структурных особенностей и фазовых превращений при термообработке полуфабрикатов керамических образцов, стекол для петроситаллов и каменного литья; установление взаимосвязи и взаимозависимости составов материалов и физико-химических свойств; разработка технологических рекомендаций для проведения испытаний и внедрения результатов.

Установлено, что по геолого-структурной позиции, химическому, минеральному составу и технологическим характеристикам магматические породы — гранитоиды, базальты, диабазы и осадочные — глауконитсодержащие пески, алевриты и алевролиты являются приемлемыми отечественными сырьевыми объектами для получения силикатных материалов различного назначения. При промышленной разработке месторождений результаты исследования могут служить основанием для масштабного использования этих полезных ископаемых, что внесет существенный вклад в расширение минерально-сырьевой базы Республики Беларусь и разработку импортозамещающих безотходных технологий, касающихся их добычи.

Список источников

1. Полезные ископаемые Беларуси. Минск: Адукацыя і выхаванне / Редкол.: П. З. Хомич и др. 2002. С. 528.
2. Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии: справочник / А. М. Пап [и др.]. Минск: Наука и техника, 1988. С. 243.
3. Глауконитсодержащие породы поискового участка Пинский (Беларусь) / О. Ф. Кузьменкова и др. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы запада Восточно-Европейской платформы: проблемы изучения и рационального использования. Минск: СтройМедиаПроект, 2017. С. 172–176.

4. Дворцин М. Д., Юсим В. Н. Технодинамика: основы теории формирования и развития технологических систем. М.: Междунар. фонд истории науки «Дикси», 1993. С. 317.

References

1. *Poleznye iskopaemye Belarusi* [Minerals of Belarus]. Minsk, Adukacyja i vyhavanne, 2002, p. 528. (In Russ.).
2. Пап А. М., Аксаметова Н. В., Арhipова А. А., Найденков И. В. *Himicheskie analizy gornyh porod kristallicheskogo fundamenta Belorussii: spravochnik* [Chemical analyzes of rocks of the crystalline basement of Belarus: a reference book]. Minsk, Nauka i tehnika 1988, p. 243. (In Russ.).
3. Kuzmenkova O. F., Streltsova G. D., Minenkova T. M., Lappo G. A., Kachanko G. B., Laptsevich A. G., Lugin A. G., Mankevich S. S. Glaukonitsoderzhashchie porody poiskovogo uchastka Pinskiy (Belarus') [Glauconite-bearing rocks of the Pinskiy prospecting site (Belarus)]. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy zapada Vostochno-Evropejskoj platformy: problemy izucheniya i racional'nogo ispol'zovaniya* [Geology and mineral resources of the west of the East European platform: problems of study and rational use]. Minsk, StroyMediaProekt, Publ., 2017, pp. 172–176. (In Russ.).
4. Dvortsin M. D., Yusim V. N. *Tekhnodinamika: Osnovy teorii formirovaniya i razvitiya tekhnologicheskikh sistem* [Technodynamics: Fundamentals of the theory of formation and development of technological systems]. Moscow, Mezhdunarodnyy fond istorii nauki “Diksi”, 1993, 317 p. (In Russ.).

Информация об авторах

С. Е. Баранцева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Ю. А. Климош — кандидат технических наук, доцент;
Р. Ю. Попов — кандидат технических наук, доцент;
И. М. Азаренко — младший научный сотрудник;
М. А. Курилович — магистрант.

Information about the authors

S. E. Barantseva — PhD, Senior Researcher;
Yu. A. Klimosh — PhD, Associate Professor;
R. Yu. Popov — PhD, Associate Professor;
I. M. Azarenko — Junior Researcher;
M. A. Kurilovich — Master's student.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.325.2: 666.9.046:691.545
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Светлана Валентиновна Бастрыгина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, s.bastrygina@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0003-3279-8419>*

Аннотация

Проанализировано действие термоактивированных глин на процессы гидратации, структурообразования и прочностные свойства цементного камня. Показано, что обожженная при 500 и 600 °С полиминеральная глина позволяет заменить до 5–10 % портландцемента без потери прочности композиционного цементного камня. Все образцы показали прочность в 28-суточном возрасте в пределах 102–105 МПа, что на 25 % выше прочности контрольного состава. Присутствие в составе цементного камня термоактивированных глин способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция и формированию плотной структуры.

Ключевые слова:

глинистое сырье, термоактивация, модифицированный цементный камень, гидратация, структурообразование

Для цитирования:

Бастрыгина С. В. Влияние добавок термоактивированных глин на прочность и структурообразование цементного камня // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 145–150. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

Original article

THE EFFECT OF ADDITIVES OF THERMALLY ACTIVATED CLAYS ON THE STRENGTH AND STRUCTURE FORMATION OF CEMENT STONE

Svetlana V. Bastrygina

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, s.bastrygina@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0003-3279-8419>*

Abstract

The effect of thermally activated clays on the processes of hydration, structure formation and strength properties of cement stone is analyzed. It has been shown that polymineral clay fired at 500 and 600 °C makes it possible to replace up to 5–10 % of Portland cement without loss of strength of the composite cement stone. All samples showed strength at 28 days of age in the range of 102–105 MPa, which is 25 % higher than the strength of the control composition. The presence of thermally activated clays in the cement stone promotes the formation of low-basic calcium hydrosilicates and the formation of a dense structure.

Keywords:

clay raw materials, thermal activation, modified cement stone, hydration, structure formation

For citation:

Bastrygina S. V. The effect of additives of thermally activated clays on the strength and structure formation of cement stone // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 145–150. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

Введение

Для модификации составов на основе портландцемента с целью повышения прочности, долговечности, непроницаемости и химической стойкости материалов и конструкций используются активные минеральные пуццолановые добавки. В качестве такой добавки все большую популярность получает высокоактивный метакеолин, образуемый в результате обжига каолиновых глин в температурном диапазоне от 550 до 800 °С. Замещение части цемента метакеолином позволяет увеличить прочность цементного камня при сжатии, уменьшить пористость и проницаемость, повысить морозостойкость, улучшить ряд других свойств [1, 2].

Влияние метакаолина на гидратацию цемента и формирование структуры цементного камня обусловлено высокой дисперсностью частиц метакаолина и его пуццолановыми свойствами [3]. При оптимальном содержании метакаолин способен связывать щелочи в нерастворимые новообразования, аналогичные по химическому составу цеолитам и полевым шпатам. Это свойство обуславливает более надежную защиту бетонных изделий и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции [4].

Однако, как отмечается в ряде публикаций [5], пуццоланической активностью может обладать не только метакаолин, но и обычные глины, имеющие пониженное содержание каолинита, что подтверждается результатами исследований по использованию полиминеральных термоактивированных глин республик Мордовия и Татарстан, Оренбургской и Челябинской областей в составе цементного вяжущего, отличающихся повышенной физико-химической эффективностью, не уступающей микрокремнезему и метакаолину.

Исследования в этом направлении являются актуальными в части рационального использования местного глиняного сырья в качестве эффективных пуццолановых добавок к минеральным вяжущим и материалам на их основе.

Результаты

На территории Мурманской области геологами выявлено 8 месторождений и около 17 проявлений легкоплавких глин. Большинство месторождений эксплуатировалось; одно из них практически отработано. Местные глины отдельных месторождений в основном использовались при производстве кирпича и облицовочной плитки.

Целью исследования было изучение влияния глинистого сырья на процессы гидратации, структурообразование и прочностные свойства цементного камня.

В качестве основных материалов для получения цементно-глиняного вяжущего использовалось глинистое сырье месторождений Мурманской области: Ермаковское (ЕГ), Урагубское (УГ) и Ревдинское (РГ), а также каолин Боровичско-Любытинской группы месторождений (КГ). Глины предварительно измельчались на вибрационном истирателе ИВ 1 в течение 4 мин и просеивались через сито № 008 мм.

Расположение месторождений, а также разные условия залегания обуславливают отличительные особенности глин друг от друга по химическому, минеральному и гранулометрическому составам. Как показывают данные химического анализа (таблица), глины Ермаковского и Урагубского месторождений имеют примерно одинаковое содержание по основным оксидам, за исключением P_2O_5 и SO_3 , которых в урагубской глине в 2 и 3 раза больше, чем в ермаковской, и CO_2 , содержание которого в 2 раза меньше. Глина Ревдинского месторождения отличается от первых двух глин по содержанию практически всех основных оксидов, что обусловлено условиями ее залегания.

Химический состав глин различных месторождений

Содержание оксидов, мас. %												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CO ₂	П. п. п.*
Ермаковское месторождение												
59,37	15,29	4,25	1,59	2,62	2,77	0,96	0,65	2,98	2,17	0,04	1,03	5,32
Урагубское месторождение												
55,66	16,32	4,96	2,82	3,43	3,42	0,85	1,15	3,42	2,37	0,14	0,44	4,83
Ревдинское месторождение												
50,43	24,71	7,06	0,88	0,62	1,31	0,93	1,15	0,27	1,89	0,04	0,26	10,44
Каолин Боровичского месторождения												
45,61	29,66	0,76	1,61	0,63	0,88	1,75	0,97	0,26	1,65	0,65	4,30	10,71

* По данным ДТА.

Согласно минеральному анализу глины Ермаковского и Урагубского месторождений относятся к гидрослюдисто-монтмориллонитовой разновидности с высоким содержанием песчаной фракции, что подтверждается химическим составом. Глина Ревдинского месторождения имеет полиминеральный

состав и представлена монтмориллонитом, хлоритом, кварцем и каолинитом. Боровичский каолин по минералогическому составу — мономинеральное сырье каолинового состава с примесью хлорита и кварца.

Термографический анализ глин показал, что для всех исследуемых образцов отмечается наличие эндотермического эффекта в области температур 90–220 °С, обусловленного удалением адсорбционно связанной воды и сопровождающегося потерей массы до 1,5 %. На термограммах каолина и ревдинской глины в интервале 450–620 °С отмечается глубокий отрицательный эффект, соответствующий удалению химически связанной. На термограммах ермаковской и урагубской глин этот эффект отсутствует. Экзоэффект на термограмме каолина при 380 °С характеризует процесс окисления Fe^{2+} в хлорите и выгорание природных органических примесей.

Гранулометрический состав исследуемых глин значительно различается. Глина Ермаковского месторождения имеет размер частиц от 0,5 до 20 мкм. Распределение частиц по размерам в урагубской глине неравномерное. Наряду с частицами тонких классов размером от 1 до 20 мкм, имеются и крупнодисперсные — размером 60–100 мкм. Минимальный размер частиц ревдинской глины составляет 1,6 мкм, максимальный — 82,2 мкм.

Удельная поверхность глин, определяемая методом тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 составляла 15,40 м²/г для ЕГ, 11,52 м²/г для УГ, 13,71 м²/г для РГ.

Наименьший размер частиц от 0,5 до 6 мкм и наибольшую удельную поверхность 56,06 м²/г имеет каолиновая глина, что говорит о ее хорошей размолоспособности.

Исследование поверхностных свойств глин показало, что все исследуемые глины имеют поры размером до 12 нм в диаметре, что позволяет их отнести к мезопористым материалам.

Проведенные исследования глинистого сырья Мурманской области показали, что в глинах Ермаковского и Урагубского месторождений практически отсутствует каолинит, в отличие от глины Ревдинского месторождения, что подтверждается химическим, рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа. Все глины относятся к мезопористым материалам, но имеют разную размолоспособность. Данные физико-химические особенности глин должны сказаться и на свойствах цементно-глиняных композиций.

Для каждой глины характерна своя оптимальная температура обжига, выше и ниже которой активность продукта падает. Известно, что чем ниже температура обжига, тем выше активность глинистых материалов, так как при повышенных температурах диффузионный процесс приводит к их рекристаллизации [6]. Переход в активную форму у отдельных глинистых минералов начинается с 320–400 °С и продолжается до 800 °С.

Задача исследования заключалась в изучении влияния содержания и температуры прокаливания глин различного состава на свойства и структурообразование цементного камня.

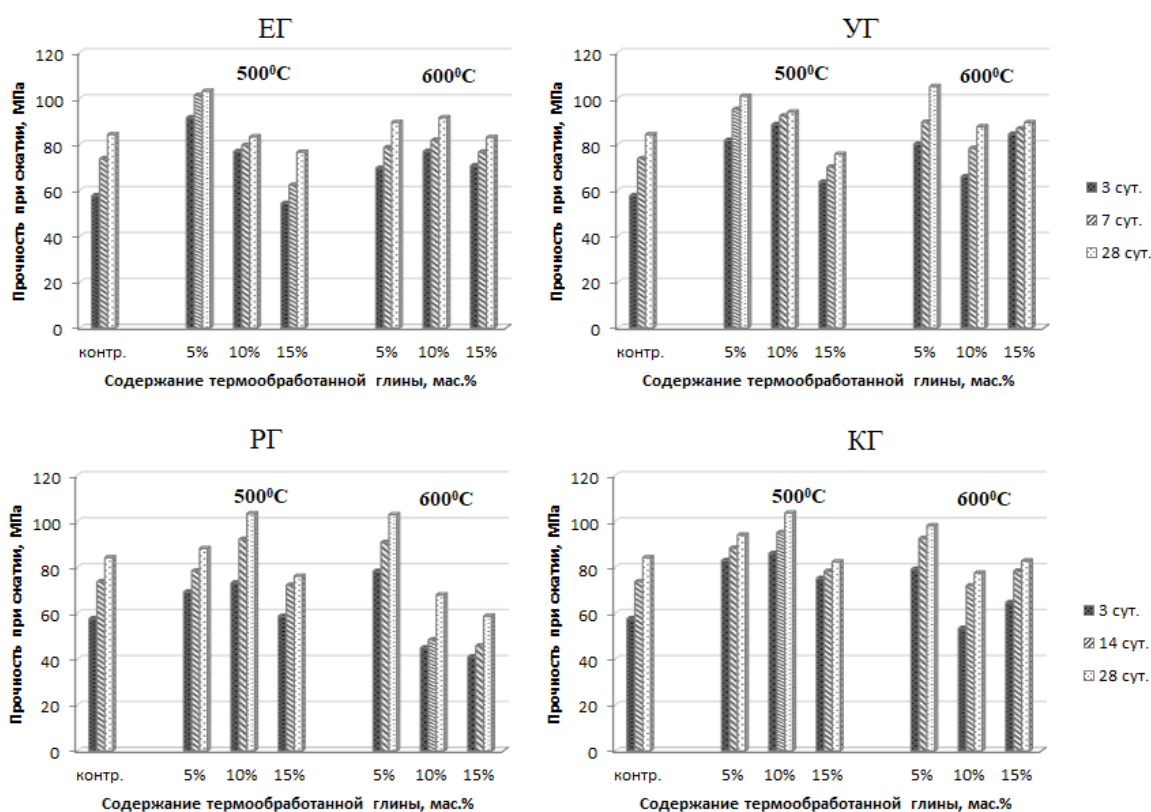
Учитывая результаты ДТА, термическую обработку глин проводили при 500 и 600 °С в муфельной печи LF-1/13-G1 со скоростью нагрева 150 °С/ч и изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Исследования показали, что обжиг ермаковской и урагубской глин не приводит к изменениям в их структуре. Нагрев ревдинской и каолиновой глин приводит к аморфизации каолинита, однако фрагменты каолиновой структуры сохраняются, кристаллическая фаза глин представлена реликтивными слюдой и кварцем.

На основе портландцемента без добавок и с добавками 5, 10, 15 мас. % термообработанных при разных температурах глин изготавливались образцы размерами 20 × 20 × 20 мм из теста нормальной густоты, которая у бездобавочного цемента составила 31,3 %. После 3, 7 и 28 суток гидратации образцы испытывали на прочность.

Установлено, что введение в состав цемента термообработанных глин Ермаковского и Урагубского месторождений не приводит к существенному повышению нормальной густоты цементного теста, в отличие от глины Ревдинского месторождения. При затворении смешанного вяжущего водой, отмечалось почти мгновенное ее впитывание и смесь становилась жесткой. На поверхности смеси образовывалась корка, однако внутри она оставалась жидкой. Нормальная густота цементного теста при введении 10 и 15 мас. % РГ повышалась до 34,2 %.

Прочностные характеристики разработанного смешанного вяжущего, представленные на рисунке, позволяют сделать следующие выводы.



Прочность при сжатии цементных образцов, модифицированных добавками глины

При использовании ермаковской глины наибольшую прочность имеет состав с 5 % заменой цемента прокаленной при 500 °С глиной (ЕГ 500-5). Прирост прочности составляет 59 % в 3-суточном возрасте, 37 % — в 7-суточном, 22,5 % — в 28-суточном по сравнению с бездобавочным составом. При введении в состав композиций 10 и 15 % глины прочность образцов снижается. Образцы с заменой цемента глиной, прокаленной при 600 °С, показывают примерно одинаковую прочность, незначительно превышающую прочность контрольного состава.

Наибольшую прочность в 28-суточном возрасте при использовании урагубской глины показал состав с 5 % заменой цемента прокаленной при 600 °С глиной (УГ 600-5). Ее прирост составляет 25 %. Прочность образцов в раннем возрасте значительно выше, чем у образцов с ермаковской глиной. При увеличении количества добавки отмечается спад прочности. Та же зависимость прослеживается при использовании глины, обожженной при 500 °С.

Изучение влияния добавки ревинской глины к цементу показало, что наибольшую прочность имеют составы с 10 % заменой цемента прокаленной при 500 °С глиной (РГ 500-10) и 5 % заменой цемента глиной, прокаленной при 600 °С (РГ 600-5). При температуре термообработки 600 °С и увеличении количества добавки прочность образцов снижается в 1,5–2 раза.

Аналогичная зависимость прослеживается и при использовании каолиновой глины, обожженной при 500 °С. Наибольшую прочность имеет состав с введением 10 мас. % глины (КГ 500-10). Максимальный рост прочности отмечается в ранние сроки твердения. При температуре термообработки глины 600 °С прочность образцов ниже, чем у обожженных при 500 °С.

При анализе прочностных показателей цементных образцов обращает на себя внимание тот факт, что прогнозируемого превышения прочности при использовании в составе цемента термообработанных ревинской и каолиновой глины над образцами с ермаковской и урагубской глинами не произошло. По-видимому, это связано с большим водопоглощением этих глины и повышенным расходом воды при приготовлении цементного теста нормальной густоты.

Процессы, происходящие при твердении цементного камня, модифицированного добавками глины, анализировали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Дифференциально-термический анализ цементного камня контрольного и цементно-глиняных составов, имеющих наибольшую прочность и твердеющих в течение 28 дней показал, что введение модифицирующих добавок глины не приводит к образованию новых фаз. Все кривые идентичны, на них фиксируются 3 эндотермических эффекта.

Первый эндоэффект при температуре 120–130 °С обусловлен обезвоживанием этtringита и потерями межслоевой воды гидросиликатами кальция, причем у образцов цемента с добавками глины данный эффект имеет большую интенсивность и является более узким по сравнению с контрольным образцом. Особенно четко эта зависимость проявляется у составов с ревдинской и каолиновой глинами, что свидетельствует о более высоком содержании этtringита и низком содержании межслоевой гидратной воды.

Эндоэффект в интервале температур 460–550 °С соответствует разложению портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, существенное снижение которого в образцах с добавкой ревдинской и каолиновой глины свидетельствует о его интенсивном связывании аморфными кремнеземом и глиноземом.

Образование гидросиликатов кальция разной основности подтверждается эндотермическим эффектом в интервале температур 740–790 °С. На дифрактограмме контрольного состава интенсивность рефлексов, отвечающих гидросиликатам кальция ниже, чем у составов с добавками. Известно, что гидросиликаты кальция обладают большей прочностью, чем портландит, что и предопределяет более высокие прочностные показатели цементного камня, модифицированного термоактивированной глиной.

Изучение фазового состава твердеющих композиционных цементов рентгенофазовым анализом показало, что введение термоактивированных глины оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция. На всех рентгенограммах с добавками глины отмечаются участки с аморфизированными гидратными фазами, имеющими соответствующие отражения. В модифицированных глиной образцах наблюдается увеличение рефлексов, принадлежащих гидросиликатам кальция (CSH) и снижение интенсивности отражения портландита.

Данные ДТА и РФА подтверждаются результатами микроскопических исследований. Цементный камень из портландцемента имеет пористую структуру, в которой хорошо заметны закристаллизованные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Введение в состав цементного камня термоактивированных глины приводит к уменьшению пористости и повышению плотности камня.

Выводы

Проведенными исследованиями показана эффективность модифицирования цементного камня термообработанными глинами Мурманской области, прочностные показатели которого не уступают контрольному составу без минеральной добавки. Введение обожженной полиминеральной глины позволяет заменить до 5–10 % портландцемента без потери прочности композиционного цементного камня, способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция и формированию плотной структуры. Работа в данном направлении является актуальной в плане расширения ассортимента пуццолановых добавок за счет более полного использования местной минеральной сырьевой базы.

Список источников

1. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакаолина МКЖЛ / С. А. Краснобаева, И. Н. Медведева А. С. Брыков, З. В. Стафеева // Цемент и его применение. 2015. № 1–2. С. 50–55.
2. Брыков А. С. Метакаолин // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 36–40.
3. Кирсанова А. А., Ионов Ю. В., Орлова А. А., Крамар Л. Я. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками модификаторами, содержащими метакаолин // Цемент и его применение. 2015. № 2. С. 130–135.
4. Дворкин Л. И., Житковский В. В., Дворкин О. Л., Разумовский А. Р. Метакаолин — эффективная минеральная добавка для бетонов // Технологии бетонов. 2015. № 9–10 (110–111). С. 21–24.
5. Гайфулин А. Р., Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. Влияние добавок глинистых в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7 (59). С. 66–73.
6. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакаолина в композиционных портландцементах / Е. Ю. Ермилова, З. А. Камалова, Р. З. Рахимов, О. В. Стоянов, С. А. Савинков // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 4. С. 175–178.

References

1. Krasnobaeva S. A., Medvedeva I. N., Brykov A. S., Stafeeva Z. V. Svoistva materialov na osnove portlandsementa s dobavkoi metakaolina MKZHL [Properties of materials based on Portland cement with the addition of metakaolin MKZHL]. *Tsement i ego primenenie* [Cement and its application], 2015, no. 1–2, pp.50–55. (In Russ.).
2. Brykov A. S. Metakaolin [Metakaolin]. *Tsement i ego primenenie* [Cement and its application], 2012, no. 4, pp. 36–40. (In Russ.).
3. Kirsanova A. A., Ionov Iu. V., Orlova A. A., Kramar L. Ia. Osobennosti gidratatsii i tverdeniia tsementnykh betonov s dobavkami modifikatorami sodержashchimi metakaolin [Features of hydration and hardening of cement concretes with modifier additives containing metakaolin]. *Tsement i ego primenenie* [Cement and its application], 2015, no. 2, pp. 130–135. (In Russ.).
4. Dvorkin L. I., Zhitkovskii V. V., Dvorkin O. L., Razumovskii A. R. Metakaolin — effektivnaia mineralnaia dobavka dlia betonov [Metakaolin — an effective mineral additive for concrete]. *Tekhnologii betonov* [Concrete technologies], 2015, no. 9–10 (110–111), pp. 21–24. (In Russ.).
5. Gaifulin A. R., Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R. Vliianie dobavok glinitov v portlandsement na prochnost pri szhatii tsementnogo kamnia [Influence of clay additives in Portland cement on the compressive strength of cement stone]. *Inzhenerno-stroitelnyi zhurnal* [Engineering and construction magazine], 2015, no. 7(59), pp. 66–73. (In Russ.).
6. Ermilova E. U., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoianov O. V., Savinkov S. A. Termicheski-aktivirovannaia glina kak alternativnaia zamena metakaolina v kompozitsionnykh portlandsementakh [Thermally activated clay as an alternative replacement for metakaolin in composite Portland cements]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 175–178. (In Russ.).

Информация об авторе

С. В. Бастрьгина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

S. V. Bastrygina — PhD (Technical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2022; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 504.062.2:666.762.34
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

МАГНИЙФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДА КОВДОРСКОГО ГОКа

**Ольга Александровна Белогурова¹, Марина Анатольевна Саварина²,
Татьяна Валентиновна Шарай³**

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

Автор, ответственный за переписку: Ольга Александровна Белогурова, o.belogurova@ksc.ru

Аннотация

На основе отхода обогатительного производства Ковдорского ГОКа и магнийфосфатной связки получены: огнеупорный бетон, легкий углеродсодержащий бетон, формовочные смеси для нагреваемой оснастки в литейном производстве. Подобран зерновой состав шихты, найдено соотношение заполнителя и связующего для улучшения структурных свойств вышеперечисленных материалов. Представлены графические зависимости технических показателей от фракционного состава шихты и условий термообработки. Утилизация отходов Ковдорского ГОКа позволит устранить источники загрязнения окружающей среды, восстановить земли ими занятые.

Ключевые слова:

форстерит, огнеупорный бетон, углеродсодержащий легкий бетон, формовочная смесь, магнийфосфатный цемент, прочность, плотность, изменение объема, режимы термообработки

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук НИР FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Магнийфосфатные материалы из отхода Ковдорского ГОКа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 151–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

Original article

MAGNESIUM PHOSPHATE MATERIALS FROM KOVDOR MINING AND PROCESSING PLANT WASTE

Olga A. Belogurova¹, Marina A. Savarina², Tatyana V. Sharai³

^{1, 2, 3}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

Corresponding author: Olga A. Belogurova, o.belogurova@ksc.ru

Abstract

On the basis of waste from the Kovdor GOK processing plant and magnesium phosphate binder, the following were obtained: refractory concrete, light carbon-containing concrete, molding mixtures for heated tooling in the foundry. The grain composition of the charge was selected, the ratio of filler and binder was found to improve the structural properties of the above materials. Graphical dependences of technical indicators on the fractional composition of the charge and heat treatment conditions are presented. Recycling of Kovdorsky GOK waste will eliminate sources of environmental pollution, restore the lands occupied by them.

Keywords:

forsterite, refractory concrete, carbon-containing light concrete, molding mixture, magnesium phosphate cement, strength, density, volume change, heat treatment modes

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. Magnesium phosphate materials from Kovdor mining and processing plant waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 151–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

Введение

Ковдорский горно-обогатительный комбинат — ведущее предприятие Северо-Запада России. Здесь добывают и перерабатывают сложные руды, получая три концентрата: магнетитовый, апатитовый и бадделеитовый. Отходы производства составляют в основном форстерит, кальцит и маложелезистая слюда флогопит. Перспективы развития предприятия связаны с увеличением полноты и комплексности извлечения полезных компонентов и получением новых нетрадиционных видов продукции, одним из которых является форстерит.

Цель работы — вовлечение форстеритового концентрата, полученного из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, в процесс изготовления: огнеупорного бетона на магнийфосфатной связке; углеродсодержащего легкого бетона на комбинированной связке из фосфата магния и лигносульфоната; формовочных смесей для нагреваемой оснастки литейного производства.

Результаты

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства, мас. %: MgO — 43–48; SiO₂ — 33–39; FeO — 4,4–5,3; Fe₂O₃ — 0,8–5,9; CaO — 0,6–2,4; п. п. п. — 0,1–1,5. Форстерит Ковдорского железорудного месторождения содержит, как правило, от 3 до 8 молекулярных процентов Fe₂SiO₄.

Гранулометрический состав форстеритового концентрата, мас. %: (> 0,2 мм) –1; (–0,2 + 0,16 мм) –7; (–0,16 + 0,1 мм) –48; (–0,1 + 0,063) –25, (–0,0630 + 0,05 мм) –5; (< 0,05 мм) –14.

В исследовании использовался брикет, содержащий 50 % фракции < 0,2 мм и 15 % фракции < 0,063 мм форстеритового концентрата, 35 % отработанного магнезитового огнеупора.

Получение брикета: в смесь выше названного состава вводят связующее (поливиниловый спирт), затем прессуют в форме под давлением 50–70 МПа и сушат в естественных условиях в течение суток. Сырец обжигают при температуре 1400 °С. Полученный брикет измельчают до фракции < 3 мм. Часть брикетов подвергается измельчению в вибромашине ИВ-1 до фракции < 0,063 мм.

Магнийфосфатную связку получают из магния углекислого основного Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O и ортофосфорной кислоты марки 12-3 ОП-4 (осч).

Теоретические основы химической технологии материалов различного назначения с использованием фосфатных связок заложены исследованиями отечественных и зарубежных ученых. Продуктами химического взаимодействия заполнителя и связки являются кислые фосфаты либо гидраты средних фосфатов. При нагревании выше 100 °С эти соединения вступают в реакцию поликонденсации с образованием полимерных фосфатов различных типов, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. В процессе дальнейшей термообработки происходит поликонденсация и образование нерастворимых фосфатов (до 500 °С). Этим объясняется твердение вяжущих композиций и материалов на их основе. Исследователи дают противоречивую информацию о составе соединений, образующихся при взаимодействии заполнителя с магнийфосфатной связкой (МФС), и температуре перехода одного соединения в другое [1–10].

Для получения огнеупорного бетона использовали следующие соотношения фракций, менее 3 и 0,063 мм, брикета на основе форстерита: 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления: в шихту вышеперечисленных составов вводили фосфат магния. Смеси тщательно гомогенизировали и помещали в форму. После отверждения в течение 2 дней образцы обжигали при 450–1200 °С. Затем определяли прочность, плотность и объемные изменения. На рис. 1 приведены значения прочности в зависимости от температуры обжига.

При термообработке от 900 до 1100 °С для всех составов характерно снижение показателя механической прочности. Это связано с образованием новых соединений по химическим реакциям, происходящим в системе форстерит — магнийфосфатный цемент. При дальнейшем нагревании протекают процессы поликонденсации и полимеризации основных структурообразующих фосфатных соединений, обеспечивающих формирование износостойкой структуры и объемного постоянства бетона. Объем образцов для шихты с 30 мас. % фракции < 0,063 мм уменьшается в интервале от 1,25 до 1,8 % до 900 °С. При 1000, 1100 и 1200 °С объем увеличивается на 0,4, 3 и 0,9 % соответственно. Объем образцов для шихты с 40 % фракции < 0,063 мм до 1000 °С объем уменьшается примерно на 2 %, при 1100 °С объем увеличивается на 2,5 %, при 1200 °С вновь объем уменьшается на 3,6 %.

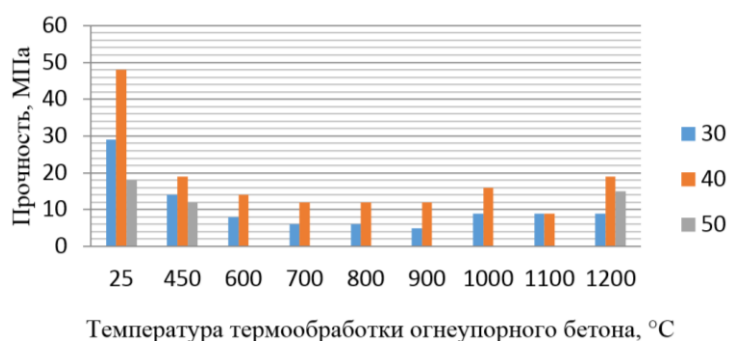


Рис. 1. Зависимость показателя прочности от температуры термообработки. В легенде количество фракции кирпича менее 0,063 мм в шихте

Отметим, что предпочтительным количеством фракции менее 0,063 мм в составе шихты для огнеупорных бетонов является 40 мас. %.

Исходя из данных рентгенофазового анализа ньюбериит при 150 °С перешел в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$. При 200 °С $MgHPO_4 \cdot H_2O$ преобразовался в дигидропирофосфат $MgH_2P_2O_7$. После 400 °С на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата $Mg_2P_4O_{12}$, от 700 °С — ортофосфата $Mg_3(PO_4)_2$.

При получении легкого бетона в шихту, кроме кирпича, вводят углеродсодержащие гранулы. Состав шихты для гранул, мас. %: 50 — форстеритовый концентрат; 25 — электродный графит; 25 — каустический магнезит.

Получение гранул: шихту для гранул подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1 для получения фракции < 0,063 мм, добавляют $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (плотность — 1,259 г/см³), протирают через сито 1 мм, опудривают алюминием, высушивают, обжигают при 1000 °С в восстановительной среде.

Соотношение магнийфосфатной связки и лигносульфоната: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления легкого бетона: компоненты шихты смешивают в соотношении гранулы/кирпич = 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, вводят магнийфосфатное связующее (плотность 1,50 г/см³) и лигносульфонат, заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, выдерживают в течение 1 дня, разбирают формы, твердение происходит на воздухе в течение 28 дней.

На рисунке 2 представлена зависимость показателя прочности и плотности легкого бетона от соотношения гранул и кирпича в шихте, а также состава комбинированной связки.

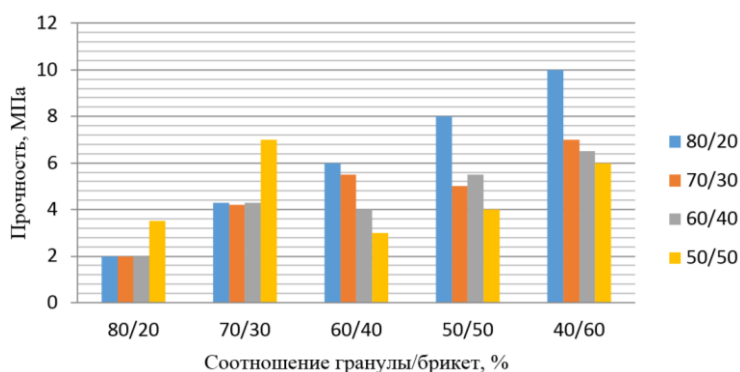


Рис.2. Влияние соотношения гранулы/кирпич и МФС/ЛСТ на прочность легкого бетона на комбинированной связке. В легенде соотношение МФС/ЛСТ

Отмечено, что при содержании в шихте кирпича 20–30 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированной связкой МФС : ЛСТ = 50 : 50, в то время как при содержании в шихте кирпича 40–60 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированной связкой

МФС : ЛСТ = 80 : 20. С уменьшением содержания МФС в связке значения прочности падают. Введение в связку лигносульфоната положительно сказалось на свойствах бетонов, плотность и прочность увеличились. Максимальной прочностью (10 МПа) обладает образец из шихты с 40 % гранул при соотношении МФС/ЛСТ = 80/20.

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции в зависимости от температуры обработки бетона показало, что первоначально образовавшийся ньюберит после высвобождения кристаллизационной воды при 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$, далее $MgHPO_4$. На рентгенограммах бетонов из шихты, содержащей 40–50 мас. % углеродсодержащих гранул, кроме ньюберита отмечены линии бобьерита $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Для получения формовочных смесей в шихте использован брикет в соотношениях фракций: 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления: компоненты шихты смешивают, вводят магнийфосфатное связующее (плотность 1,50 г/см³), заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, подвергают сушке в форме по выбранному режиму, охлаждают вместе с сушильным шкафом и разбирают формы. Режимы температурной обработки приведены в таблице.

Режимы температурной обработки

Температура, °С	Количество времени сушки, час			
	90	Режим 1		
0,5		1	1,5	2
Режим 2, в течение 1 дня, последовательный нагрев				
90	0,5	1	1	2
180	0,5	1	2	1
Режим 3, в течение 2 дней, с промежуточным охлаждением				
90 (1 день)	0,5	1	1	2
180 (2 день)	0,5	1	2	1

На рисунке 3 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по 1–3 режимам в течение получаса соответственно.

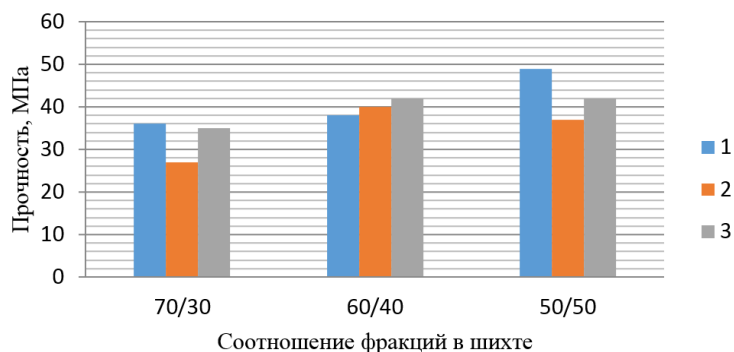


Рис. 3. Зависимость прочности от режима термообработки

Все режимы сушки формовочных смесей, содержащих 40 и 50 мас. % фракции < 0,063 мм брикета, приводят к прочности от 38 до 50 МПа.

На рисунке 4 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по 1–3 режимам в течение часа соответственно.

При всех режимах сушки прочность меньше 35 МПа для всех составов.

На рисунке 5 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по режимам 1–3 в течение двух часов соответственно.

При 2 режиме термообработки прочность составляет от 35 до 43 МПа для шихт всех составов.

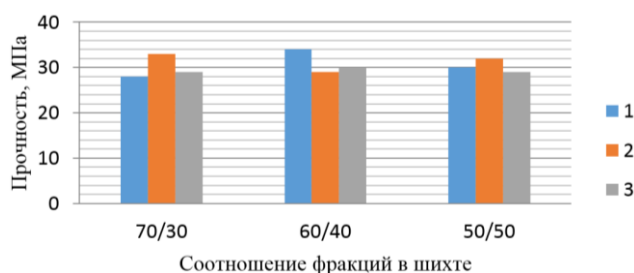


Рис. 4. Зависимость прочности от режима термообработки

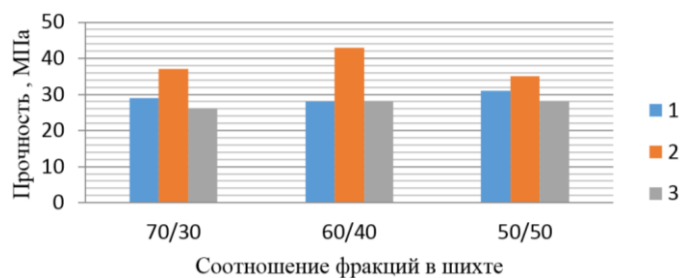


Рис. 5. Зависимость прочности от режима термообработки

Следует отметить наибольшие показатели прочности, полученные при сушке образцов по режимам 1–3: 1) из шихты с соотношением фракций брикета 50/50, режим 1 — 49 МПа; 2) из шихты с соотношением фракций брикета 60/40, режим 2 — 43 МПа; 3) из шихты с соотношением фракций 60/40 и 50/50, режим 3 — 42 МПа.

Первоначально образовавшийся ньюберит, после высвобождения кристаллизационной воды, переходит в $MgH_2P_2O_7$.

Выводы

На основе обожженного форстерита были получены: огнеупорный бетон с прочностью 29–48 МПа, плотностью до 2200 кг/м^3 ; легкий углеродсодержащий бетон с прочностью до 10 МПа, плотностью до 1550 кг/м^3 ; формовочные смеси для нагреваемой оснастки литейного производства, характеристики которых зависят от состава шихты и режима сушки. Отмечено, что нагревание в течение 0,5 ч в форме позволяет получить высокие значения показателя прочности.

Приведены данные о составе соединений, образующихся при взаимодействии обожженного форстерита с магнийфосфатной связкой для всех полученных материалов при термообработке.

Список источников

1. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные бетоны. М.: Металлургия, 1990. С. 68.
2. Хорошавин Л. Б., Перепелицын В. А., Кононов В. А. Магнезиальные огнеупоры. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
3. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008. С. 260.
4. Soudee E. Liants phosphomagnesiens — mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon. 1999. P. 266. URL: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>
5. Makio Kinoshita, Kiyoshi Itatani and Akira Kishioka Thermal analysis of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ under various reduced pressures // Gypsum and Lime. 1982. 177. P. 13–19.
6. Илларионов И. Е., Петрова Н. В., Решетников А. В., Стрельников И. А. Применение металлофосфатных связующих и смесей в литейном производстве // Литье и металлургия. 2013. № 3(72). С. 54–57.
7. Илларионов И. Е. Пути улучшения качества отливок // Литейное производство. 2016. № 1(18). С. 39–42.
8. Илларионов И. Е., Стрельников И. А., Гартфельдер В. А., Королев А. В., Шалунов Е. П., Гильманшина Т. Р. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий // Теория и технология металлургического производства. 2018. № 4 (27). С. 4–11.

9. Волков А. И., Комшилова О. Н., Новиков Г. И., Яглов В. Н. Дегидратация дигидроортофосфатов элементов II A подгруппы // Химия и химическая технология: республиканский межведомственный сборник. Минск: Высшая школа, 1982. Вып. 17. С. 34–42. URL: elibr.bestu.by/handle/123456789/32481
10. Walling S. A., Provis J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? // Chem. Rev. 2016. 116. P. 4170–4204. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463

References

1. Khoroshavin L. B. *Magnezial'nye betony*. [Magnesia concretes]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 68 p. (In Russ.).
2. Khoroshavin L. B., Perepelitsyn V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nye ognepuory* [Magnesia refractories]. Moscow, Intermet Inzhiniring, 2001, p. 576. (In Russ.).
3. Sudakas L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg, RIA “Kvintet”, 2008, 260 p. (In Russ.).
4. Soudee E. *Liants phosphomagnesiens mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat*. Lyon, 1999, 266 p. Available at: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>.
5. Kinoshita M., Itatani K., Kishioka A. Thermal analysis of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ under various reduced pressures. *Gypsum and Lime*, 1982, 177, pp. 13–19.
6. Illarionov I. E., Petrova N. V., Reshetnikov A. V., Strelnikov I. A. Primenenie metallofosfatnyh svyazuyushchih i smesej v litejnom proizvodstve [Application of metallophosphate binders and mixtures in foundry]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2013, no. 3 (72), pp. 54–57. (In Russ.).
7. Illarionov I. E. Puti uluchsheniya kachestva otlivok [Ways to improve the quality of castings]. *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry], 2016, no. 1 (18), pp. 39–42. (In Russ.).
8. Illarionov I. E., Strelnikov I. A., Gartfelder V. A., Korolev A. V., Shalunov E. P., Gilmanshina T. R. Razrabotka i primeneniye metallofosfatnyh svyazuyushchih dlya polucheniya formovochnyh, sterzhnevnyh i teploizolyacionnyh smesej i pokrytij [Development and application of metallophosphate binders for the production of molding, core and thermal insulation mixtures and coatings]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [Theory and technology of metallurgical production], 2018, no. 4 (27), pp. 4–11. (In Russ.).
9. Volkov A. I., Komshilova O. N., Novikov G. I., Yaglov V. N. Degidratatsiya digidroortofosfatov elementov II A podgruppy [Dehydration of dihydroorthophosphates of elements of the II A subgroup]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya: respublikanskiy mezhdvdomstvennyj sbornik*. [Chemistry and chemical technology: republican interdepartmental collection]. Minsk, Vysshaya shkola, 1982, vol. 17, pp. 34–42. (In Russ.). Available at: elibr.bestu.by/handle/123456789/32481.
10. Walling S. A., Provis J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chem. Rev.*, 2016, 116, pp. 4170–4204. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463

Информация об авторах

О. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

М. А. Саварина — инженер I категории;

Т. В. Шарай — инженер I категории.

Information about the authors

O. A. Belogurova — PhD (Chemistry), Researcher;

M. A. Savarina — engineer;

T. V. Sharai — engineer.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 691.54:691.32:666.972.16
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНОГО СЫРЬЯ, В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В БЕТОН

Татьяна Павловна Белогурова¹, Ирина Анатольевна Миханюшина²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*t.belogurova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9395-4705>*

Аннотация

Изучены нанодисперсные порошки кремнезема, полученные из эвдиалитового, нефелинового и нефелин-эгиринового концентратов. Порошки с удельной поверхностью до 520 м²/г, содержащие 71–81 мас. % SiO₂, исследовались в качестве кремнеземсодержащих добавок в бетоны. Показано, что наибольшую удельную поверхность и пористость имеет порошок кремнезема, выделенный из сульфатного раствора от разложения нефелинового концентрата. Установлены оптимальные дозировки добавок из различных концентратов в бетон в пределах 0,5–1,0 % от массы цемента.

Ключевые слова:

нанодисперсный диоксид кремния, кремнеземсодержащие добавки, нефелинсодержащие породы, уртит

Для цитирования:

Белогурова Т. П., Миханюшина И. А. Изучение порошков нанодисперсного диоксида кремния, полученных из побочных продуктов переработки рудного сырья, в качестве добавок в бетон // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 4. С. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

Original article

STUDY OF NANODISPersed SILICON DIOXIDE POWDERS OBTAINED FROM BY-PRODUCTS OF ORE PROCESSING AS ADDITIVES TO CONCRETE

Tatiana P. Belogurova¹, Irina A. Mikhanoshina²

^{1, 2}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*t.belogurova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9395-4705>*

Abstract

Nanodisperse silica powders obtained from eudialyte, nepheline and nepheline-aegirine concentrates have been studied. Powders with a specific surface area of up to 520 m²/g, containing 71–81 wt. % SiO₂, were investigated as silica-containing additives in concrete. It is shown that the silica powder isolated from the sulfate solution from the decomposition of nepheline concentrate has the greatest specific surface area and porosity. Optimal dosages of additives from various concentrates in concrete within 0,5–1,0% of the cement weight have been established.

Keywords:

nanodisperse silicon dioxide, silica-containing additives, nepheline-containing rocks, urtite

For citation:

Belogurova T. P., Mikhanoshina I. A. Study of nanodispersed silicon dioxide powders obtained from by-products of ore processing as additives to concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

Введение

В настоящее время проблема поиска новых видов эффективных добавок-модификаторов бетона является актуальной в области производства строительных материалов во всех странах. Использование тонко- и нанодисперсных добавок, вводимых в небольших количествах, существенно влияет на химические процессы твердения цемента и бетона, обеспечивая повышение его технологических и улучшение физико-механических свойств [1, 2]. Особый интерес ученых направлен на разработку и применение добавок на основе нанокремнезема [3–7].

Получение ультрадисперсного кремнезема связано с энергоемкими технологиями, что в значительной степени препятствует использованию его в производстве строительных материалов. В то же время кремнеземсодержащие продукты могут быть получены на основе промышленных отходов. С этой

целью в ИХТРЭМС КНЦ РАН были разработаны низкокзатратные технологии переработки побочных продуктов обогащения руд для получения ценных минералов и технических продуктов, одним из которых является тонкодисперсный аморфный кремнезем.

В работе представлены материалы исследования основных свойств порошков нанодисперсного диоксида кремния, полученных из эвдиалитового (ЭВ), нефелинового (НФ) и нефелин-эгиринового концентратов (НЭГ). Нанокремнезем из эвдиалитового концентрата был получен по разработанной в Институте химии технологии комплексной переработки эвдиалита соляно-кислотным методом [8, 9]. Диоксид кремния из нефелинового и нефелин-эгиринового концентратов синтезировали в лаборатории ОТСМ кислотным разложением раствором серной кислоты [10–12]. Полученные порошки исследовались в качестве кремнеземсодержащих добавок в бетоны.

Результаты исследований кремнеземсодержащих добавок

По данным химического анализа содержание основного компонента SiO_2 в пробах составляет от 70,99 мас. % (у пробы ЭВ) до 81,14 мас. % (у пробы НФ). Исследованиями поверхностных свойств и пористости кремнеземсодержащих добавок с помощью метода тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics) установлено, что все продукты переработки промышленных рудных концентратов обладают развитой мезопористой структурой с удельной поверхностью от 310 до 523 $\text{m}^2/\text{г}$. При этом средний диаметр пор по адсорбции составляет 6,88–8,52 нм, глубина пор — 5,98–8,38 нм и объем пор — 0,41–1,09 $\text{cm}^3/\text{г}$. Наименьшая удельная поверхность отмечена у порошка кремнезема ЭВ, полученного от разложения эвдиалитового концентрата — 310 $\text{m}^2/\text{г}$. Этот продукт обладает минимальной объемной пористостью (0,41 $\text{cm}^3/\text{г}$) и глубиной пор (5,98 нм). Наибольшую удельную поверхность имеет порошок кремнезема НФ, выделенный из сульфатного раствора от разложения нефелинового концентрата — 523 $\text{m}^2/\text{г}$. У него также максимальные показатели по объему (1,09 $\text{cm}^3/\text{г}$) и глубине пор (8,38 нм).

Определение размеров частиц порошков с помощью лазерного дифракционного анализатора SALD-201V фирмы SHIMADZU показало, что они значительно различаются по гранулометрическому составу. На рис. 1 представлено распределение частиц SiO_2 в кремнеземсодержащих добавках по размерам.

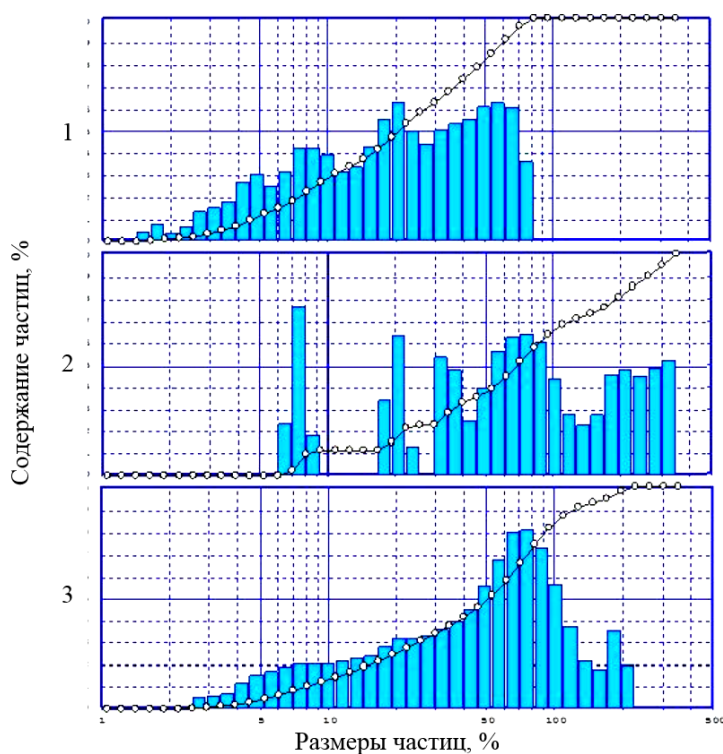


Рис. 1. Распределение частиц кремнеземсодержащих добавок: 1 — ЭВ; 2 — НФ; 3 — НЭГ

Дифференциальная кривая порошка от разложения эвдиалитового концентрата (ЭВ) показывает, что размер его частиц изменяется от 2 до 70 мкм. По интегральной кривой видно, что 75 % частиц имеют размер менее 42 мкм, 50 % — менее 20 мкм и 25 % — менее 8 %. Порошки от разложения нефелинового (НФ) и нефелин-эгиринового (НЭГ) концентратов гораздо крупнее и их размер находится в пределах 6–350 и 2–220 мкм соответственно. При этом 75 % частиц порошка НФ имеют размер менее 164 мкм, 50 % — менее 69 мкм и 25 % — менее 31 мкм. У порошка НЭГ 75 % частиц имеют размер менее 84 мкм, 50 % — менее 51 мкм и 25 % — менее 20 мкм. Таким образом, согласно гранулометрическому составу самым мелким является порошок ЭВ, а самым крупным — НФ. При этом у добавки ЭВ наименьшая удельная поверхность, а у НФ — наибольшая. По-видимому, это объясняется низкими показателями пористости порошка ЭВ и гораздо большими объемом и глубиной пор порошков НЭГ и в большей степени НФ. Также присутствует вероятность слипания мелких частиц порошков НФ и НЭГ с образованием крупных конгломератов размером до 350 мкм.

Микрофотографии частиц кремнеземсодержащих добавок, полученные на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420, приведены на рис. 2.

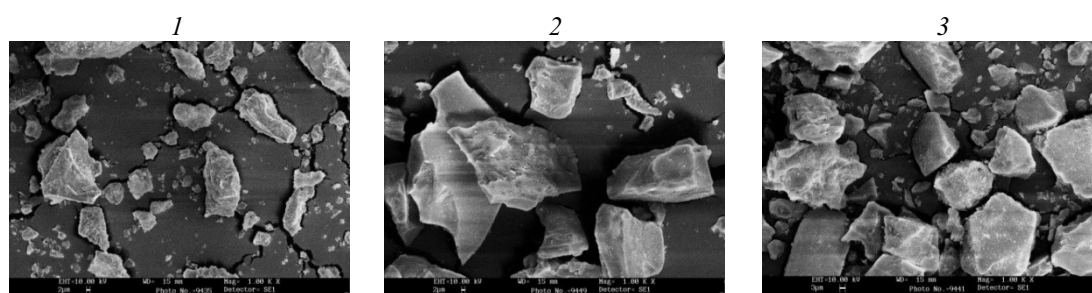


Рис. 2. Микрофотографии кремнеземсодержащих добавок: 1 — ЭВ; 2 — НФ; 3 — НЭГ. Ув. 1000

На фото при одинаковом увеличении в 1 тыс. раз отчетливо видно, что частицы порошка ЭВ представлены однородными мелкозерными (по сравнению с другими образцами) зернами с небольшим количеством еще более мелких частичек. Порошок НФ представлен самыми крупными (из исследуемых проб) частицами практически без мелкой составляющей. Частицы добавки НЭГ на фото представлены среднеразмерными (из трех проб) зернами с большим количеством мелкой фракции порошка. Данные снимки полностью подтверждают результаты гранулометрического состава порошков, определенного методом тепловой десорбции азота. Морфологически частицы всех порошков имеют оскольчатую призматическую или кубовидную форму зерен с острыми углами и гладкой поверхностью. Визуально на фото конгломерации частиц в порошках не наблюдается. Более информационные снимки поверхности образцов будут получены при дальнейшем детальном изучении структуры добавок.

Исследование добавок проводилось также методами РФА и ДТА. Согласно данным РФА, все образцы кремнеземсодержащих добавок находятся в аморфном состоянии. Как показывают результаты термографического анализа, на всех термических кривых присутствуют эндоэффекты с максимумом при температуре 110 °С, вызванные удалением адсорбированной воды, находящейся в микропорах образцов. Также на всех кривых присутствует размытый экзотермический эффект в интервале 230–310 °С, соответствующий выгоранию ряда примесей. Общие потери массы при прокаливании находятся в пределах 14,8–15,1 %, то есть являются практически одинаковыми во всех добавках.

Подбор оптимального количества добавок, вводимых в бетон

Современные высокопрочные бетоны могут быть получены на основе рационально подобранного состава с применением высококачественных заполнителей и цемента с эффективными модификаторами.

В качестве заполнителей мелкозернистых бетонов использовались отсеы дробления нефелинсодержащих пород — уррита месторождения «Коашва» и гранита месторождения «Кузрека». Как уртит, так и гранит относятся к высокопрочным породам с марками по прочности М1200, по морозостойкости F300, по истираемости И1. Для проведения экспериментов из отсеов дробления

обеих пород была выделена песчаная фракция 0–5 мм. Гранулометрический состав песка из отсевов дробления гранита был подобран таким образом, чтобы в целом соответствовать по гранулометрии песку из отсевов дробления уртита. Пески характеризуются как крупные II класса с модулем крупности $M_{кр} = 2,53$.

В качестве вяжущего для бетона использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н (ООО «СЛК Цемент», город Сухой Лог), соответствующего требованиям ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».

Для лучшей удобоукладываемости, повышения прочности бетона, равномерного распределения заполнителей и добавок в объеме материала и предотвращения агломерации частиц кремнезема при сохранении $B / Ц = 0,4$ в работе использовался суперпластификатор Glenium 51 в количестве 0,5 % от массы цемента.

Кремнеземсодержащими добавками являлись порошки кремнезема, полученные при выщелачивании нефелинового, нефелин-эгиринового и эвдиалитового концентратов.

Подбор оптимального количества добавки, вводимой в бетон, проводился на образцах-балочках размером $2 \times 2 \times 10$ см. Содержание добавки SiO_2 в составе бетона изменялось от 0,5 до 10 мас. %. Эффективность действия добавок оценивалась путем сравнения прочности при сжатии образцов бетона с добавками с прочностью бетона без добавок. При изготовлении бетонных образцов на уртите и граните был принят состав мелкозернистого бетона с соотношением цемент : заполнитель = 1 : 3 при $B / Ц = 0,4$. Для получения наиболее плотной упаковки зерен в бетонах был использован фракционный состав отсевов дробления пород в соотношении фракций $(2,5-5):(0-2,5) = 2 : 1$. Твердение бетона осуществлялось при тепловлажностной обработке (ТВО) по режиму: выдержка после формования — 20 ч, подъем температуры — 3 ч, пропаривание при температуре 80–85 °С — 6 ч, остывание — естественное. При достижении заданного срока твердения (3, 7, 14, 28 сут) образцы испытывали в соответствии с ГОСТ 310.4-76 и ГОСТ 10180-90.

Результаты прочностных испытаний образцов при сжатии представлены в виде гистограмм на рис. 3.

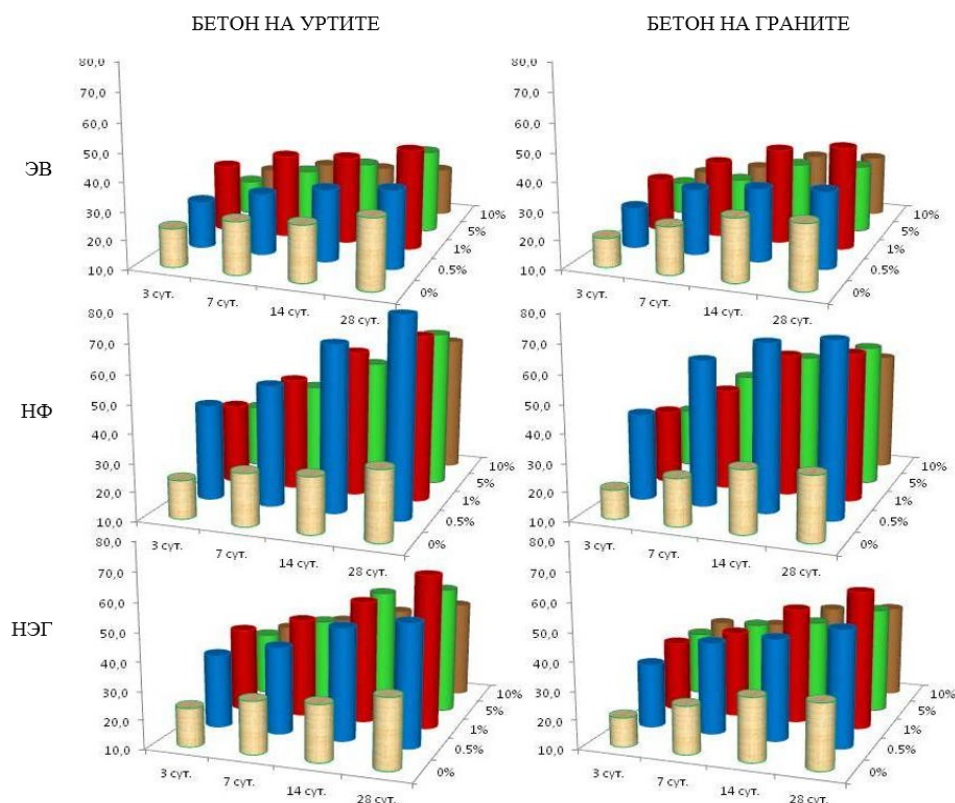


Рис. 3. Прочность бетона при сжатии в зависимости от вида и количества добавки в возрасте 3, 7, 14 и 28 сут

Результаты испытаний показали, что наибольшие прочностные показатели как при сжатии, так и при изгибе на протяжении всего времени твердения наблюдаются у образцов бетонов на обоих заполнителях при введении 0,5 % добавки НФ и 1,0 % добавок ЭВ и НЭГ. При этом более интенсивный прирост прочности у образцов с добавками по сравнению с бездобавочными составами отмечен в возрасте 3 и 7 сут (до 130 % при сжатии и 72 % при изгибе). При введении 5 % добавки прочность при сжатии образцов с добавкой ЭВ снижается уже в возрасте 3 сут, продолжает снижаться в течение 7 сут, постепенно поднимаясь при дальнейшем твердении и достигая к 28 сут прироста в 15 % по сравнению с бездобавочными образцами. Прочность при изгибе при этом падает до 8 %. При введении 10 % добавки прочность у образцов с добавкой ЭВ уменьшается на всем протяжении твердения, снижаясь к 28 сут при сжатии до 28 % и при изгибе до 17 %. Та же тенденция наблюдается у образцов с добавками НФ и НЭГ, но в меньшей степени. Таким образом, прочностными испытаниями установлено, что оптимальным количеством добавок являются 0,5 % для состава с добавкой НФ и 1,0 % для составов с добавками ЭВ и НЭГ. Эти составы были приняты для дальнейших исследований бетонов.

Выводы

Исследованиями установлено, что все дисперсные кремнеземсодержащие добавки обладают развитой удельной поверхностью от 310 до 523 м²/г и мезопористой структурой. Наиболее крупной по гранулометрическому составу является добавка НФ, мелкой — ЭВ. При этом наибольшая удельная поверхность у добавки НФ, наименьшая — у ЭВ за счет высокой пористости добавки НФ и низкой ЭВ.

При подборе оптимального количества добавки, вводимой в бетон, содержание добавки SiO₂ в составе бетона изменялось от 0,5 до 10 мас. %. Испытания показали, что наибольшие прочностные показатели наблюдаются у образцов бетонов при введении 0,5 % добавки НФ и 1,0 % добавок ЭВ и НЭГ.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности и перспективности использования нанодисперсных кремнеземсодержащих добавок, полученных при переработке побочных продуктов рудного сырья, что позволит получать высококачественные мелкозернистые бетоны с использованием отсевов дробления нефелинсодержащих пород и расширить ресурсный потенциал нерудных строительных материалов Арктической зоны России.

Список источников

1. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. М.: АСВ, 2006. С. 368.
2. Гувалов А. А., Кузнецова Т. В., Аббасова С. И. Повышение эффективности цементных вяжущих с использованием кремнеземсодержащего модификатора // Строительные материалы. 2018. № 11. С. 56–59.
3. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д. Н. Коротких, Е. М. Артамонова, Е. М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 2. С. 42–49.
4. Артамонова О. В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Воронеж: Воронежский ГАСУ. 2016. С. 100.
5. Копаница Н. О., Саркисов Ю. С., Демьяненко О. В. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // Вестник ТГАСУ. 2016. № 5. С. 140–150.
6. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Бардаханов С. П. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 52–55.
7. Влияние нанокремнезема и типа заполнителя на свойства высокопрочного бетона / К. Янкович, С. Й. Станкович, М. Стоянович и др. // Цемент и его применение. 2017. № 4. С. 118–120.
8. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина, А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич, Е. А. Майорова // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167–172.
9. Разработка солянокислотной комплексной технологии эвдиалита / В. И. Захаров, Н. Б. Воскобойников, Г. С. Скиба и др. // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 83–85.
10. Пат. РФ № 2179527 Способ переработки силикатного сырья // В. И. Захаров, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров. БИ № 5, 2002.
11. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: монография / В. И. Захаров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 1995. Ч. 1. С. 181.

12. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремниевых продуктов / В. И. Захаров и др. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729–1735.

References

1. Bazhenov Yu. M., Dem'yanova V. S., Kalashnikov V. I. *Modificirovannye vysokokachestvennye betony* [Modified high quality concretes]. Moscow, ACB, 2006, p. 368. (In Russ.).
2. Guvalov A. A., Kuznecova T. V., Abbasova S. I. [Increasing the efficiency of cement binders using a silica-containing modifier]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2018, iss. 11, pp. 56–59. (In Russ.).
3. Korotkih D. N., Artamonova E. M., Chernyshov E. M. O trebovaniyah k nanomodificiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh cementnykh betonov [On the requirements for nano-modifying additives for high-strength cement concrete] *Nanotekhnologii v stroitel'stve: Nauchnyj internet-zhurnal* [Nanotechnologies in construction: scientific internet journal], 2009, iss. 2, pp. 42–49. (In Russ.).
4. Artamonova O. V. *Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tehnologii stroitel'nykh kompozitov* [Synthesis of nano-modifying additives for the technology of building composites]. Voronezh, Voronezhskij GASU, 2016, p. 100.
5. Kopanica N. O., Sarkisov Yu. S., Dem'yanenko O. V. [The use of nanodispersed silica in the production of building mixtures]. *Vestnik TGASU* [Herald of Tomsk State Construction University], 2016, iss. 5, pp. 140–150. (In Russ.).
6. Urhanova L. A., Lhasaranov S. A., Bardahanov S. P. Modificirovannyj beton s nanodispesnymi dobavkami [Modified concrete with nanodispersed additives]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2014, iss. 8, pp. 52–55. (In Russ.).
7. Yankovich K., Stankovich S. J., Stoyanovich M. et al. Vlijaniye nanokremnezema i tipa zapolnitelya na svojstva vysokoprochnogo betona [Influence of nanosilica and type of filler on the properties of high-strength concrete]. *Cement i ego primenenie* [Cement and its application], 2017, iss. 4, pp. 118–120. (In Russ.).
8. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Majorova E. A. Poluchenije amorfnogo kremnezema iz shlakov tsvetnoj metallurgii i ego ispol'zovanie dlya magnezial'nykh vjashushchih [Obtaining amorphous silica from non-ferrous metallurgy slags and its use for magnesia binders]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2014, iss. 3, pp. 167–172. (In Russ.).
9. Zaharov V. I., Voskoboynikov N. B., Skiba G. S. et al. Razrabotka soljanokisloy kompleksnoj tehnologii evdialita [Development of hydrochloric acid complex technology of eudialyte] *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of Mining institute], 2005, vol. 165, pp.83–85. (In Russ.).
10. Zakharov V. I., Matveev V. A., Mayorov D. V. Pat. RF No. 2179527 Sposob pererabotki silikatnogo syr'ya [Method for processing silicate raw materials], BI no. 5, 2002. (In Russ.).
11. Zaharov V. I. et al. *Himiko-tehnologicheskije osnovy i razrabotka novykh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnykh aljumosilikatov: monografija* [Chemical and technological foundations and development of new directions for the complex processing and use of alkaline aluminosilicates]. Apatity, KNC RAN, 1995, part 1, p. 181. (In Russ.).
12. Zaharov V. I. et al. Issledovanie vlijaniya uslovij kislotoj pererabotki nefelina na strukturno-poverhnostnyje svojstva obrazujushchihhsja kremnievykh produktov [Study of the influence of the conditions of acid processing of nepheline on the structural and surface properties of the resulting silicon products]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of applied chemistry], 2012, vol. 85, iss. 11, pp. 1729–1735. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. П. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. А. Миханюшина — ведущий инженер.

Information about the authors

T. P. Belogurova — PhD (Technical), Researcher;
I. A. Mikhanoshina — Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 661:691.5:691.311
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ ДИГИДРАТНОГО ГИПСА В ПОЛУГИДРАТНЫЙ В ВОДЕ

**Елена Владимировна Богатырева¹, Михаил Владимирович Генкин²,
Алексей Владимирович Евтушенко³, Алексей Александрович Комков⁴**

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

² *«Объединенная химическая компания Уралхим», Москва, Россия*

¹ *bogatyreva.ev@misis.ru*

² *mikhail.genkin@uralchem.com*

³ *evtush1@yandex.ru*

Аннотация

Исследована возможность перехода $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в воде при кипении при атмосферном давлении. Показано, что данный переход возможен, если проведена предварительная механоактивация кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова:

дигидратный гипс, полугидратный гипс, механоактивация, конверсия

Для цитирования:

Низкотемпературная конверсия дигидратного гипса в полугидратный в воде / Е. В. Богатырева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

Original article

LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF DIHYDRATE GYPSUM INTO SEMI-HYDRATE GYPSUM IN WATER

Elena V. Bogatyrev¹, Mikhail V. Genkin², Alexey V. Evtushenko³, Alexey A. Komkov⁴

¹ *MISIS University of Science and Technology, Moscow, Russia*

² *JSC United Chemical Company Uralchem, Moscow, Russia*

¹ *bogatyreva.ev@misis.ru*

² *mikhail.genkin@uralchem.com*

³ *evtush1@yandex.ru*

Abstract

The possibility of the transition of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in water at boiling at atmospheric pressure is investigated. It is shown that this transition is possible if preliminary mechanical activation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals is carried out.

Keywords:

dihydrate gypsum, semi-hydrate gypsum, mechanical activation, conversion

For citation:

Low-temperature conversion of dihydrate gypsum into semi-hydrate gypsum in water / E. V. Bogatyreva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

Введение

В работах [1, 2] показано, что наиболее полное извлечение РЗМ из фосфогипса достигается при переводе полугидратной формы гипса в дигидратную. При этом в раствор переходит до 96 % содержащихся в фосфогипсе РЗМ (лантаноиды и иттрий), но в отвалах производства фосфорной кислоты гипс находится в дигидратной форме также, как и при получении фосфорной кислоты дигидратным методом.

Целью данной работы является исследование конверсии механически активированного гипса в полугидрат при низкотемпературной обработке в воде. Частично результаты работы были изложены ранее в работе [3].

Полугидратная форма гипса была впервые описана и изучена Милоном в 1847 г. [4]. В дальнейшем формы гипса, их дегидратацию и гидратацию изучали Ле Шателье [5, 6], Армстронг [7], Вант Гофф с сотрудниками [8–12], Дэвис [13] и др. К 1930-м гг. были установлены кристаллические формы гидратов сульфата кальция и условия их взаимного превращения [13, 14].

Вант-Гофф и Армстронг [8, 10] определили температуру, при которой упругость паров воды в гипсе достигает атмосферного давления — 101,45 °С, и установили, что переход дигидрат-полуидрат при нагреве гипса в воде происходит при 10 °С. При более низких температурах происходит обратная гидратация полуидрата.

В работе [15] показано, что в полуидратной форме гипса могут присутствовать две кристаллические структуры с разным содержанием кристаллизационной воды — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$, их соотношение может определять свойства полуидратного гипса.

В работе Дэвиса [13] описано получение полуидрата при длительном кипячении дигидрата (до 8 ч) в чистой воде при атмосферном давлении. Он использовал кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, свежеполученные непосредственно перед нагревом: при растворении в холодной воде навески полуидрата и последующего нагрева раствора до 52,5 °С с выпадением мельчайших кристалликов дигидрата. Позже, анализируя данные по растворимости различных форм CaSO_4 в воде, Рамсдел сделал вывод, что переход $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в воде вполне возможен при 98 °С, но практически осуществить данный переход авторам не удалось [16].

Косенко и Беляков [17, 18] изучали дегидратацию гипса в условиях ударно-истирающего воздействия и показали, что благодаря сочетанию нагрева при механическом воздействии и потери воды в зонах высокого давления, возникающих в зоне точечного контакта, происходит дегидратация с образованием смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и незначительных количеств ангидрида CaSO_4 .

Следует отметить, что при механическом воздействии (механической активации) на твердые тела происходит деформация кристаллической решетки твердого тела с образованием линейных и точечных дефектов, например, сдвиг слоев, изменение объема элементарной ячейки и т. п. При этом часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается твердым телом с увеличением запаса свободной (внутренней и поверхностной) энергии.

Термин «запасенная энергия» характеризует избыточную энергию, которую приобретает материал после механической активации.

Оценку степени деформации кристаллической решетки двуводного гипса проводилась по количеству запасенной энергии с помощью методики, изложенной в работе [19]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_S + \Delta E_e,$$

где ΔE_d — количество энергии, запасенной в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки соединения:

$$\Delta E_d = K E_{latt},$$

где K — коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки соединения (по модулю); E_{latt} — энергия кристаллической решетки соединения; ΔE_S — количество энергии, запасенной в виде поверхности областей когерентного рассеивания (ОКР):

$$\Delta E_S = 6 E_{Surf} V_{mol} (1 / D_i - 1 / D_0),$$

где E_{Surf} — поверхностная энергия соединения до активации; V_{mol} — мольный объем соединения; D_i , D_0 — размеры областей когерентного рассеивания соединения после механической активации и до нее соответственно; ΔE_e — количество энергии, запасенной в виде микродеформаций:

$$\Delta E_e = 1,5 E_Y (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{mol},$$

где E_Y — модуль Юнга соединения; ε_i , ε_o — среднеквадратичная микродеформация соединения после механической активации и до нее соответственно.

Было установлено, что количество запасенной энергии, соответствующей изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки двуводного гипса, областей когерентного рассеивания и микродеформаций, коррелирует со степенью конверсии двуводного гипса в альфа-полуидрат. Наибольший эффект активирования проявляется при количестве запасенной энергии, соответствующем изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, не менее 310 кДж/моль и суммарном количестве запасенной энергии, соответствующем изменению поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций, в диапазоне от 5,6 до 5,8 кДж/моль. Степень конверсии двуводного гипса в альфа-полуидрат при этом составляет 85–90 %, а суммарная степень конверсии двуводного гипса достигает 93–99,4 %.

Результаты

Предварительную механоактивацию (МА) гипса проводили в планетарной центробежной мельнице марки ЛАИР-0,015 при соотношении масс шаров к гипсу 80 : 1, ускорении 35 g, продолжительности механоактивации 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 4 мин.

Механической активации подвергали двуводный гипс, содержащий более 90 % фракции крупностью более 0,060 мм.

«Сухой» режим обработки выбран для механоактивации потому, что именно при нем достигается максимальное накопление дефектов в структуре, так как исключается эффект Ребиндера, способствующий снятию внутренних напряжений. Фазовый состав образцов гипса после МА приведен в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав образцов гипса после МА

Фаза	Исх.	Продолжительность МА, мин				
		0,5	1,0	1,5	2	4
Содержание фаз, %						
Ca S O ₄ 2 H ₂ O (gypsum)	100	91,1 ± 0,1	91,5 ± 0,1	88,4 ± 0,1	91,0 ± 0,1	38,2 ± 0,1
Ca S O ₄ 0,5 H ₂ O	–	8,9 ± 0,1	8,5 ± 0,1	11,6 ± 0,1	9,0 ± 0,1	61,8 ± 0,1

Явного образования воды после МА исходного гипса в течение 1–2 мин не обнаружено. Тогда как у образца после 4 мин этот факт был отмечен. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после 0,5–2 и 4 мин механообработки показал конверсию гипса в полугидрат с 9,0–11 до 61,8 % соответственно.

При обработке 4 мин уже появляется свободная вода (61,8 % дигидрата перешло в полугидратную форму).

Далее образцы подвергли выщелачиванию: $m_{\text{навески}} = 5$ г; т:ж = 1:10; реагент — дистиллированная вода; $t = 97\text{--}100$ °C; $\tau_{\text{в}} = 4$ ч. Характеристики продуктов выщелачивания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики продуктов выщелачивания

Продолжительность МА, мин	Исх.	0,5	1,0	1,5	2	4
Цвет осадка	Белый	Белый	Белый	Белый	Белый с сероватым оттенком	Белый с бежевым оттенком
Фазовый состав осадка, % CaSO ₄ 2 H ₂ O (gypsum)	95,9 ± 0,1	17,4 ± 0,1	7,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	97,9 ± 0,0	18,4 ± 0,1
Ca S O ₄ 0,5 H ₂ O	4,1 ± 0,1	65,9 ± 0,1	84,5 ± 0,2	89,7 ± 0,1	2,1 ± 0,0	81,6 ± 0,1
Ca S O ₄	Н/о	16,8 ± 0,1	8,3 ± 0,1	9,8 ± 0,1	Н/о	Н/о
Структурные характеристики гипса по РСА						
D_i, D_0 — размеры областей когерентного рассеивания соединения, Å	1062	538,5	446,5	422,0	422,8	494,3
$\varepsilon_i, \varepsilon_o$ — среднеквадратичная микродеформация соединения %	0,19	0,34	0,25	0,19	0,13	0,11
Количество запасенной энергии						
ΔE_d кДж/моль	0	408,0	312,3	999,5	738,2	888,9
$\Delta E_s + \Delta E_e$ кДж/моль	0	4,706	5,607	5,812	6,030	4,707

Примечание. $E_{\text{int}} = 18161,93$ кДж/моль (определена методом Ферсмана (20)); $V_{\text{mol}} = 74,78$ см³/моль; $E_{\text{surf}} = 0,907$ Дж/м² и $E_{\text{Г}} = 110$ ГПа (определены по методике, изложенной в работе [21]).

Для исходного гипса степень конверсии в полугидрат составила 4,1 %.

Механоактивация исходного гипса в течение 0,5 мин обеспечивает конверсию гипса на ~83 %. При этом в осадке 65,9 % в виде полугидрата и 16,8 % в виде ангидрита.

Увеличение продолжительности МА до 1 мин сопровождается увеличением степени конверсии гипса на 10 %, а доля полугидрата возрастает до 85 %.

Дальнейшее увеличение продолжительности МА до 1,5 мин приводит к степени конверсии гипса до 99,4% и максимальному содержанию полугидрата в осадке — 89,7 %.

Обнаружено, что содержание фазы полугидрата в гипсе после МА в течение 2 мин не только не возрастает, а уменьшается, тогда как после МА в течение 4 мин обнаружен рост содержания фазы полугидрата.

Выводы

Предварительная механоактивация гипса в течение 1,5 мин с последующим его выщелачиванием водой при температуре 97–100 °С в течение 4 ч обеспечивают максимальную степень конверсии гипса в полугидрат (99,4 %) и являются оптимальными режимами процесса.

При этом режиме МА размер области когерентного рассеяния (D_i) достигает минимума. При увеличении продолжительности обработки D_i начинает расти и, соответственно, падает степень конверсии двухводного гипса.

Количество запасенной энергии, соответствующей изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки двухводного гипса, областей когерентного рассеивания и микродеформаций коррелирует со степенью конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат. При условии, что количество запасенной энергии, соответствующее изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, составляет не менее 310 кДж/моль и суммарное количество запасенной энергии, соответствующее изменению поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций, находится в диапазоне от 5,6 до 5,8 кДж/моль, степень конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат составляет 85–90 %, а суммарная степень конверсии двухводного гипса достигает 93–99,4 % после обработки активированного таким образом двухводного гипса водой при температуре 97–100 °С в течение 4 ч при атмосферном давлении.

Список источников

1. Генкин М. В., Евтушенко А. В., Комков А. А., Сафиулина А. М., Спиридонов С. В., Швецов С. В. Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. RU 2528576 2014 г.
2. Генкин М. В., Евтушенко А. В., Комков А. А., Сафиулина А. М., Спиридонов В. С., Швецов С. В. Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. RU 2528573 2013 г.
3. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Кучина И. Ю., Евтушенко А. В. Способ получения высокопрочного гипса. RU 2613388 2015 г.
4. Millon E. Remarks of some examples of chemical affinity. Ann. Chim. Phys. 1847 г. V. 19. 3, P. 222–230.
5. Le Chatelier H. Recherches experimentales sur in constitution des mortiers hydrauliques. 1st Edn. Paris, 1887.
6. Le Chatelier H. Concerning the setting of plaster. Compt. Rend. 1883. V. 96. P. 1668–1671.
7. Armstrong E. F. Dissertation. Berlin, 1901.
8. Van't Hoff J. H., Armstrong E. F. Sitzber. Akad. 1900. P. 563.
9. Van't Hoff J. H., Weigert F. Sitzber. Akad. 1901. P. 1140.
10. Van't Hoff J. H., Just, G. Sitzber. Akad. 1903. P. 249.
11. Van't Hoff J. H. [et al.] Gypsum and Anhydrite. Z. Phys. Chem. 1903. V. 45. P. 257–306.
12. Van't Hoff J. H., Hinrichsen, W., Weigert, F. Sitzber. Akad. 1901. P. 570.
13. Davis W. A. The nature of the changes involved in the production and setting of plaster-of-Paris. J Soc Chem Ind 1907. V. 26. P. 727–738.
14. Будников П. П. Гипс и его исследование. 2-е изд. Л.: Академия Наук СССР, 1933.
15. Бушуев Н. Н. Кристаллогидратная вода в структурах $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. 3. С. 610–615.
16. Ramsdell L. S. и Partridge E. P. The crystal forms of calcium sulphate. J. Mineralogical Society of America February 1929. V. 14. 2. P. 59–74.
17. Косенко Н. Ф., Беляков А. С. Способ получения высокопрочного гипса. 2392241 RU, 18 05 2009 г. С. 1.
18. Косенко Н. Ф., Беляков А. С., Смирнова М. А. Изменение фазового состава $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных способах механохимической активации // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. 5. С. 615–620.
19. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Оценка доли энергии, запасённой при механической активации минерального сырья. Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 242–247.
20. Ферсман А. Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. 4. С. 588.
21. Зуев В. В., Аксенова Г. А., Мочалов Н. А. [и др.] Исследование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств // Обогащение руд. 1999. Т. 1–2. С. 48–53.

References

1. Genkin M. V., Yevtushenko A. V., Komkov A. A., Safulina A. M., Spiridonov S. V., Shvetsov S. V. *Sposob izvecheniya redkozemel'nykh metallov i polucheniya stroitel'nogo gipsa iz fosfogipsa polugidrata* [A method for extracting rare earth metals and obtaining construction gypsum from phosphogypsumsemihydrate]. RU 2528576, 2014. (In Russ.).
2. Genkin M. V., Yevtushenko A. V., Komkov A. A., Safulina A. M., Spiridonov S. V., Shvetsov S. V. *Sposob izvecheniya redkozemel'nykh metallov i polucheniya stroitel'nogo gipsa iz fosfogipsa polugidrata* [Method of extraction of rare earth metals and production of construction gypsum from phosphogypsum semi-hydrate]. RU 2528573 2013. (In Russ.).
3. Bogatyreva E. V., Ermilov A. G., Kuchina I. Yu., Yevtushenko A. V. *Sposob polucheniya vysokoprochnogo gipsa* [Method of obtaining high-strength gypsum]. RU 2613388 2015. (In Russ.).
4. Millon E. Remarks of some examples of chemical affinity. *Ann. Chim. Phys.* 1847, vol. 19, 3, pp. 222–230.
5. Le Chatelier H. *Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. 1st Edn. Paris: B. N., 1887.
6. Le Chatelier H. Concerning the setting of plaster. *Compt. Rend.* 1883, vol. 96, pp. 1668–1671.
7. Armstrong E. F. *Dissertation*. Berlin, B. N., 1901.
8. Van't Hoff, J. H., Armstrong E. F. *Sitzber. Akad.* 1900, p. 563.
9. Van't Hoff, J. H., Weigert, F. *Sitzber. Akad.* 1901, p. 1140.
10. Van't Hoff, J. H., Just G. *Sitzber. Akad.* 1903, p. 249.
11. Van't Hoff, J. H. [et al.] Gypsum and Anhydrite. *Z. Phys. Chem.* 1903, vol. 45, pp. 257–306.
12. Van't Hoff, J. H., Hinrichsen, W. and Weigert, F. *Sitzber. Akad.* 1901, p. 570.
13. Davis W. A. The nature of the changes involved in the production and setting of plaster-of-Paris. *J Soc Chem Ind* 1907, vol. 26, pp. 727–738.
14. Budnikov P. P. *Gips i ego issledovanie. 2-e izdanie* [Gypsum and its research. 2nd edition]. Leningrad, Academy of Sciences of the USSR, 1933. (In Russ.).
15. Bushuev N. N., *Kristallogidratnaya voda v strukturah $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$* [Crystalhydrate water in $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ structures]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1982, vol. 27, 3, pp. 610–615. (In Russ.).
16. Ramsdell L. S., Partridge E. P. The crystal forms of calcium sulfate. *J. Mineralogical Society of America* February 1929, vol. 14, 2, pp. 59–74.
17. Kosenko N. F., Belyakov A. S. *Sposob polucheniya vysokoprochnogo gipsa* [A method for obtaining high-strength gypsum]. 2392241 RU, 2009. (In Russ.).
18. Kosenko N. F., Belyakov A. S. and Smirnova M. A. *Izmenenie fazovogo sostava $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri razlichnykh sposobakh mekhanohimicheskoy aktivatsii* [Change in the phase composition of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at various methods of mechanochemical activation]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2010, vol. 46, 5, pp. 615–620. (In Russ.).
19. Bogatyreva E. V., Ermilov A. G. *Ocenka doli energii, zapasynnoy pri mekhanicheskoy aktivatsii mineral'nogo syr'ya* [Estimation of the share of energy stored during mechanical activation of mineral raw materials]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2008, vol. 44, pp. 242–247. (In Russ.).
20. Fersman A. E., *Izbrannye trudy* [Selected works]. Moscow, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1958, p. 588, vol. 4. (In Russ.).
21. Zuev V. V., Aksenova G. A., Mochalov N. A. [et al.] *Issledovanie velichin udel'nykh energiy kristallicheskih reshetok mineralov i neorganicheskikh kristallov dlya ocenki ih svoystv* [Investigation of the values of specific energies of crystal lattices of minerals and inorganic crystals for assessing their properties]. *Obogashchenie rud* [Ore enrichment], 1999, vol. 1–2, pp. 48–53. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. В. Богатырева — доктор технических наук, профессор;
М. В. Генкин — заместитель генерального директора;
А. В. Евтушенко — кандидат химических наук, ведущий специалист;
А. А. Комков — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

E. V. Bogatyreva — Doctor of Technical Sciences, Professor;
M. V. Genkin — Deputy General Director;
A. V. Evtushenko — PhD (Chemistry), Leading Specialist;
A. A. Komkov — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 24.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 662.613.136
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОУХОДОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ С ДОБАВКАМИ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

**Александр Михайлович Калинин¹, Елена Владимировна Калинин²,
Екатерина Алексеевна Кругляк³, Алла Геннадьевна Иванова⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³e.krugliak@ksc.ru

⁴a.ivanova@ksc.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований по синтезу геополимеров на основе механоактивированных смесей золы Апатитской ТЭЦ с карбонатами магния, кальция, стронция и бария. Показано, что с точки зрения прочности геополимеров кальцит CaCO_3 является самой эффективной добавкой к золе. Влияние карбонатной добавки к золе на физико-механические свойства геополимеров рассмотрено с позиций реакционной способности карбонатов щелочно-земельных металлов в отношении щелочного агента.

Ключевые слова:

геополимеры, зола ТЭЦ, карбонаты, механоактивация

Благодарности:

статья выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-03-00486.

Для цитирования:

Применение механоактивации для получения геополимерных материалов на основе золоотходов сжигания угля с добавками карбонатных минералов / А. М. Калинин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 168–174. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

Original article

APPLICATION OF MECHANOACTIVATION FOR OBTAINING GEOPOLYMER MATERIALS BASED ON COAL COMBUSTION FLY ASH WASTES WITH ADDITIVES OF CARBONATE MINERALS

Aleksandr M. Kalinkin¹, Elena V. Kalinkina², Ekaterina A. Kruglyak³, Alla G. Ivanova⁴

^{1–4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³e.krugliak@ksc.ru

⁴a.ivanova@ksc.ru

Abstract

The results of studies on the synthesis of geopolymers based on mechanically activated mixtures of fly ash from Apatitskaya Thermal Power Plant with magnesium, calcium, strontium, and barium carbonates are presented. It has been shown that in terms of geopolymer strength, calcite CaCO_3 is the most effective additive to the fly ash. The influence of the carbonate addition to the fly ash on the physical-mechanical properties of geopolymers has been considered from the standpoint of the reactivity of alkaline earth metal carbonates with respect to the alkaline agent.

Keywords:

geopolymers, fly ash, carbonates, mechanoactivation

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the Russian Science Foundation, project No. 20-03-00486.

For citation:

Application of mechanoactivation for obtaining geopolymer materials based on coal combustion fly ash wastes with additives of carbonate minerals / A. M. Kalinkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 168–174. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

Введение

Синтез геополимерных материалов на основе зол ТЭЦ и другого техногенного сырья является предметом активных исследований в последние годы. Геополимеры — подкласс вяжущих щелочной

активации; их получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (растворы гидроксида натрия, жидкое стекло). Геополимерные материалы рассматриваются в качестве потенциальной замены портландцементу и перспективны для применения в качестве эффективных и экологически безопасных цементов и бетонов в строительной индустрии [1, 2]. Кроме того, геополимеры, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, могут использоваться как матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радиоактивных отходов, а также как материалы для огне- и теплозащиты, для защиты от радиации, для очистки сточных вод и др. [3–5].

Недостатком низкокальциевой золы ТЭЦ является ее невысокая реакционная способность в геополимерном синтезе. Для ее повышения применяют предварительную механоактивацию (МА) золы [6, 7]. Другим подходом для улучшения характеристик геополимеров является введение в золу различных добавок, в том числе карбонатных. В частности, установлено, что введение в золу известняка способствует росту прочности, причем карбонат не только играет роль наполнителя, но также может являться активной добавкой, то есть влиять на процессы геополимеризации золы [8–14]. Механизм влияния добавок карбонатов на формирование геополимерных структур при взаимодействии золы со щелочными агентами во многом остается неизученным. Нами впервые для синтеза геополимеров применены одновременно оба экспериментальных подхода — дозированное введение природных и синтетических карбонатов щелочно-земельных металлов в золу и МА полученных смесей. Ранее были изучены геополимерные композиции на основе золы с добавками природных карбонатных минералов — кальцита [15], доломита [16] и магнезита [17]. В качестве щелочного агента был использован раствор гидроксида натрия, твердение проводилось при нормальных условиях. Показано, что добавка до 10 % кальцита или доломита к низкокальциевой золе и последующая МА смеси существенно повышают прочность при сжатии геополимеров, причем наблюдается синергетический эффект указанных двух факторов. В отличие от кальцита и доломита, добавка магнезита к золе не приводит к улучшению прочностных характеристик композиционного геополимера. Для изученных карбонатов кальция и магния прочность соответствующих композиционных геополимеров уменьшается в ряду CaCO_3 (кальцит) > $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит) > MgCO_3 (магнезит).

Целью данной работы в развитие наших предыдущих исследований [15–17] является синтез геополимеров на основе механоактивированных бинарных смесей золы с карбонатами стронция SrCO_3 и бария BaCO_3 , а также сравнение влияния карбонатной добавки к золе на физико-механические свойства геополимеров в ряду карбонатов щелочно-земельных металлов.

Результаты

Для получения геополимеров использовали низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ (Мурманская область), кальцит (Ковдорский массив, Мурманская область), магнезит марки СМ-1 Саткинской группы месторождений производства ООО «Группа “Магнезит”» (город Сатка, Челябинская область), а также синтетические карбонаты стронция и бария марки «чда». Химический состав золы, кальцита и магнезита приведен в работах [15, 17].

Помимо стеклофазы, основного компонента золы, ее кристаллическими компонентами являются α -кварц и муллит. В карбонатах примесными минералами являются: в кальците — авгит и полевошпат (< 2 %), в магнезите — доломит, тальк и α -кварц (< 3 %). Для проведения МА сырья использовали центробежно-планетарную мельницу АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм. Условия МА: центробежный фактор — 40 g; отношении массы шаров к массе загрузки — 6 : 1, продолжительность МА — до 400 с. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом $0,02^\circ$ (2θ), время накопления сигнала в каждой точке — 1 с. Для синтеза геополимеров механоактивированные смеси золы с карбонатами (содержание карбонатной добавки в смеси составляло 1–10 мас. %) смешивали с 8,3 М раствором NaOH до получения теста нормальной густоты, из которого формировали кубики размером $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см. Расход щелочи составлял 6 % в пересчете на Na_2O по отношению к массе механоактивированной композиции. Образцы твердели на воздухе температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности — 95–100 %.

Данные по прочности при сжатии геополимеров на основе смесей золы карбонатами MCO_3 (M — Mg, Ca, Sr, Ba), механоактивированных 180 с, в возрасте 28 и 180 сут представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Полученные данные позволили выявить следующие закономерности. Кальцит

(карбонат Ca) в качестве добавки к золе гораздо эффективнее других карбонатов для всех сроков твердения. С увеличением содержания кальцита в смеси с золой прочность при сжатии непрерывно возрастает. Добавление карбонатов Mg, Sr и Ba к золе не улучшает прочность геополимера. Вместе с тем, прочность геополимеров на основе большинства этих смесей фактически не снизилась или снизилась в относительно небольшой степени по сравнению с геополимерами на основе бездобавочной золы (0 % карбоната). Таким образом, для изученных процессов геополимеризации смесей золы с карбонатами Mg, Ca, Sr и Ba кальций заметно выделяется из группы щелочноземельных металлов Периодической системы Д. И. Менделеева.

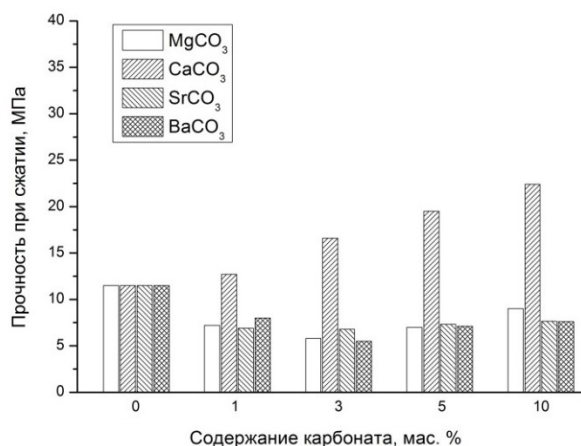


Рис. 1. Влияние содержания MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в смеси с золой на прочность при сжатии геополимеров в возрасте 28 сут. Время МА смеси — 180 с

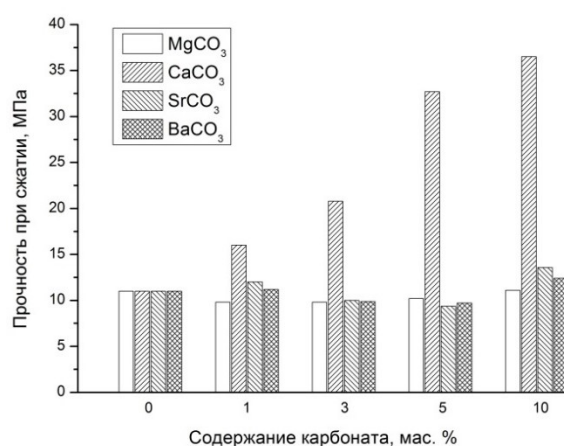


Рис. 2. Влияние содержания MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в смеси с золой на прочность при сжатии геополимеров в возрасте 180 сут. Время МА смеси — 180 с

Для оценки реакционной способности карбонатов MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в отношении раствора гидроксида натрия были вычислены стандартные энергии Гиббса реакций $\Delta_r G^\circ$ (298):



где M — Mg, Ca, Sr, Ba.

Концентрация исходного раствора NaOH (5 m) была выбрана для максимального приближения к условиям геополимерного синтеза, а также потому, что для этого раствора имеются надежные данные по коэффициентам активности [18], необходимые для расчета энергии Гиббса образования раствора. При этом предполагалось, что продуктами реакции являются 2,5 m раствор Na_2CO_3 и твердый гидроксид $M(OH)_2$. Энергия Гиббса образования раствора соды была вычислена по данным работы [19], а для твердых фаз (MCO_3 и $M(OH)_2$) взята из базы данных ИВТАНТЕРМО [20]. Рассчитанные значения $\Delta_r G^\circ$ (298) реакций (1) составили $-46,1$, $+4,8$, $+44,0$ и $+56,5$ кДж/моль для Mg, Ca, Sr и Ba соответственно. Это означает, что реакция (1) термодинамически весьма благоприятна для магния и запрещена для стронция и бария, при этом кальций находится в переходной зоне. Необходимо учитывать, что при синтезе геополимеров с раствором гидроксида натрия одновременно реагируют карбонаты и зола, то есть взаимодействие является более сложным, поэтому результаты расчетов следует рассматривать как оценочные.

Для проверки адекватности термодинамических расчетов нами были проведены эксперименты по выщелачиванию смесей (80 % зола + 20 % MCO_3) (M – Sr, Ba), механоактивированных 180 с, раствором гидроксида натрия. Для выщелачивания образцов использовали 8,3 M раствор NaOH. К 1 г смеси добавляли 40 мл щелочи, затем перемешивали полученную суспензию на магнитной мешалке при комнатной температуре (20–22 °C) в течение 24 ч. После перемешивания суспензии твердую фазу отфильтровывали, промывали водой, высушивали и определяли состав твердого остатка методом РФА. Отмечается, что в случае карбонатов стронция (рис. 3) и бария (рис. 4) изменений после выщелачивания по данным РФА, а также ИК-спектроскопии (не приведены) не наблюдается. В наших предыдущих

работах было показано, что при взаимодействии МА-смеси (зола + $MgCO_3$) со щелочью образуется гидроталькит $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ и, возможно, аморфные основные карбонаты магния [17]. Кальцит по сравнению с магнезитом менее реакционно способен в геополимерном синтезе, в небольшой степени трансформируясь в $Ca(OH)_2$ и ватерит (полиморфная разновидность $CaCO_3$) [15]. Таким образом, в целом оценка реакционной способности карбонатов в отношении щелочного агента на основе $\Delta_r G^\circ$ (298) реакций (1) согласуется с экспериментальными данными.

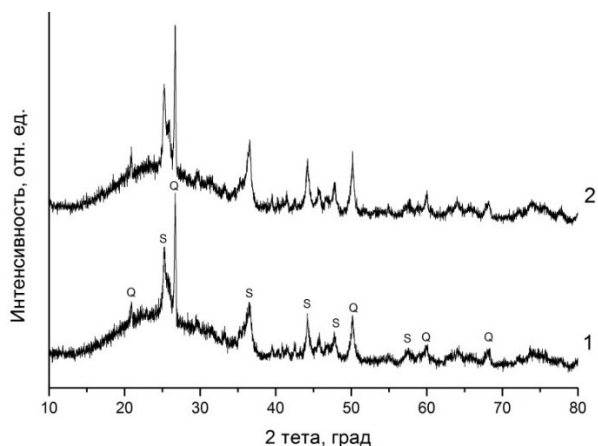


Рис. 3. Рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % $SrCO_3$), механоактивированной 180 с, до (1) и после (2) выщелачивания раствором гидроксида натрия. Твердые фазы: Q — α -кварц; S — $SrCO_3$ (стронцианит)

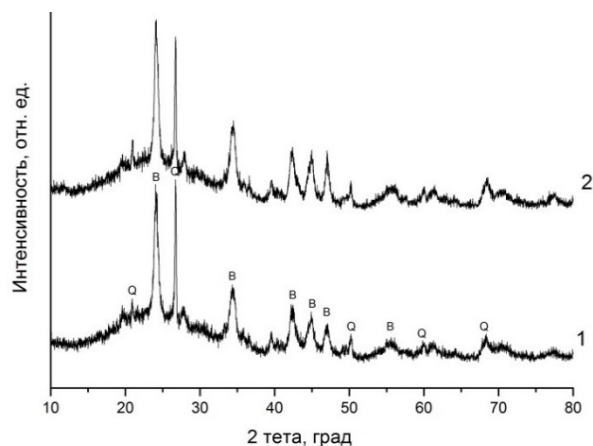


Рис. 4. Рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % $BaCO_3$), механоактивированной 180 с, до (1) и после (2) выщелачивания раствором гидроксида натрия. Твердые фазы: Q — α -кварц; B — $BaCO_3$ (ватерит)

Полученные результаты позволяют выявить следующие факторы, характеризующие влияние добавок MCO_3 (M — Mg, Ca, Sr, Ba) к золе на прочность композиционных геополимеров с учетом имеющихся литературных данных [21]: 1) эффект наполнителя; 2) эффект разбавления; 3) химический эффект. Первый эффект состоит в том, что непрореагировавшие частицы карбоната могут выступать в качестве мелкого наполнителя, повышая плотность упаковки и тем самым улучшая прочность при сжатии. Смешивание алюмосиликатного сырья с карбонатом до определенной степени, то есть разбавление, приводит к увеличению соотношения щелочной реагент/алюмосиликат. Это ускоряет реакцию геополимеризации и увеличивает степень прореагировавшего алюмосиликата, тем самым укрепляя геополимерную матрицу. В результате можно заменить определенное количество золы на карбонат без ухудшения механических свойств геополимера (эффект разбавления). Химический эффект связан с частичным растворением карбонатов в щелочной среде и появлением новых фаз. Эффекты наполнителя и разбавления проявляются для всех изученных композиций. Основное отличие влияния карбонатов щелочно-земельных металлов на свойства геополимеров, видимо, заключается в проявлении химического эффекта. Вследствие химической инертности $SrCO_3$ и $BaCO_3$ по отношению к щелочи, даже после проведения МА, их действие, вероятно, ограничивается первыми двумя эффектами, следствием которых, как уже отмечено, является почти постоянная прочность, несмотря на уменьшение доли золы в композиции (рисунки 1 и 2).

Магнезит характеризуется максимальной реакционной способностью в согласии с термодинамическими оценками. При взаимодействии МА-смеси (зола + $MgCO_3$) со щелочью, как уже отмечено, образуется гидроталькит, в состав которого входит алюминий, который, наряду с кремнием, является главным элементом, составляющим основу геополимерной матрицы. Исключение части алюминия из геополимерного синтеза является, скорее, неблагоприятным фактором с точки зрения прочностных свойств. Кальцит занимает промежуточное положение между реакционно способным $MgCO_3$ и устойчивыми карбонатами стронция и бария.

Необходимо иметь в виду, что «свежие» поверхности новообразованных фаз (для смесей золы с магнезитом или кальцитом) могут содержать активные центры, повышающие скорость конденсации

N-A-S-H геля — основной цементирующей фазы геополимера. На ускоряющее влияние таких центров, в частности, присутствующих на поверхности карбоната кальция как добавки к алюмосиликатному сырью при геополимеризации, имеются указания в литературе [13]. Не исключено, что в случае магнезита положительное влияние указанных центров на поверхности гидроталькита может компенсироваться вхождением в его состав части алюминия, который мог бы участвовать в образовании алюмосиликатного гидрогеля. В результате, прочность геополимеров на основе смесей (зола + магнезит) слабо зависит от доли магнезита в композиции (см. рисунки 1 и 2). Умеренная реакционная способность кальцита CaCO_3 в сочетании с составом продуктов его трансформации, не содержащих основных элементов геополимерного синтеза (Si и Al), вероятно, является оптимальной. Вкладом в химический эффект со стороны CaCO_3 является также то, что по литературным данным ионы кальция, перешедшие из карбонатов в щелочной раствор, могут вызвать усиленное высвобождение ионов Si и Al из алюмосиликатного сырья, тем самым ускоряя формирование N-A-S-H геля [13].

Выводы

Синтезированы геополимеры на основе механоактивированной смеси золы ТЭЦ с карбонатами стронция и бария с применением раствора NaOH в качестве щелочного агента. С учетом ранее полученных результатов впервые проведено сравнение эффективности добавок карбонатов щелочно-земельных металлов к золе при получении геополимерных материалов. В ряду исследованных соединений MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) карбонат кальция занимает особое положение. Кальцит является самой эффективной добавкой к золе. С увеличением содержания CaCO_3 в смеси с золой до 10 % прочность непрерывно возрастает. Добавление карбонатов Mg, Sr и Ba к золе не улучшает прочность геополимера. Показано, что главные факторы, определяющие влияние карбонатных добавок к золе на прочность композиционных геополимеров, связаны с проявлением эффектов наполнителя, разбавления, а также химического эффекта, который зависит от реакционной способности карбоната в отношении раствора щелочи.

Список источников

1. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2017. V. 8. P. 335–349.
2. Provis J. L. Alkali-activated materials // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 114. P. 40–48.
3. Mehta A, Siddique R. An Overview of geopolymers derived from industrial by-products // *Constr. Build. Mater.* 2016. V. 127. P. 183–198.
4. Tang Z., Li W., Hu Y., Zhou J. L., Tam V. W. Y. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs) // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 200. P. 474–489.
5. Luukkonen T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2019. V. 18. P. 271–297.
6. Mucsi G., Kumar S., Csoke B., Kumar R., Molnar Z., Racz A., Má dai F., Debreczeni Á. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash // *Int. J. Min. Proc.* 2015. 143. 50–58.
7. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer // *Ceram. Int.* 2011. 37. 533–541.
8. Alghamdi H., Nair S. A., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders // *Mater. Design* 2019. 167. 107634.
9. Embong R., Kusbiantoro A., Shafiq N., Nuruddin M. F. Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate // *J. Clean. Prod.* 2016. 112. 816–822.
10. Aboulayt A., Riahi M., Touhami M. O., Hannache H., Gomina M., Moussa R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate // *Adv. Powder Technol.* 2017. 28. 2393–2401.
11. Yip C., Provis J., Lukey G., van Deventer J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers // *Cem. Concr. Compos.* 2008, 30, 979–985.
12. Qian J., Song M. Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Scrivener, K., Favier, A., Eds.; RILEM Book Series; Springer: Lausanne, Switzerland, 2015. V. 10. pp. 253–259.
13. Cwirzen A., Provis J. L., Penttala V., Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers // *Constr. Build. Mater.* 2014. 66. 53–62.
14. Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J. I. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses // *Cem. Concr. Compos.* 2020. 106. 103450.

15. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Myshenkov M. S., Chislov M. V., Kalinkina E. V., Zvereva I. A., Cherkezova-Zheleva Z., Paneva D., Petkova V. Synthesis of fly ash-based geopolymers: effect of calcite addition and mechanical activation // *Minerals*. 2020. 10(9). 827.
16. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Chislov M. V. and Zvereva I. A. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite // *Minerals*. 2021. 11. 700.
17. Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Ivanova A. G., Kruglyak E. A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. *Minerals*. 2022. 12. 1367.
18. Hamer W. J., Wu Y.-C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1(1972). P. 1047–1100.
19. Goldberg R. N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1981. V. 10. P. 671–764.
20. Белов Г. В., Иориш В. С., Юнгман В. С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // *Теплофизика высоких температур*. 2000. № 2. С. 209–214.
21. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review. *Constr. Build. Mater.* 2022. 325. 126742.

References

1. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, vol. 8, pp. 335–349.
2. Provis J. L. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.*, 2018, vol. 114, pp. 40–48.
3. Mehta A, Siddique R. An Overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Constr. Build. Mater.*, 2016, vol. 127, pp. 183–198.
4. Tang Z., Li W., Hu Y., Zhou J. L., Tam V. W. Y. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). *Constr. Build. Mater.*, 2019, vol. 200, pp. 474–489.
5. Luukkonen T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2019, vol. 18, pp. 271–297.
6. Mucsi G., Kumar S., Csoke B., Kumar R., Molnar Z., Racz A., Má dai F., Debreczeni Á. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *Int. J. Min. Proc.*, 2015, 143, 50–58.
7. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram. Int.*, 2011, 37, 533–541.
8. Alghamdi H., Nair S. A., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders. *Mater. Design*, 2019, 167, 107634.
9. Embong R., Kusbiantoro A., Shafiq N., Nuruddin M. F. Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate. *J. Clean. Prod.*, 2016, 112, 816–822.
10. Aboulayt A., Riahi M., Touhami M. O., Hannache H., Gomina M., Moussa R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. *Adv. Powder Technol.*, 2017, 28, 2393–2401.
11. Yip C., Provis J., Lukey G., van Deventer J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cem. Concr. Compos.*, 2008, 30, 979–985.
12. Qian J., Song M. Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Scrivener, K., Favier, A., Eds.; RILEM Book Series; Springer, Lausanne, Switzerland, 2015; vol. 10, pp. 253–259.
13. Cwirzen A., Provis J. L., Penttala V., Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.*, 2014, 66, 53–62.
14. Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J. I. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses. *Cem. Concr. Compos.*, 2020, 106, 103450.
15. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Myshenkov M. S., Chislov M. V., Kalinkina E. V., Zvereva I. A., Cherkezova-Zheleva Z., Paneva D., Petkova V. Synthesis of fly ash-based geopolymers: effect of calcite addition and mechanical activation. *Minerals*, 2020, 10 (9), 827.
16. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Chislov M. V. and Zvereva I. A. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite. *Minerals*, 2021, 11, 700.
17. Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Ivanova A. G., Kruglyak E. A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. *Minerals*, 2022, 12, 1367.
18. Hamer W. J., Wu Y.-C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, pp. 1047–1100.
19. Goldberg R. N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1981, vol. 10, pp. 671–764.

20. Belov G. V., Iorish V. S., Yungman V. S. Modelirovanie ravnovesnyh sostoyanij termodinamicheskikh sistem s ispol'zovaniem IVTANTERMO dlya Windows [Modeling of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows] *Teplofizika vysokih temperatur* [Thermophysics of high temperatures], 2000, no. 2, pp. 209–214. (In Russ.).
21. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review. *Constr. Build. Mater.*, 2022, 325, 126742.

Информация об авторах

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. В. Калинкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. А. Кругляк — аспирант;
А. Г. Иванова — ведущий инженер.

Information about the authors

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher;
E. V. Kalinkina — PhD (Techn.), Senior Researcher;
E. A. Kruglyak — PhD Student, engineer;
A. G. Ivanova — Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НИЗКОКАЛЬЦИЕВОЙ ЗОЛЫ ТЭЦ И НЕФЕЛИНА

Елена Владимировна Калинкина¹, Екатерина Алексеевна Кругляк², Анна Геннадьевна Иванова³, Александр Михайлович Калинкин⁴

^{1–4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*
¹*e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>*

²*e.krugliak@ksc.ru*

³*a.ivanova@ksc.ru*

⁴*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Аннотация

Изучены процессы твердения геополимеров, содержащих низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ и нефелиновый концентрат, с применением предварительной механической активации при использовании в качестве затворителя растворов гидроксида натрия. Рассмотрено влияние различных факторов (продолжительность и условия механоактивации, состав смеси, концентрация раствора NaOH, условия твердения) на прочность при сжатии геополимеров.

Ключевые слова:

зола ТЭЦ, нефелин, гидроксид натрия, геополимер

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина / Е. В. Калинкина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 175–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

Original article

GEOPOLYMER MATERIALS BASED ON MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITIONS OF LOW CALCIUM FLY ASH AND NEPHELINE

Elena V. Kalinkina¹, Ekaterina A. Kruglyak², Alla G. Ivanova³, Aleksandr M. Kalinkin⁴

^{1–4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>*

²*e.krugliak@ksc.ru*

³*a.ivanova@ksc.ru*

⁴*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Abstract

The processes of hardening of geopolymers containing low-calcium Apatitskaya Thermal Power Plant fly ash and nepheline concentrate with the use of preliminary mechanical activation using sodium hydroxide solutions as an alkaline agent have been studied. The influence of various factors (duration and conditions of mechanical activation, composition of the mixture, concentration of NaOH solution, hardening conditions) on the compressive strength of geopolymers is considered.

Keywords:

fly ash, nepheline, sodium hydroxide, geopolymer

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget state task topic of research for Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

For citation:

Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline / E. V. Kalinkina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 175–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

Введение

Среди путей утилизации отходов сжигания угля [1, 2] основным является строительная индустрия, в которой высококальциевые золы и шлаки применяются в качестве вяжущих, а низкокальциевые — как мелкозернистые заполнители бетонов. В последние годы интенсивные исследования проводятся еще в одном направлении — использовании зол для синтеза геополимеров, в том числе композиционных. Ключевым моментом синтеза геополимеров является растворение сырья в щелочной среде и последующая поликонденсация реакционноспособных оксидов кремния и алюминия с формированием алюмосиликатной матрицы с высокой прочностью структуры. Использование при синтезе геополимеров различных минеральных добавок позволяет управлять скоростью растворения алюмосиликатного сырья, а также структурой и физико-механическими свойствами получаемых композиционных материалов [3–6]. Для повышения реакционной способности золы по отношению к щелочному агенту и, следовательно, для улучшения характеристик геополимера хорошо зарекомендовавшим себя методом считают механическую активацию (МА) [7, 8]. Ранее в работе [9] нами были получены данные, обосновывающие возможность использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатитонефелиновых руд Хибинского массива, в качестве компонента геополимерного вяжущего наряду с золоотходами Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ). Цель данного исследования — изучение процессов твердения композиционных геополимеров, содержащих низкокальциевую золу АТЭЦ и нефелиновый концентрат (НК), с применением предварительной МА при использовании в качестве щелочного агента гидроксида натрия.

Результаты

Химический состав золы и НК приведен в табл. 1. МА исходного сырья проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g с применением стальных барабанов и шаров диаметром 8 мм. В качестве щелочного агента при синтезе геополимеров использовали раствор NaOH. Условия эксперимента описаны в работе [10].

Таблица 1

Химический состав низкокальциевой золы АТЭЦ и НК, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	П. п. п.	Прочие
Зола АТЭЦ	56,26	18,39	0,69	8,58	2,14	2,60	4,04	1,32	1,13	0,32	0,18	2,28	2,07
НК	43,37	29,48	–	2,90	0,84	0,27	12,7	9,01	0,27	0,03	–	1,13	–

Исходная зола и смеси золы с НК без МА при воздействии на них воды практически не проявляют гидравлических свойств. Образцы, изготовленные из таких смесей, при формовании не схватываются и при помещении во влажные условия не твердеют. МА позволяет существенно увеличить реакционную способность исходной золы и нефелина, что ведет к появлению гидравлической активности вяжущей смеси [9].

Согласно данным РФА (не приведены) при МА снижение интенсивностей рефлексов в рентгенограммах НК выражено в большей степени, чем для золы. Это объясняется разной твердостью нефелина (по шкале Мооса 5,5–6,0) и золы (7,0 и 6,3–7,5 для основных кристаллических компонентов золы — кварца и муллита — соответственно). Следовательно, при совместной обработке в мельнице механоактивирование НК, вероятно, происходит не только мелющими телами, но и частицами золы. При МА золы наблюдается увеличение интенсивности и сужение наиболее интенсивной полосы валентных колебаний Si(Al)O₄ тетраэдров в ИК-спектре в области 1100 см⁻¹ (рис. 1). Это указывает на процессы упорядочения в ближнем окружении кремния и алюминия под влиянием МА. В случае нефелина, наоборот, механическая обработка, видимо, приводит к разупорядочению структуры, о чем свидетельствует ощутимое уширение соответствующей полосы (рис. 2).

Известно, что для получения высоких прочностей щелочеактивируемых цементов с активизатором NaOH предпочтительны автоклавные условия твердения. В виду отсутствия у нас автоклавного оборудования изучение влияния МА и других параметров на прочность образцов проводили при нормальном (влажном) твердении и гидротермальной обработке (ГТО-пропарке).

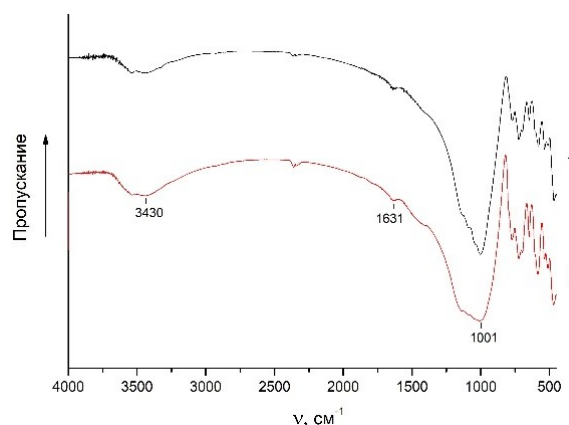
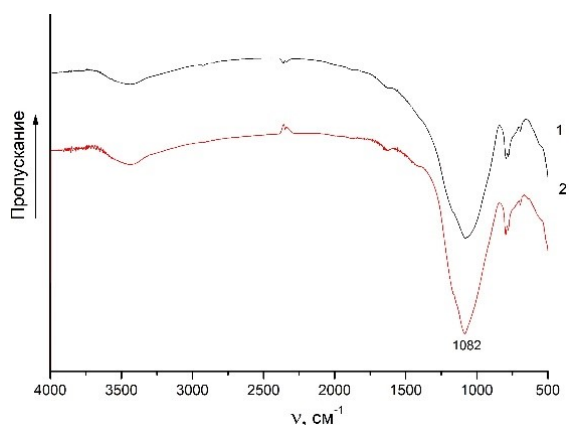


Рис. 1. ИК-спектры исходной золы (1) и после 180 с МА (2) **Рис. 2.** ИК-спектры исходного НК (1) и после 180 с МА (2)

1. Нормальные (влажные) условия твердения. Согласно данным ИК-спектроскопии при МА смесей (зола + НК) и последующем твердении во влажных условиях происходят следующие процессы. Растет интенсивность полос валентных колебаний О-Н в области 3500 см^{-1} и деформационных колебаний Н-О-Н в области 1650 см^{-1} , что связано с формированием алюмосиликатного гидрогеля (N-A-S-H геля) — основной цементной фазы геополимеров (рис. 3, а). Происходит смещение положения наиболее интенсивной полосы валентных колебаний кремний- и алюмосиликатных тетраэдров в область низких частот, обусловленное замещением Si на Al в геополимерной матрице в ходе щелочной активации (рис. 3, б). С увеличением доли НК в смеси степень протекания гидратации в целом возрастает (рис. 3, а). Это свидетельствует об увеличении доли образовавшегося N-A-S-H геля в согласии с данными по прочности (табл. 2). Другой важной тенденцией является смещение полосы антисимметричных валентных колебаний Т-О (Т — Si, Al) в длинноволновую область, что связано с замещением кремния на алюминий в кремнийкислородных тетраэдрах (рис. 3, б).

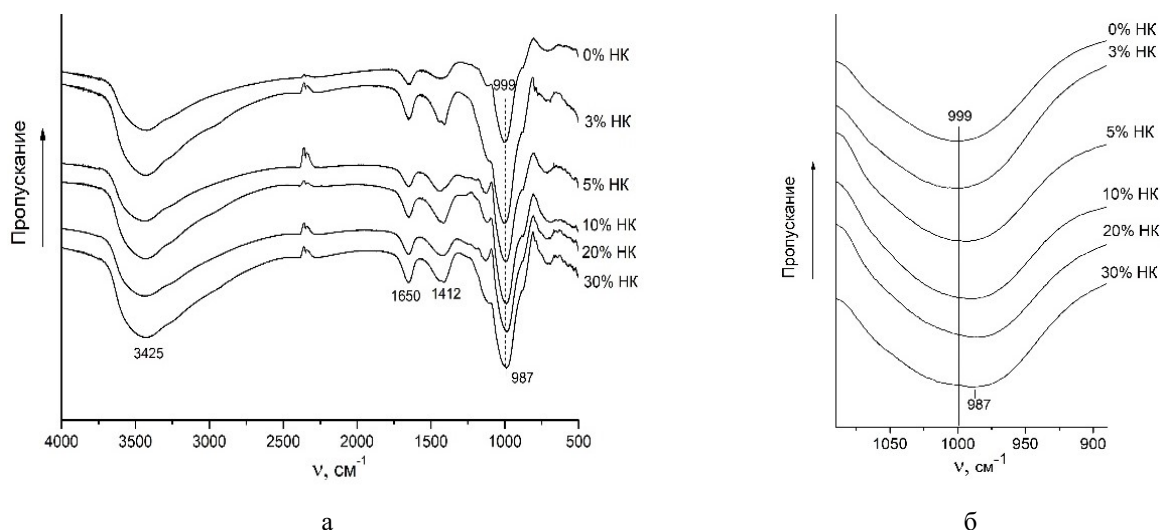


Рис. 3. ИК-спектры геополимеров на основе смесей (зола + НК), совместно механоактивированных 180 с, после твердения во влажных условиях в возрасте 180 сут (а); то же — в области $1075\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (б)

Согласно данным табл. 2 прочность композиционных образцов (зола + НК) после 7 сут твердения при нормальных условиях находится примерно на уровне прочности бездобавочной золы, а на дальних сроках твердения превосходит ее, достигая к 180 сут $13,5\text{ МПа}$. Для 180-суточных образцов, если принять прочность бездобавочных образцов за 100 %, прочность на основе золы с добавками НК составляет 125–150 %.

Таблица 2

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) геополимерной композиции
на основе (зола + НК) при нормальных условиях твердения*

Обр., №	Состав композиции, мас.%		$S_{уд}$, см ² /г	В/Т	$R_{сж}$, МПа через ... сут			Прирост $R_{сж}$ (180 сут), %
	зола	НК			7	28	180	
А-87	100	–	7740	0,31	4,0	7,4	8,8	100
Б-58	97	3	–	0,25	3,8	6,7	11,0	125
Б-59	95	5	–	0,25	3,8	7,3	12,0	136
Б-60	90	10	–	0,25	4,2	7,5	11,9	135
Б-61	80	20	–	0,25	3,6	8,60	13,5	153
Б-62	70	30	8500	0,27	3,0	7,30	13,4	152

* Время МА — 180 с (совместная МА); активизатор — раствор NaOH; $S_{уд}$ — удельная поверхность смеси после МА.

Отмечается, что для геополимеров на основе бездобавочной золы, синтезированных с применением NaOH при нормальных условиях твердения, с увеличением времени МА прочность растет, причем этот рост более выражен в интервале времени 30–180 с, а увеличение этого параметра до 400 с сопровождается существенно меньшим приростом прочности (табл. 3). Такое поведение, видимо, объясняется нарастанием релаксационных процессов при повышении длительности МА. Таким образом, в условиях влажного твердения при использованных параметрах синтеза наибольшая полученная прочность составляет 13,5 МПа, что для геополимерных материалов является сравнительно небольшой величиной. Дальнейшие опыты проводились с применением ГТО по режиму [10].

Таблица 3

Прочность при сжатии геополимера на основе бездобавочной золы,
механоактивированной 30, 180 и 400 с, при нормальных условиях твердения*

Обр., №	Время МА, с	$S_{уд}$, см ² /г	В/Т	$R_{сж}$, МПа через ... сут		
				7	28	180
А-86	30	3000	0,30	0,6	1,4	3,9
А-87	180	7740	0,31	4,0	7,4	8,6
А-88	400	9360	0,32	5,7	8,9	11,0

* Активизатор — раствор NaOH.

2. Гидротермальная обработка образцов с последующим твердением во влажных условиях. Изучение влияния пропарки (ГТО) на прочность образцов проводили на образцах бездобавочной золы и на смесях (зола + НК). Время МА при изготовлении этих образцов изменялось от 30 до 400 с, при этом для смесей использовали как совместный, так и отдельный помол. Согласно полученным данным в случае бездобавочной золы, затворенной раствором щелочи, на ранних сроках твердения прочности образцов с пропаркой (рис. 4, 5) в целом несколько превышают таковые без пропарки (табл. 3), но в дальнейшем прочности выравниваются. Это свидетельствует о невысокой эффективности ГТО для данной золы при выбранных условиях геополимерного синтеза.

Другая ситуация наблюдается в случае композиционных геополимеров на основе смесей золы с НК. Пропарка образцов, изготовленных на основе МА-смесей (зола + НК), ведет к существенному приросту прочности. Этот эффект усиливается при увеличении содержания НК в смеси. Например, после 180 сут твердения во влажных условиях $R_{сж}$ пропаренных образцов на основе смеси (95 % золы + 5 % НК) в 1,4 раза выше $R_{сж}$ пропаренных образцов на основе бездобавочной золы, а для состава (70 % золы + 30 % НК) $R_{сж}$ увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с бездобавочной золой (рис. 5). Согласно данным, представленным на рис. 4, рост прочности композиции (зола + НК) с применением ГТО наблюдается при замещении золы нефелином не более чем на 30 %. Дальнейшее увеличение доли НК в смеси ведет к понижению прочности.

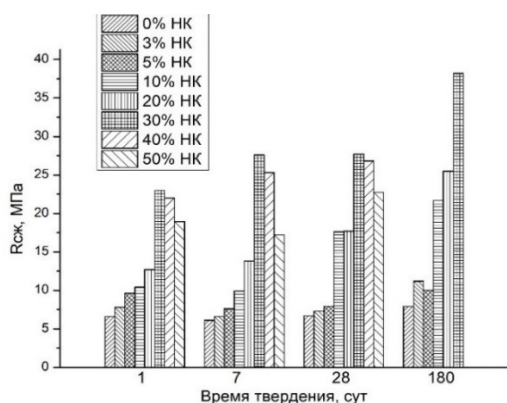
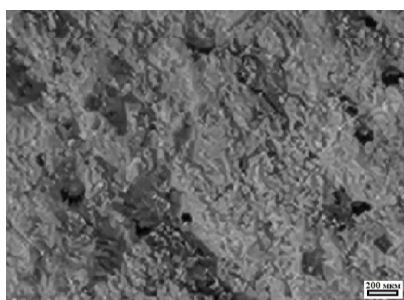


Рис. 4. Зависимость $R_{сж}$ геополимеров на основе смесей золы и НК, совместно механоактивированных 180 с, синтезированных с применением гидротермальной обработки, от времени твердения

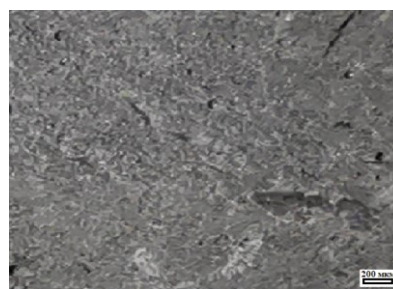


Рис. 5. Влияние состава композиции и условий твердения на $R_{сж}$ геополимеров на основе смесей золы и НК в возрасте 180 сут. Время МА в мельнице: совместная МА — 180 с; раздельная МА — зола 180 с, НК 400 с, смешение 30 с

Рисунок 6 демонстрирует, что в случае геополимера, синтезированного на основе смеси (зола + НК), поверхность образцов более плотная, с меньшим количеством пор, что согласуется с данными по прочности (рис. 4, 5).



a



б

Рис. 6. Изображение поверхности геополимеров на основе 100 % золы (*a*) и смеси (70 % золы + 30 % НК) (*б*), механоактивированных 180 с после ГТО и твердения во влажных условиях 180 сут

Выводы

Проведен синтез геополимеров, содержащих низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ и НК, с применением предварительной МА при использовании в качестве затворителя раствора гидроксида натрия. Прочность при сжатии геополимеров после 7 сут нормального твердения находится примерно на уровне прочности образцов на основе бездобавочной золы, а на дальних сроках твердения превосходит ее в 1,2–1,5 раза. Гидротермальная обработка образцов, изготовленных на основе МА-смесей золы с НК как при совместной, так и при раздельной МА, приводит к существенному приросту прочности, причем эффект усиливается при увеличении содержания НК в смеси с золой до 30 %. После 180 сут твердения во влажных условиях прочность пропаренных образцов на основе смеси (70 % золы + 30 % НК) увеличивается в 5 раз по сравнению с бездобавочной золой. Пропарка при щелочной активации МА-смесей золы и НК, вероятно, способствует повышенному извлечению в жидкую фазу Si и Al из нефелина, что увеличивает прочность геополимеров. Для более точного выяснения причин роста прочностных показателей под влиянием ГТО необходимы дополнительные исследования.

Список источников

1. Yao Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // *Earth-Science Reviews*. 2015. V. 141. P. 105–121.
2. Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 672. P. 951–989.

3. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2017. V. 8. P. 335–349.
4. Provis J. L. Alkali-activated materials // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 114. P. 40–48.
5. Oliveira L. B. et al. Durability of geopolymers with industrial waste. // *Case Studies in Construction Materials.* 2022. V. 16. e00839.
6. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review // *Constr. Build. Mater.* 2022. 325. 126742.
7. Mucsi G., Kumar S., Csoke B. et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash // *Int. J. Min. Proc.* 2015. V. 143. P. 50–58.
8. Kumar R., Kumar, S., Mehrotra S. P. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation // *Resourc. Conserv. Recyc.* 2007. V. 52. P. 157–179.
9. Отчет о научно-исследовательской работе «Физико-химические основы получения композиционных строительного-технических материалов на основе природного и техногенного природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации». Рег. № НИОКТР АААА-А18-118030690030-9. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2021. С. 285.
10. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. et al. Effect of fly ash mechanoactivation and hardening regimes on the strength of geopolymers obtained // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2021. V. 12. P. 935–939.

References

1. Yao Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 141, pp. 105–121.
2. Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 672, pp. 951–989.
3. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, vol. 8, pp. 335–349.
4. Provis J. L. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* 2018, vol. 114, pp. 40–48.
5. Oliveira L. B. et al. Durability of geopolymers with industrial waste. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, vol. 16, e00839.
6. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements — a review. *Constr. Build. Mater.*, 2022, 325. 126742.
7. Mucsi G., Kumar S., Csoke B. et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *Int. J. Min. Proc.*, 2015, vol. 143, pp. 50–58.
8. Kumar R., Kumar, S., Mehrotra S. P. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resourc. Conserv. Recyc.*, 2007, vol. 52, pp. 157–179.
9. *Otchet o nauchno-issledovatel'skoj rabote "Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya kompozitsionnyh stroitel'no-tekhnicheskikh materialov na osnove prirodnogo i tekhnogennogo prirodnogo syr'ya dlya razvitiya Arkticheskoy zony Rossijskoj Federacii"* [Report on the research work "Physical and chemical bases for obtaining composite building and technical materials based on natural and man-made natural raw materials for the development of the Arctic zone of the Russian Federation"]. Reg. No. of the R&D Center АААА-А18-118030690030-9. Apatity, Kola Sci. Center of RAS, 2021, p. 285. (In Russ.).
10. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. et al. Effect of fly ash mechanoactivation and hardening regimes on the strength of geopolymers obtained. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, vol. 12, pp. 935–939.

Информация об авторах

Е. В. Калинкина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Е. А. Кругляк — аспирант;

А. И. Иванова — ведущий инженер;

А. М. Калинкин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

E. V. Kalinkina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

E. A. Kruglyak — PhD Student, Engineer;

A. G. Ivanova — Lead Engineer;

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 691
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.031

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕРМОПЕНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Надежда Кимовна Манакова¹, Ольга Васильевна Суворова²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*n.manakova@ksc.ru, ORCID: 0000-0002-4583-9526*

²*ov.suvorova@ksc.ru, ORCID: 0000-0003-4619-0869*

Аннотация

Рассмотрена возможность создания неорганических вспененных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья, жидкостеклового связующего и минеральных наполнителей, в том числе горнопромышленных отходов, стекло- и золаотходов. Авторами предложены составы и условия получения материалов, соответствующих нормативным требованиям, предъявляемым к материалам и изделиям строительным теплоизоляционным.

Ключевые слова:

кремнеземсодержащее сырье, минеральные наполнители, неорганические теплоизоляционные материалы, жидкое стекло, порообразователи, плотность, теплопроводность

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Манакова Н. К., Суворова О. В. Неорганические термопеносиликатные материалы на основе минерального и техногенного сырья Кольского полуострова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 181–187. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.031

Original article

INORGANIC THERMOPENOSILICATE VITREOUS MATERIALS BASED ON MINERAL TECHNOGENIC RAW MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA

Nadezhda K. Manakova¹, Olga V. Suvorova²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*n.manakova@ksc.ru, ORCID: 0000-0002-4583-9526*

²*ov.suvorova@ksc.ru, ORCID: 0000-0003-4619-0869*

Abstract

The article considers the possibility of creating new inorganic foamed materials based on liquid-glass binder, silica-containing raw materials and mineral fillers, including mining waste, glass and ash waste. The authors of the article proposed compositions and conditions for obtaining materials that meet the regulatory requirements for materials and products for building thermal insulation.

Keywords:

silica-containing raw materials mineral fillers, inorganic thermal insulation materials, liquid glass, blowing agents, density, thermal conductivity

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Manakova N. K., Suvorova O. V. Inorganic thermopenosilicate vitreous materials based on mineral technogenic raw materials of the Kola Peninsula // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 181–187. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.031

Введение

В существующей строительной отрасли несомненный интерес вызывают высококачественные материалы, способные эффективно выполнять функции теплоизоляторов и утеплителей. Значительное количество работ посвящено исследованиям синтеза неорганических теплоизоляционных материалов,

полученных с использованием жидкостекольного связующего и минеральных наполнителей, в связи с доступностью исходных компонентов и простотой исполнения [1–7]. На основе щелочно-силикатных сырьевых смесей совместно с минеральными наполнителями возможно создание пористых теплоизоляционных материалов с ценными свойствами: низким коэффициентом теплопроводности, устойчивостью к перепадам температур, биологической и химической стойкостью, негорючестью, экологичностью и т. д.

Не имеющим себе равных теплоизоляционным материалом является пеностекло. На сегодняшний день оно является одним из наиболее эффективных строительных теплоизоляционных материалов с широким набором эксплуатационных свойств и может использоваться в любых климатических условиях на различных строительных объектах [8].

С целью разработки эффективных современных утеплителей в работе изучалась возможность получения неорганических теплоизоляционных материалов с применением минерального сырья, в том числе техногенного: высококремнеземистых, нефелинсодержащих и стекольных отходов, вермикулита, кварца, золы-уноса, золошлаковой смеси.

Материалы и методы

Для синтеза термопеносиликатных материалов использовались: 1) микрокремнезем из эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения с удельной поверхностью 214–307 м²/г, насыпной плотностью 255–428 кг/м³; 2) микрокремнезем из нефелинового концентрата с удельной поверхностью 213,52 м²/г, насыпной плотностью 255 кг/м³; 3) жидкое стекло (ГОСТ 13078-81); 4) нефелиновый концентрат Хибинского месторождения с удельной поверхностью 0,55 м²/г, насыпной плотностью 1310 кг/м³; 5) вермикулит, фракции -0,5 мм, вспученный при 500 ± 5 °С, состава (мас. %): SiO₂ 38,62; TiO₂ 0,8; Al₂O₃ 12,15; Fe₂O₃ 6,29; FeO 0,62; CaO 1,82; MgO 27,76; 6) кварц, минеральная фракция которого выделена из жил керамических пегматитов месторождения Куруваара, крупностью -0,05 мм и насыпной плотностью 940 кг/м³; 7) хвосты обогащения апатитнефелиновых руд Хибинских месторождений с удельной поверхностью 0,80 м²/г, насыпной плотностью 1500 кг/м³; 8) стеклоотходы — бой тарного и оконного стекла крупностью -0,05 мм и насыпной плотностью 660 кг/м³. Химический состав стеклобоя (мас. %): SiO₂ 74,1; Al₂O₃ 1,6; Fe₂O₃ 0,1; CaO 10,1; MgO 1,6; Na₂O + K₂O 12,3; SO₃ 0,2; 9) золошлаковая смесь Апатитской ТЭЦ с удельной поверхностью 7,12 м²/г, насыпной плотностью 868 кг/м³; 10) зола-унос с удельной поверхностью 5 м²/кг, насыпной плотностью 940 кг/м³.

Модифицирующими добавками послужили: кремнефтористый натрий (ТУ 2621-010-69886968-2013), используемый в качестве отвердителя жидкого стекла, и дополнительно порообразователи.

На основе жидкого стекла или микрокремнезема методом пластического формования готовили зернистые и блочные образцы, которые вспенивали в электропечи ПКЛ-1,2-36 (НПП «Теплоприбор»). Пеностеклокристаллический материал получали путем засыпки сухой шихты в металлические формы и вспенивания в электрической печи «Nabertherm» (Германия).

Физико-химические и теплофизические свойства пеносиликатных материалов определялись с учетом требований ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неограниченные для строительных работ. Методы испытания», ГОСТ 16381-77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования».

Испытания материала на прочность при сжатии проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4-А (СКБ «Стройприбор», город Челябинск) на образцах-кубиках или цилиндрах при условии равенства высоты и диаметра. Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 (город Челябинск). Образцы для испытаний изготавливались размером 10×10×2 см. В случае гранулированного материала использовалась стандартная ячейка.

Результаты и обсуждение

Пеносиликаты на основе жидкого стекла. Из смеси жидкого стекла, золы, нефелинового концентрата и модифицирующих добавок получен неорганический зернистый теплоизоляционный материал (гравий), синтез которого проводился отработанными ранее способами, включающими: гранулирование шихты, сушку и термообработку (вспенивание, отжиг) сырцовых гранул [7].

Состав шихты для получения гранулированного материала (мас. %): жидкое стекло — 54,5, зола-унос — 9, нефелиновый концентрат (фр. -0,315 мм) — 36,5; кремнефтористый натрий — 1,8; двууглекислый аммоний — 1,8 (сверх 100 %). Оптимальным условием получения гранулированного материала с точки зрения энергоэффективности и качества готовых изделий является термообработка при 800–850 °С в течение 10–15 мин. Коэффициент теплопроводности полученного материала — 0,066–0,068 Вт/м·К, плотность — 0,69–0,72 г/см³, прочность — 2,47–6,76 МПа. Внешний вид и микроструктура гравия приведены на рис. 1.

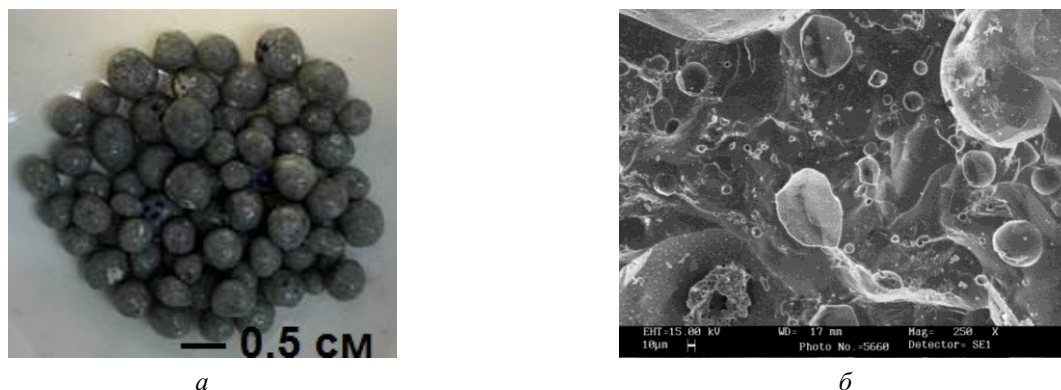


Рис. 1. Внешний вид (а) и микроструктура (б) гранулированного пеносиликата

Визуальный анализ гранулированного материала свидетельствует о его стекловидном состоянии: наблюдается характерный для стекол блеск как на поверхности гранул, так и на их сколах.

Микрографическое исследование среза гранул (рис. 1, б) обнаруживает пористость как внутренней структуры гранул, так и межпоровой перегородки, толщина которой составляет 335 мкм. Следует отметить наличие округлых пор различного диаметра от 5 до 150 мкм. Сквозных пор не наблюдается, что дает основание предположить наличие замкнутой пористости в материале, предопределяющей его пониженное водопоглощение. Гранулированный материал по физико-техническим свойствам может использоваться в качестве теплоизоляционной засыпки в промышленном и гражданском строительстве.

Эффективным способом улучшения эксплуатационных свойств с целью расширения областей применения материала является разработка способов управления микро- и макроструктурой связующего, а также оптимизация его сырьевой смеси, способов поризации, химического и гранулометрического составов как модификатора, так и наполнителя. Для этого в качестве наполнителя жидкостекольной композиции, наряду с нефелиновым концентратом, использовали вермикулит (фракции -0,5 мм), вспученный при 500 °С. Дополнительно для интенсивности процесса поризации в сырьевую смесь вводились: измельченные опилки, мел, древесный уголь и графитсодержащие отходы Кандалакшского алюминиевого завода (КАЗ).

Состав шихты (мас. %): жидкое стекло — 65; вермикулит — 20; нефелиновый концентрат — 10; кремнефтористый натрий — 2,5; порообразующая добавка — 2,5.

Из шихты указанного состава получен блочный пеносиликатный материал, схема синтеза которого представлена на рис. 2. Макроструктура полученных образцов пеносиликата на жидкостекольном связующем с порообразователями из древесного угля и графита КАЗ приведена на рис. 3.

Полученные образцы отличаются шероховатой поверхностью. Внутренняя структура представлена хаотично расположенными различными по форме и размеру порами. При использовании графита и угля у образцов формируется крупнопористая структура, что свидетельствует об интенсивном процессе порообразования. Добавка мела способствует получению материала с наиболее равномерной мелкой пористостью, наличие которой, в свою очередь, является основой стабильных физико-технических характеристик. Вместе с тем все используемые добавки показали удовлетворительные результаты вспенивания. Однако использование графита и угля позволяет снизить температуру вспенивания на 50 °С. Исходя из проведенных исследований теплопроводности образцов, выявлено, что оптимальная температура вспенивания шихты с добавлением опилок или мела — 700 ± 5 °С, а в случае введения графита или угля — 650 ± 5 °С.

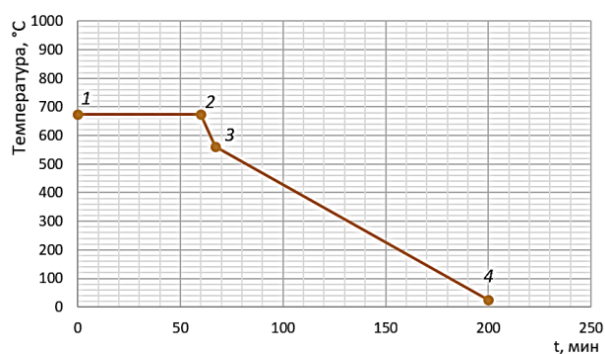


Рис. 2. Режим синтеза пеносиликатного материала ($T_{\text{вспенивания}} 675\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 — загрузка; 1–2 — вспенивание; 2–3 — резкое охлаждение; 3–4 — отжиг; 4 — выгрузка

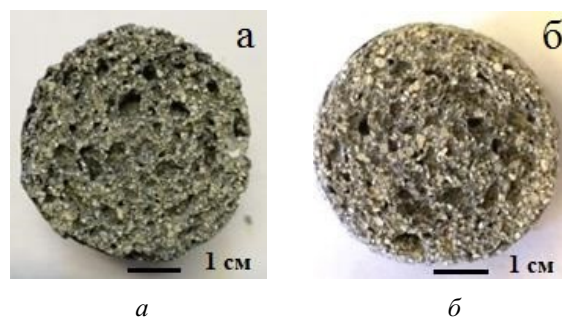


Рис. 3. Макроструктура пеносиликата с добавлением древесного угля (а), графита КА3 (б)

Использование опилок позволяет получить материалы с наиболее низким коэффициентом теплопроводности $0,055\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Однако у них есть недостаток — рыхлая структура поверхности и низкая водостойкость. Анализ свойств полученных материалов позволил выделить наиболее эффективные порообразователи — мел, уголь и графит КА3.

Свойства термопеносиликатного блочного материала на жидкостекольном связующем: плотность — $0,42\text{--}0,51\text{ г/см}^3$, теплопроводность — $0,055\text{--}0,071\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Удовлетворительные характеристики и простота технологического процесса получения теплоизоляционных материалов на жидкостекольном связующем дают основание отнести их к перспективным материалам для строительной отрасли.

Пеносиликаты на основе кремнеземсодержащих продуктов (микрокремнезема). Для расширения областей применения теплоизоляционных пеноматериалов, а также более полного использования техногенных отходов проведены исследования по возможности получения гранулированного и блочного материалов на основе кремнеземсодержащих продуктов переработки апатитонефелиновых и эвдиалитовых руд и минеральных наполнителей.

На основе микрокремнезема из нефелинового концентрата получен гранулированный пористый материал (рис. 4).

Состав шихты (мас. %): микрокремнезем — $33,5\text{--}45$; гидроксид натрия концентрацией 45% — $22\text{--}27$ (в пересчете на Na_2O); апатитонефелиновые хвосты — $15\text{--}25$; золошлаковая смесь — $3,0\text{--}14,5$; двууглекислый аммоний — $0,5\text{--}1,5$; остальное — вода. Техническая характеристика термопеносиликата: коэффициент теплопроводности — $0,075\text{--}0,100\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; прочность при сдавливании в цилиндре — $1,3\text{--}2,7\text{ МПа}$; средняя плотность — $0,21\text{--}0,30\text{ г/см}^3$; насыпная плотность — $0,15\text{--}0,24\text{ г/см}^3$; водопоглощение — $5\text{--}12\%$. Полученный зернистый материал отличается от материала на жидком стекле более низкой плотностью гранул и более высоким коэффициентом теплопроводности, значение которого соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным материалам.

Разработанный гранулированный материал может быть рекомендован для использования в качестве теплоизоляционных засыпок (утеплителя чердачных перекрытий, стен, полов, кровли).

На основе силикатной матрицы (микрокремнезем $67\text{--}68\%$, нефелиновый концентрат 15% , гидроксид натрия $17\text{--}18\%$) с добавлением мела и буры получен блочный пеносиликатный материал плотностью $0,42\text{--}0,44\text{ г/см}^3$, прочностью $1,62\text{--}4,33\text{ МПа}$, с пониженным показателем теплопроводности $0,059\text{--}0,063\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Добавка мела совместно с бурой позволяет достичь наиболее равномерной пористости, что свидетельствует об оптимальной структурной организации фаз, обеспечивающей одновременно прочностные и теплозащитные показатели ячеистого материала (рис. 5). Такая структура пористости в ячеистом теплоизоляционном материале предопределяет хорошие показатели теплофизических свойств. Вместе с тем, хаотично расположенные разорванные поры негеометрической формы свидетельствуют о предрасположенности материала усиленно впитывать жидкость, что подтверждается повышенным показателем водопоглощения.

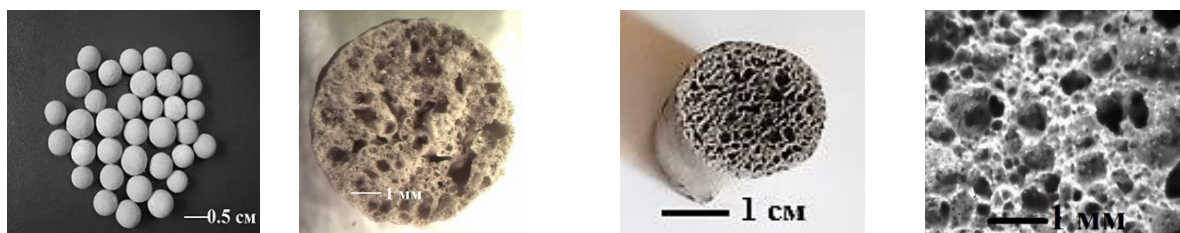


Рис. 4. Внешний вид и макроструктура гранулированного пеносиликата

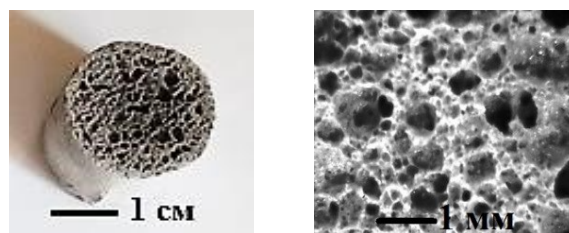


Рис. 5. Внешний вид и микроструктура образца термопеносиликата с добавкой смеси мела и буры

С целью получения материалов с улучшенными техническими характеристиками проведены исследования по разработке составов пеносиликатов с пониженным водопоглощением. Одним из способов достижения данной цели является введение модифицирующих добавок. В качестве последних использовали диопсид, хвосты обогащения вермикулитовых руд, золоотходы. Основу силикатной матрицы составляет кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд.

Состав шихты (мас. %): микрокремнезем — 68; гидроксид натрия — (в пересчете на Na_2O) — 17; апатитонефелиновые отходы — 15; модифицирующие добавки — 5–30 (сверх 100 %). Технические свойства пеносиликатов представлены в таблице.

Технические свойства пеносиликатов на основе микрокремнезема из эвдиалитовых руд, модифицированных добавками

Добавки	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Водопоглощение, % об.
Диопсид, ХВР	0,3–0,55	До 5–6	0,09–0,107	7–13
Золоотходы	0,36–0,45	2,8–5,2	0,068–0,089	6–9

Примечание. ХВР — хвосты обогащения вермикулитовых руд.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности введения в состав шихты пеносиликатов модифицирующих добавок. Наблюдается заметное снижение водопоглощения изделий при относительно низком значении коэффициента теплопроводности.

Пеностеклокристаллический материал на основе апатитонефелиновых хвостов и стеклоотходов. Поиск путей эффективного использования промышленных отходов лег в основу разработки состава и технологических режимов блочного вспененного материала.

На основе отходов обогащения апатитонефелиновых руд и стеклоотходов получен пеностекольный материал, внешний вид и макроструктура которого представлены на рис. 6.



Рис. 6. Внешний вид пеностекла

Синтез пеностекольного материала проводился с учетом диаграммы плавкости системы кварц (SiO_2) – альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – пентаоксидсиликат натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Состав шихты (мас. %): стеклобой — 58,5–64,5; кварц — 15,5–17,2; отходы обогащения апатитонефелиновых руд — 15,0–22,6; газообразователь (сажа, графит или мел) — 3,3–4,0 подбирался таким путем, чтобы при температурах, не превышающих 900 ± 5 °С, происходило ее полное плавление, а вязкость силикатного расплава была достаточно высокой и препятствовала росту газовых пузырей и их разрыву. Основные технические характеристики полученного материала: плотность — 200–400 кг/м³; прочность при сжатии — 1,3–1,9 МПа; водопоглощение — 1,75–2,95 %, коэффициент теплопроводности — 0,07–0,13 Вт/м·К; морозостойкость — не менее 50 циклов. Синтезированный материал обладает высокой огнестойкостью, имеет относительно высокую прочность и долговечность. В отличие от легких (на пористых заполнителях) и ячеистых бетонов характеризуется намного меньшим значением водопоглощения. Это свойство обеспечивает стабильность коэффициента теплопроводности как в сухих, так и во влажных условиях эксплуатации.

Получаемые пеностекольные материалы без труда обрабатываются режущими инструментами, сверлятся, легко монтируются в любых строительных конструкциях. Благодаря тому, что поверхность пеностекольного материала обладает ячеистой структурой, пеностекло легко и прочно клеится различными клеями и мастиками, хорошо штукатурится, сочетается с цементными растворами. Совокупность перечисленных факторов позволяет с применением вспененных неорганических материалов быстро и надежно утеплить здания как хозяйственного, так и промышленного назначения.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования дали возможность синтезировать неорганические теплоизоляционные материалы с однородной пористой структурой и улучшенными техническими характеристиками путем введения в состав смесей минеральных наполнителей: апатитонефелиновых, вермикулитовых отходов, стекло- и золоотходов. Разработанные пеноматериалы можно применять в качестве сыпучих и облицовочных теплоизоляционных материалов для тепловой изоляции внутренних стен, кровли, чердачных перекрытий, полов зданий, тепломагистралей и энергетических установок.

Разработка ресурсосберегающих технологий производства эффективных блочных теплоизоляционных термопеносиликатных материалов с использованием техногенного сырья позволит наметить пути экономии материальных и энергетических ресурсов.

Список источников

1. Терещенко И. М., Дормешкин О. Б., Кравчук А. П., Жих Б. П. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов // Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 29–32.
2. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceramics International. 2016. Т. 42, No. 14. P. 15261–15268. DOI: 10.1016/j.ceramint. 2016.06.165
3. Kazmina O. V., Vereshchagin V. I., Abiyaka A. N. Expansion of raw materials base for production of foam-glass-crystal materials // Construction and Building Materials. 2012. Т. 1. С. 44.
4. Углова Т. К., Новоселова С. Н., Татаринцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
5. Манакова Н. К., Суворова О. В., Макаров Д. В. Влияние минеральных добавок на структуру и свойства теплоизоляционных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья // Стекло и керамика. 2021. № 8. С. 35–40.
6. Суворова О. В., Манакова Н. К. Влияние технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2. С. 894–897. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.894-897
7. Суворова О. В., Манакова Н. К. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 11. С. 1741–1745.
8. Пат. 2246457 РФ МПК⁷ С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекольного облицовочного материала / В. Т. Калинин, В. Н. Макаров, О. В. Суворова, Д. В. Макаров, Н. М. Кулькова. Ин-т химии и технол. редких элем. и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2003118339. Заявл. 17.06.03. Опубл. 20.02.05. Бюл. № 5.

References

1. Tereshchenko I. M., Dormeshkin O. B., Kravchuk A. P., Zhikh B. P. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva steklovidnykh vspenennykh teploizolyatsionnykh materialov [Status and development prospects for the production of vitreous foamed heat-insulating materials]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2017, vol. 6, pp. 29–32. (In Russ.).
2. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 14, pp. 15261–15268. doi: 10.1016/j.ceramint. 2016.06.165
3. Kazmina O. V., Vereshchagin V. I., Abiyaka A. N. Expansion of raw materials base for production of foam-glass-crystal materials. *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 1, p. 44.
4. Uglova T. K., Novoselova S. N., Tatarinceva O. S. Ekologicheskii chistyie teploizolyatsionnyie materialy na osnove zhidkogo stekla [Environmentally friendly heat-insulating materials based on liquid glass]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2010, no. 11, pp. 44–46. (In Russ.).
5. Manakova N. K., Suvorova O. V., Makarov D. V. Vliyanie mineral'nykh dobavok na strukturu i svoystva teploizolyatsionnykh materialov na osnove kremnezemsoderzhashchego syr'ya [Influence of mineral additives on the structure and properties of heat-insulating materials based on silica-containing raw materials]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2021, no. 8, pp. 35–40. (In Russ.).

6. Suvorova O. V., Manakova N. K. Vliyanie tekhnologicheskikh rezhimov na svoystva i strukturu penosilikatov [Influence of mineral additives on the structure and properties of foam silicates]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences], 2018, vol. 9, no. 2, pp. 894–897. (In Russ.). doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.894-897
7. Suvorova O. V., Manakova N. K. Teploizolyacionnyj material na osnove kremnezemsoderzhashchih othodov pererabotki rudnogo syr'ya Kol'skogo poluostrova [Thermal insulation material based on silica-containing wastes from the processing of ore raw materials of the Kola Peninsula]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Applied Chemistry Journal], 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1741–1745. (In Russ.).
8. Pat. 2246457 RF MPK7 S 03 S 11/00. *Shihta dlya polucheniya penostekol'nogo oblicovoch'nogo materiala* [Charge for obtaining foam glass facing material] / Kalinnikov V. T., Makarov V. N., Suvorova O. V., Makarov D. V., Kul'kova N. M. In-t himii i tekhnol. redkih elem. i miner. syr'ya Kol. nauch. centra RAN [Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”]. no. 2003118339. Appl. 17.06.03. Published 20.02.05. Bull. no. 5.

Информация об авторах

Н. К. Манакова — кандидат технических наук, научный сотрудник;

О. В. Суворова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. K. Manakova — Ph.D. in Engineering sciences, Researcher;

O. V. Suvorova — Ph.D. in Engineering sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.189.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА

Анна Валериковна Мартиросян¹, Ниннель Вагинаковна Гургенян², Аида Еуазаровна Григорян³, Мелида Фрунзевна Костандян⁴, Нвард Карапетовна Варданян⁵, Гарри Вазгенович Татосян⁶

¹⁻⁶Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

Автор, ответственный за переписку: Ниннель Вагинаковна Гургенян, gurnelius@gmail.com

Аннотация

Исследована технология получения композиционного теплоизолятора-пеноматериала, путем утилизации отходов алюмосиликатных горных пород Армении таких, как туф (разных месторождений), перлит и цеолит, минуя традиционный энергоемкий высокотемпературный и длительный процесс получения, применив метод микроволнового синтеза, который имеет много преимуществ по сравнению с обычным.

Разработаны составы образцов и определены оптимальные режимы термообработки в зависимости от вида горной породы. С целью обеспечения конкурентоспособности материала процесс термообработки проводился в микроволновой печи марки MWA 268 BL в интервале мощностей от 90 до 600 Вт. Свойственный микроволновому синтезу объемный прогрев позволяет получать материал с равномерной пористостью и структурой, а также значительно сократить время термообработки, что способствует повышению качества изделий и энергосбережению. Определены основные свойства материала такие, как теплопроводность и средняя плотность.

Ключевые слова:

теплопроводность, средняя плотность, отходы горных пород, микроволновый синтез, неорганические вяжущие

Для цитирования:

Разработка технологии получения композиционного теплоизоляционного пеноматериала на основе отходов алюмосиликатных горных пород с помощью СВЧ-нагрева / А. В. Мартиросян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 188–194. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

Original article

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING COMPOSITE HEAT- INSULATING FOAM MATERIAL BASED ON WASTE OF ALUMINOSILICATE ROCKS USING MW-HEATING

Anna V. Martirosyan¹, Ninel V. Gurgyenyan², Aida E. Grigoryan³, Melida Ph. Kosstandyan⁴, Nvard K. Vardanyan⁵, Garry V. Tatosyan⁶

¹⁻⁶M. G. Manvelyan Institute of general and inorganic chemistry NAN Republic of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia

Corresponding author: Ninel V. Gurgyenyan, gurnelius@gmail.com

Abstract

The technology of obtaining a composite heat-insulating material — foam glass, by recycling wastes of aluminosilicate rocks of Armenia, such as tuff (of different deposits), perlite and zeolite, bypassing the traditional energy-intensive high-temperature and long production process, using the method of microwave synthesis, which has many advantages compared to ordinary.

Sample compositions have been developed and optimal heat treatment modes have been determined depending on the type of rock. In order to ensure the competitiveness of the material, the heat treatment process was carried out in an MWA 268 BL microwave oven in the power range from 90 to 600 W. The volumetric heating characteristic of microwave synthesis makes it possible to obtain a material with a uniform porosity and structure, as well as to significantly reduce the heat treatment time, which improves the quality of products and saves energy.

The main properties of the material, such as thermal conductivity and average density, are determined.

Keywords:

thermal conductivity, average density, rock waste, microwave synthesis, inorganic binders

For citation:

Development of technology for producing composite heat- insulating foam material based on waste of aluminosilicate rocks using mw-heating / A. V. Martirosyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 188–194. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.032

Введение

Ресурсосбережение в настоящее время является одной из глобальных проблем современности. В строительстве это создание ресурсосберегающих видов строительных материалов и изделий, соответствующих технологий их производства с использованием нетрадиционных энергосберегающих источников их получения, применение ресурсо- и энергоэффективных конструкций с использованием эффективных утеплителей.

Теплоизоляционные материалы предназначены для снижения теплового потока, проходящего через них и для обеспечения комфортного и стабильного температурного режима внутри помещений. Их использование целесообразно при кладке стен с наружной или внутренней стороны, для изоляции пола и потолков, так как тепло теряется: через ограждения — 40 %, через окна — 30–40 %, через крышу — 9 %, через полы первого этажа — 10–15 %. Благодаря этому снижается расход энергии на отопление [1].

В последнее время из-за быстрого развития многих отраслей промышленности резко усилилось антропогенное воздействие на окружающую среду, прогрессирующее развитие «парникового эффекта» не в последнюю очередь вызывается выбросами от сжигания угля, нефти и прочих энергоносителей. Поэтому приходится искать новые виды энергоносителей, эффективных материалов и способы теплоизоляции. После введения новых строительных норм, ужесточивших требования по теплозащите, правильное применение качественной теплоизоляции стало насущной необходимостью. В строительстве сегодня используют современные материалы и технологии, позволяющие сберечь тепло более эффективно [2–7]. Нормативы (ГОСТ-16381-77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные») классифицируют теплоизоляционные материалы по нескольким признакам. Основными, пожалуй, являются вид исходного сырья, прочностные характеристики, теплопроводность и горючесть. Хорошие прочностные характеристики означают эксплуатационную надежность утеплителя и его способность удерживать заданную форму. Это очень важно, так как теплоизоляция в составе конструкции часто подвергается механическим нагрузкам. В наше время из-за высоких цен на энергоносители предъявляются более жесткие требования к теплоизоляции домов. Из-за отсутствия изоляции на отопление помещений у нас тратится в несколько раз больше энергии, чем в скандинавских холодных странах.

Основным строительным материалом для строительства и облицовки зданий является разновидность туфа, которыми богата Армения. При добыче и переработке каменных материалов образуется огромное количество отходов, которыми завалены отвалы. Их скопление на обширных территориях приводит к уменьшению площади сельскохозяйственных угодий, сокращению пищевой базы, сужению ареалов проживания. Следовательно, большие территории заняты отходами, что неблагоприятно отражается на экологической обстановке Республики.

В Республике имеются также большие запасы перлита и цеолита, в результате использования которых также образуется значительное количество отходов. Поэтому использование отходов горных пород является актуальным.

Различных техногенные отходы возможно использовать в строительной отрасли, так как она наиболее развита в плане потребления сырьевых источников различного происхождения как природного, так и техногенного. Использование переработанных продуктов приводит к значительно меньшему производству энергии, а также ограничивает открытие новых карьеров.

Целью настоящей работы является получение негорючего композиционного теплоизоляционного материала на основе отходов алюмосиликатных горных пород методом микроволнового синтеза, что позволит сократить использование материальных ресурсов, а также сэкономить затраты энергии как на процесс получения материала, так и на потерю тепла в окружающую среду при изоляции зданий и сооружений, а также горячего оборудования и трубопроводов.

Результаты

В данной работе в качестве наполнителей использовались отходы горных пород — туфов, перлитов и цеолитов. В качестве связки — жидкое стекло. Как газообразователь — алюминиевая пудра. Исследование термообработки материала проводилось в микроволновой печи марки MWA 268 BL в интервале мощностей от 90 до 600 Вт.

Актуальность работы заключается в том, что СВЧ-обработка обеспечивает равномерность структуры материала и, как результат, повышение функциональных и эксплуатационных свойств.

Принцип работы СВЧ заключается в превращения электромагнитной энергии в тепловую за счет воздействия на молекулы воды сверхвысокочастотного излучения. Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном тепловом воздействии) характер разогрева облучаемых образцов — важная особенность воздействия МВ-поля. Если контейнер для образца изготовлен из материала, практически не поглощающего МВ-излучение, то под действием МВ-поля может идти быстрый подъем температуры по всему объему содержащегося в контейнере материала. В результате происходит значительное ускорение процессов. При высокочастотной обработке термические функции выполняет электромагнитное поле.

Как было сказано выше, в качестве основного компонента для получения композиционного теплоизоляционного материала были использованы отходы алюмосиликатных пород. Ниже, в табл. 1, приведены химические составы горных пород.

Таблица 1

Химический состав горных пород

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	П. п. п
Перлит	71,61	0,2	14,37	0,84	1,12	0,05	0,09	0,6	1,65	2,75	2,65	0,05	4,02
Туф арктический	66,72	0,6	16,88	3,8	0,28	0,03	0,29	1,26	2,59	3,76	3,33	0,04	0,42
Туф мааньянский	62,50	0,64	17,30	4,01	0,46	0,08	—	1,91	5,10	3,80	2,70	—	1,50
Цеолит	67,17	0,2	13,63	0,98	0,28	—	—	1,67	4,6	0,45	1,02	2,34	7,60

Как видно из табл. 1 в составе всех пород имеется наличие некоторого количества воды, которая имеет решающую роль в процессе получения материала. В работах [8, 9] подробно описан процесс получения материала путем взаимодействия ОН-группировок жидкого стекла и поверхностного гидроксильного покрова алюмосиликатных пород. При воздействии электромагнитного поля на отработанные составы происходит процесс взаимодействия компонентов шихты с выделением молекул воды, в результате испарения которой имеет место частичное вспучивание. Оптимальная вязкость расплава (105–107 Па·с) для образования устойчивой мелкопористой ячеистой структуры формируется при содержании суммы оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе в пределах 7,5–10 %. Оптимальным является отношение SiO₂/CaO не менее 12.

Известно достаточное количество работ по получению материалов с помощью СВЧ-нагрева [10–14]. В нашем случае, как было указано выше, процесс термообработки проводился с помощью микроволнового синтеза в диапазоне мощностей 90–600 Вт. Однако, даже меняя режимы термообработки в указанном диапазоне, получение теплоизоляционного материала не всегда представляется возможным. Для увеличения пористости смеси возникла необходимость внесения в состав газообразователя, благодаря которому наблюдается увеличение объема за счет газовыделения в системе. Для разрабатываемого материала наиболее оптимальным является алюминиевая пудра.

Для получения вспененных образцов правильной формы готовилась шихта на основе отходов камнеобработки алюмосиликатных пород с добавлением жидкостекольной композиции и корректирующих добавок. Полученная шихта помещалась в цилиндрические формы с диаметром 50 мм и термообработывалась в микроволновой печи. Процесс термообработки проводился при разных режимах и местоположениях образцов в печи. Для определения оптимального состава жидкостекольной композиции и условий синтеза пеносиликатов изучали также влияние корректирующих добавок и технологических параметров на физико-технические свойства вспененных материалов.

Для всех видов используемых горных пород найдены оптимальные составы и режимы термообработки. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов

Используемая порода	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт (м·К)
Туф мааньянский	274	0,047
Туф арктический	309	0,053
Перлит	318	0,06
Цеолит	384	0,065

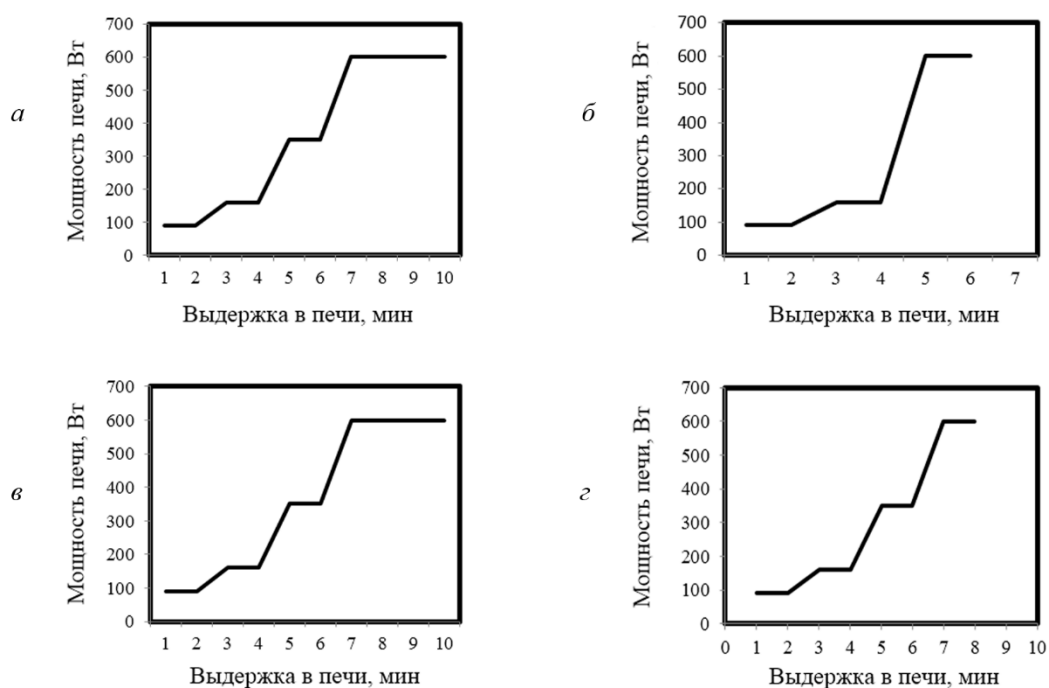


Рис. 1. Режимы термообработки:

a — арктического туфа; *б* — маианского туфа; *в* — цеолита; *г* — перлита

На рисунке 2 представлены снимки полученных образцов.



Рис. 2. Снимки: *a* — арктического туфа; *б* — маианского туфа; *в* — цеолита; *г* — перлита

На поверхности среза видны поры различной формы — круглые, овальные, мелкие и крупные, которые придают материалу высокие теплоизоляционные свойства.

Важным этапом формирования равномерной пористой структуры является изготовление и предварительная подготовка сырьевых образцов к вспучиванию. Как и представлено в работе Н. К. Манаковой [8], интенсивное удаление избытка свободной и физически адсорбированной влаги

на начальной стадии приводит к образованию крупных сквозных пор. Свободная вода начинает удаляться из жидкостекольных систем примерно при 90 Вт. При мощности в печи 160 Вт происходит формирование пористой структуры за счет удаления воды, связанной водородными связями, которая начинает удаляться из объема силикатной массы [14]. Для стабилизации структуры материал выдерживается в течение определенного времени при мощности 600 Вт. В результате получается пористый теплоизоляционный материал, отвечающий требованиям стандарта.

В таблице 2 приведены средние плотности образцов при указанных режимах термообработки (см. рис. 1). Теплопроводность образцов измерена на приборе ИТП-МГ 4.

Как и ожидалось, с уменьшением средней плотности уменьшается коэффициент теплопроводности. При более равномерном распределении пор возможно улучшение тепло-физических характеристик.

Выводы

Полученные опытные образцы пеноматериала экологически чисты, негорючи и не подвержены гниению. Они имеют низкую теплопроводность и среднюю плотность, отвечающую требованиям стандарта (ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные»), то есть высокий уровень показателей для теплоизоляционных материалов (см. табл. 2). Свойственный микроволновому синтезу объемный прогрев позволяет получать материал с равномерной пористостью и структурой, намного сократить время выдержки в печи (см. рис. 1), обеспечив конкурентоспособность материала как за счет энергосбережения, так и за счет экономии материалов, используя в качестве главного компонента отходы добычи и переработки горных пород.

Список источников

1. URL: https://studwood.net/1373518/ekonomika/vidy_resursoberezheniya_stroitelstve 05.12.2022.
2. Ерофеев В. Т., Родин А. И., Кравчук А. С., Ермаков А. А. Физико-механические и теплофизические свойства пеностеклокерамики на основе кремнеземсодержащей породы // Вестник БГТУ им. Шухова. 2019. № 5. С. 8–12. doi:10.34031/article_5cd6df461d0fd5.98177374
3. Вороненко Е. В. СВЧ-излучение в производстве теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла // Майбутній науковець. Северодонецк: СНУ им. В. Даля, 2015. С. 53–56.
4. Белых С. А., Лебедева Т. А., Даминова А. М. Строительные материалы на основе наполненных жидкостекольных композиций и область их применения // Строительные материалы. 2017. № 4 (36). С. 176–181.
5. Углова Т. К., Новосельцева С. Н., Татаринцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
6. Казанцева Л. К. Формирование ячеистой структуры и технология пеноматериалов из цеолитсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра тех. наук. Томск, 2001. С. 44.
7. Сигачев Н. П., Коновалова Н. А., Непомнящих Е. В. Получение вспененных стеклокерамических теплоизоляционных материалов на основе туфа Холинского месторождения // Иркутск — Современные технологии. 2014. № 1 (41). С. 196–200.
8. Манакова Н. К. Вспененные материалы на основе техногенных отходов // Вестник Евразийской науки. 2020. Т. 12, № 4. С. 1–8.
9. Гургенян Н. В., Григорян А. Е., Костандян М. Ф., Варданян Н. К. и др. Получение композиционных материалов из нерудного сырья с помощью СВЧ-нагрева // 2019 г. VI Международная конференция «Химия и химическая технология» 23–27 сентября. Ереван. Армения. 2019. С. 210–218.
10. Крючкова А. А., Вороненко Е. В. Выбор технологического режима получения теплоизоляционных вспученных материалов на основе жидкого стекла в микроволновой лабораторной установке // 2015 XIII международная научно-техническая конференция «Технология – 2015». Северодонецк. 17–18 апреля. С. 59–61.
11. Павленок В., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Микроволновая интенсификация процесса получения пеностекла // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. 2013. № 3. С. 32–36.
12. Rymar T., Tatarchenko H., Fomin O., Václav P., Kučera P., Beran M., Burlutskyy O. The Study of Manufacturing Thermal Insulation Materials Based on Inorganic Polymers under Microwave Exposure // Polymers. 2022. № 14. С. 2–13. <https://doi.org/10.3390/polym14153202>
13. Филиппов В. А., Филиппов Б. В. Перспективные технологии обработки материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. 2012. № 4 (76). С. 181–184.
14. URL <https://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/otlichie-adsorbiruvannoj-vody-ot-silanolnyx-grupp/>

References

1. Available at: https://studwood.net/1373518/ekonomika/vidy_resursosberezheniya_stroitelstve 05.12.2022.
2. Erofeev V. T., Rodin A. I., Kravchuk A. S., Ermakov A. A. Fiziko-mekhanicheskie i teplofizicheskie svoystva penosteklokeramiki na osnove kremnezemsoderzhashchej porody. [Physical, mechanical and thermal, physical properties of cellular glass ceramic based on silica-containing rock]. *Vestnik BGTU im. Shukhova* [Herald of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov], 2019, no. 5, pp. 8–12. (In Russ.). doi:10.34031/article_5cd6df461d0fd5.98177374
3. Voronenko E. V. SVCh-izluchenie v proizvodstve teploizolyacionnogo materiala na osnove zhidkogo stekla. [Microwave radiation in the production of heat-insulating material based on liquid glass]. *Maybutni naukovets., Severodonetsk: SNU im. V. Dalya* [Future scientist, Severodonetsk, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University], 2015, pp. 53–56. (In Russ.).
4. Belykh S. A., Lebedeva T. A., Daminova A. M. Stroitel'nye materialy na osnove napolnennykh zhidkostokol'nykh kompozitsiy i oblast' ikh primeneniya [Building materials based on filled liquid glass compositions and their application area]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2017, no. 4 (36), pp. 176–181. (In Russ.).
5. Uglova T. K., Novosel'tseva S. N., Tatarintseva O. S. Ekologicheskii chistye teploizolyacionnye materialy na osnove zhidkogo stekla [Environmentally friendly heat-insulating materials based on liquid glass] *Stroitel'nye materialy* [Materials of construction], 2010, no. 4, pp. 44–46. (In Russ.).
6. Kazanceva L. K. Formirovanie yacheistoy struktury i tekhnologiya penomaterialov iz ceolitsoderzhashchego syr'ya. Avtoreferat, Diss.doktora tekhnicheskikh nauk [Cellular structure formation and technology of foam materials from zeolite-containing raw materials. Abstract. Dr. Sci (Technical)]. Tomsk, 2001, p. 44. (In Russ.).
7. Sigachev N. P., Konovalova N. A., Nepomnyashchikh E. V. Poluchenie vspenennykh steklokeramicheskikh teploizolyacionnykh materialov na osnove tufa kholinskogo mestorozhdeniya [Obtaining foamed glass-ceramic heat-insulating materials based on tuff of the Kholinskoje deposit]. *Sovremennye tekhnologii* [Modern technologies]. Irkutsk, 2014, no. 1 (41), pp. 196–200. (In Russ.).
8. Manakova N. K. Vspenennyye materialy na osnove tekhnogennykh otkhodov. [Foam materials based on man-made waste]. *Vestnik Evraziyskoy nauki* [Herald of Eurasian Science], 2020, vol. 12, no. 4, pp. 1–8. (In Russ.).
9. Gurgenyanyan N. V., Grigoryan A. E., Kostandyan M. F., Vardanyan N. K., Karapetyan K. A., Khachanova I. B., Sahakov A. S. Poluchenie kompozitsionnykh materialov iz nerudnogo syr'ya s pomoshch'yu SVCH-nagreva [Obtaining composite materials from non-metallic raw materials using microwave heating]. *VI Mezhdunarodnaya konferenciya "Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya"* [VI International Conference "Chemistry and Chemical Technology"]. September 23–27, Yerevan, Armenia, 2019, pp. 210–218. (In Russ.).
10. Kryuchkova A. A., Voronenko E. V. Vybor tekhnologicheskogo rezhima polucheniya teploizolyacionnykh vspuchennykh materialov na osnove zhidkogo stekla v mikrovolnovoy laboratornoy ustanovke. [Selection of the technological mode for obtaining heat-insulating expanded materials based on liquid glass in a microwave laboratory installation]. *XIII mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya "Tekhnologiya-2015"* [XIII international scientific and technical conference "Technology-2015"]. Severodonetsk, 17–18 April, pp. 59–61. (In Russ.).
11. Pavlenok V., Poddenezhnyy E. N., Boyko A. A. Mikrovolnovaya intensivifikatsiya processa polucheniya penostekla [Microwave intensification of the foam glass production process]. *Vestnik GGTU im. P. O. Sukhogo* [Herald of Sukhoi state technical university of Gomel], 2013, no. 4, pp. 32–36. (In Russ.).
12. Rymar T., Tatarchenko H., Fomin O., Pištěk V., Kučera P., Beran M., Burlutskyy O. The Study of Manufacturing Thermal Insulation Materials Based on Inorganic Polymers under Microwave Exposure. *Polymers*, 2022, no. 14, pp. 2–13. doi:<https://doi.org/10.3390/polym14153202>
13. Filippov V. A., Filippov B. V. Perspektivnye tekhnologii obrabotki materialov sverhvysochastotnymi elektromagnitnymi kolebaniyami [Promising technologies of materials processing with microwave electromagnetic oscillations]. *Vestnik CHGPU im. I. Ya. Yakovleva*. [Herald of I. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University], 2012, no. 4 (76), pp. 181–184. (In Russ.).
14. Available at: <https://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/otlichie-adsorbirivannoj-vody-ot-silanolnyx-grupp/>.

Информация об авторах

А. В. Мартиросян — младший научный сотрудник, anna.martirosyan32@gmail.com;
Н. В. Гургенян — кандидат технических наук, заведующая лабораторией;
А. Е. Григорян — научный сотрудник, grigoryanaida1955@gmail.com;
М. Ф. Костандян — научный сотрудник, melida.kostandyan@mail.ru;
Н. К. Варданян — старший лаборант, nvardanyank@gmail.com;
Г. В. Татосян — научный сотрудник, ionx@sci.am.

Information about the authors

A. V. Martirosyan — junior researcher, anna.martirosyan32@gmail.com;
N. V. Gurgyan — PhD (technical), head of laboratory;
A. E. Grigoryan — researcher, grigoryanaida1955@gmail.com;
M. F. Kostandyan — researcher, melida.kostandyan@mail.ru;
N. K. Vardanyan — senior assistant, nvardanyank@gmail.com;
G. V. Tatosyan — researcher, ionx@sci.am.

Статья поступила в редакцию 16.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 16.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 574.522
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.033

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТКАНЯХ ГИДРОБИОНТОВ КАК МАРКЕРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА ПРИ БИОМОНИТОРИНГЕ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

**Ирина Константиновна Мирошниченко¹, Полина Викторовна Семёнова²,
Елена Владимировна Прибыткова³, Константин Юрьевич Терентьев⁴**

^{1, 2, 4}Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия

³Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика
Н. П. Лаверова Уральского отделения Российской академии наук, Архангельск, Россия

¹irina51region@gmail.com

²polinasemenova1999@gmail.com

³helengusakova@gmail.com

⁴k.terentev@narfu.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования содержания малонового диальдегида (МДА), восстановленного глутатиона, активности глутатионредуктазы гидробионтов для идентификации окислительного стресса при воздействии экстракта донных грунтов реки Северной Двины. Были использованы ткани сига обыкновенного (*Coregonus lavaretus*) отобранного в рамках ежегодных мониторинговых исследований и образцы тест-культуры культуры данио (*Danio rerio*). Полученные результаты выявили различия в уровнях маркеров в различных тканях сига: наибольшие содержания маркеров зафиксированы в печени. Эксперимент с тест-культурой показал усиление окислительного стресса при воздействии экстрактов донных грунтов, проявившееся в изменении уровней маркерных показателей в рыбах данио.

Ключевые слова:

биотестирование, окислительный стресс, глутатионредуктаза, малоновый диальдегид, восстановленный глутатион

Благодарности:

авторы выражают благодарность коллективу лаборатории эволюционной экологии и геномики гидробионтов ИКИА ФИЦКИА УрО РАН за помощь в отборе биологических образцов и образцов донного грунта.

Для цитирования:

Биохимические процессы в тканях гидробионтов как маркеры окислительного стресса при биомониторинге антропогенного воздействия на водные экосистемы / И. К. Мирошниченко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.033

Original article

BIOCHEMICAL PROCESSES IN THE TISSUES OF HYDROBIONTS AS MARKERS OF OXIDATIVE STRESS DURING BIOMONITORING OF ANTHROPOGENIC IMPACT ON AQUATIC ECOSYSTEMS

Irina K. Miroshnichenko¹, Polina V. Semenova², Elena V. Pribytkova³, Konstantin Yu. Terentyev⁴

^{1, 2, 4}Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

³N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of
Sciences, Arkhangelsk, Russia

¹irina51region@gmail.com

²polinasemenova1999@gmail.com

³helengusakova@gmail.com

⁴k.terentev@narfu.ru

Abstract

The results of the study of the content of malondialdehyde (MDA), reduced glutathione, the activity of glutathione reductase of hydrobionts for the identification of oxidative stress when exposed to the extract of bottom soils of the Northern Dvina River are presented. The tissues of the common whitefish (*Coregonus lavaretus*) selected as part of annual monitoring studies and samples of the test culture of the danio culture (*Danio rerio*) were used. The results revealed differences in the levels of markers in various whitefish tissues: the highest concentrations of markers were recorded in the liver. An experiment with a test culture showed an increase in oxidative stress when exposed to bottom soil extracts, manifested in a change in the levels of marker indicators in danio fish.

Keywords:

biotesting, oxidative stress, glutathione reductase, malondialdehyde, reduced glutathione

Acknowledgments:

the authors are grateful to the staff of the Laboratory of Evolutionary Ecology and Genomics of Hydrobionts of N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences for their assistance in the selection of biological and bottom sediment samples.

For citation:

Biochemical processes in the tissues of hydrobionts as markers of oxidative stress during biomonitoring of anthropogenic impact on aquatic ecosystems / I. K. Miroshnichenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.033

Введение

Современные уровни антропогенного воздействия на водные экосистемы серьезно влияют на их общее состояние, разнообразие и продуктивность населяющих их сообществ. В результате этого возникают сложные комплексные проблемы, в том числе связанные с истощением и потерей качества сырьевой базы (в частности, ихтиофауны) для перерабатывающих производств. Оценка состояния качества водных экосистем предполагает комплексный подход, связанный с использованием химических, физико-химических и биологических методов анализа. Среди биологических методов наиболее показательными для оценки токсического воздействия среды являются биоиндикационные исследования и биотестирование, в том числе с использованием различных гидробионтов: бентосных сообществ, фото- и зоопланктона, водных растений, беспозвоночных и рыб. Использование рыб для аналитических целей является показательными, что связано с их положением в трофических цепях и наличием эффектов биоаккумуляции и биомагнификации. Изменение качества воды способно усиливать окислительный стресс у гидробионтов, который можно отслеживать с помощью различных показательных маркеров [1–6].

Целью данной работы было сравнить два подхода по использованию маркеров окислительного стресса для оценки уровня антропогенного воздействия на водные экосистемы (на примере реки Северная Двина): анализ маркерных показателей тканей диких особей рыб и биотестирование образцов донного грунта на тест-объектах. В качестве маркерных показателей использовали содержание в тканях малонового диальдегида (МДА), восстановленного глутатиона и активности глутатионредуктазы.

Материалы и методы

В процессе эксперимента использовали экстракт, полученный из образцов донных грунтов Северной Двины, отобранных в районе городской агломерации Архангельска (64°31'21" N 40°32'7" E). Образцы донных грунтов консервировались путем охлаждения, а после непродолжительного хранения при температуре +2 ... +4 °C экстрагировались [7].

Биоиндикационные исследования проводилась на тканях сига (*Coregonus lavaretus*). Три образца мужского пола и примерно одного возраста были отловлены в дельте реки Северная Двина. Из сига были извлечены печень, жабры и мышцы и сразу заморожены путем помещения в жидкий азот. В дальнейшем ткани хранились при -80 °C. Биотестирование проводили с использованием культуры данио (*Danio rerio*), которую в течение года выращивали и поддерживали в стационарных условиях. Были отобраны 10 особей рыб *Danio rerio* одного возраста, мужского пола, примерно одного размера и веса без видимых отклонений в развитии. Их экспонировали в течение 5 сут в двух аквариумах на 4,5 л по 5 особей в каждом с соблюдением всех условий, привычных особям (продолжительность светового дня, аэрация, кормление, уборка дна, контроль уровня азота и pH). Первый (контрольный) аквариум наполняли фильтрованной отстоянной водой, а во второй (опытный) вносили смесь профильтрованного стерилизованного автоклавированием экстракта донного грунта (121 °C, 15 мин) и фильтрованной отстоянной воды в соотношении 1 : 5. По истечении времени экспонирования рыб помещали в чистую воду, далее подвергали процедуре безболезненной эвтаназии с использованием трикаина метансульфоната [8], после чего их замораживали и хранили при -80 °C.

Для дальнейших экспериментов образцы тканей сига и тела данио целиком измельчали в среде фосфатного буфера pH 8,0 на ледяной бане (+2 ... +4 °C) с использованием гомогенизатора, центрифугировали с охлаждением при 14 тыс. об/мин в течение 20 мин, в экстракте определяли содержание белка спектрофотометрически по методу Бредфорда [9], содержание восстановленного глутатиона определяли по реакции с реактивом Элмана [10], содержание МДА — по цветной реакции

с 2-тиобарбитуровой кислотой [11]. Определение активности глутатионредуктазы (ЕС 1.6.4.2) проводили, восстанавливая окисленную форму глутатиона с использованием НАДФН. Подсчет активности фермента вели по изменению экстинкции при λ 340 нм на начальном этапе реакции, выражая результат в наномолях окисленного НАДФ⁺/мин/мг белка. Все показатели выражали в удельном виде — относительно содержания белка в ткани. Все численные данные представляют собой среднее значение для трех экспериментов \pm стандартное отклонение.

Результаты и обсуждение

Биомониторинговый подход с отбором образцов ихтиофауны на анализ широко используется в оценке состояния водной среды. Результаты, полученные нами при анализе тканей сигов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования *Coregonus lavaretus*

Образец ткани	Глутатион восстановленный, нмоль/мг белка	МДА, нмоль/мг белка	Активность глутатионредуктазы, нмоль/мин/мг белка
Печень	3,3 \pm 0,28	175 \pm 43	28,7 \pm 2,14
Жабры	0,9 \pm 0,19	–	2,4 \pm 0,19
Мышцы	0,5 \pm 0,12	52 \pm 8	2,4 \pm 0,15

Содержание восстановленного глутатиона на максимальном уровне было зафиксировано в печени, более низкие уровни — в жабрах и мышцах. Схожие тенденции в уровнях глутатиона в тканях этих органов наблюдали в своих исследованиях S. Pandey с коллегами [3]. При анализе их образцов было установлено, что содержание восстановленного глутатиона в печени на 23 % выше, чем в других тканях. В работе [1] закономерности подтвердились для *Channa punctatus* при воздействии мышьяка: содержание глутатиона в печени возросло на 31 %, в жабрах и других тканях — только на 14 %. В статье [2] в эксперименте на тест-объекте (*Danio rerio*) авторы подтвердили эту же закономерность: содержание восстановленного глутатиона в мышечной ткани и жабрах практически не изменилось, тогда как в печени увеличилось примерно в 2 раза по сравнению с контрольным образцом. Схожие тенденции нами были обнаружены и для уровня другого маркерного показателя — малонового диальдегида. Его содержание в печени более чем в 3 раза превышало уровень в мышечной ткани. Это согласуется с данными авторов [12], которые в своих исследованиях показали, что содержание МДА и других продуктов перекисного окисления липидов в печени щуки и плотвы выше, чем в мышцах. Анализируя ферментативную активность глутатионредуктазы установили, что в печени она была значительно выше, чем в тканях жабр и мышц. Эта закономерность согласуется с наблюдениями, сделанными в работах [1–3], где активность глутатионредуктазы также была значительно выше, чем в других тканях.

Несмотря на полученные результаты, согласующиеся с данными литературных источников, можно отметить, что подход, основанный на определении маркерных показателей в таких образцах, имеет ряд недостатков. В частности, причиной появления окислительного стресса может быть широкий спектр изменения различных факторов окружающей среды, в том числе не только химических. Для получения результата, четко отражающего влияние некоего фактора, важно иметь контрольный образец, содержащийся в «идеальных» условиях, исключая лишь исследуемый фактор, что в естественной среде практически невозможно. Однако данный подход, безусловно, является целесообразным в случае, когда он производится в рамках регулярного мониторинга в широкой временной перспективе, что позволяет отслеживать тенденции изменения контролируемых маркерных параметров у выбранных представителей водной фауны.

Одним из вариантов устранения недостатков биоиндикационного подхода является использование процедуры биотестирования на тест-объектах, например, данио. Данные рыбки выращены в стабильных лабораторных условиях, где поддерживался постоянный уровень температуры, в воду подавалось достаточное количество кислорода, качество и количество воды тоже отслеживалось. Они имели один возраст, являлись потомками одной пары особей. Результаты, полученные нами при анализе рыб данио представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования *Danio rerio*

Образец	Глутатион восстановленный, нмоль/мг белка	МДА, нмоль/мг белка	Активность глутатионредуктазы, нмоль/мин/мг белка
Контроль	8,6 ± 0,69	1,91 ± 0,12	2,2 ± 0,15
Опыт	31,8 ± 1,07	2,14 ± 0,03	1,8 ± 0,11

Как видно из представленных результатов, уровень восстановленного глутатиона у рыб, выдержанных в экстракте донных грунтов, значительно выше, чем у рыб, которые были в контроле. Похожий результат наблюдали в работе [2] при воздействии на *Danio rerio* активного агента в разной концентрации, общее содержание восстановленного глутатиона в образце значительно увеличилось по сравнению с контрольным. В работе [13] при исследовании пресноводных двустворчатых моллюсков *Dreissena polymorpha*, содержание глутатиона в образце, отобранном из наиболее загрязненного водоема, также было выше, чем у образца из условно чистого. Авторы объясняли это тем, что различные загрязнения гидросферы, в которой обитают гидробионты, вызывают окислительный стресс и образование активных форм кислорода, которые, в свою очередь, вызывают различные физиологические и клеточные изменения, включая воспаление, повреждение ДНК и апоптоз. Для борьбы с этим явлением в качестве адаптационного механизма увеличивается содержание в тканях восстановленного глутатиона. При воздействии на организм загрязненной воды уровень малонового диальдегида в организме рыб в целом оказался примерно на 13 % выше по сравнению с контрольным образцом. Это подтверждает негативное влияние комплекса загрязнителей на организм, проявляющееся, в частности, в усилении процессов перекисного окисления липидов. Удельная активность глутатионредуктазы у рыб в контроле оказалась примерно на 12 % выше, чем в экстракте донных грунтов. Схожие тенденции по активности глутатионредуктазы рыб в загрязненных и «чистых» средах наблюдали в работе [4]. Там в эксперименте на *Carassius auratus*, которых выдерживали в воде, обогащенной Cr^{3+} , активность данного фермента снизилась примерно на 35 % по сравнению с контрольными образцами. В работе [5] исследовали двустворчатых моллюсков *Mytilus galloprovincialis*, выращенных в местах выше и ниже от промышленного предприятия. Авторы установили, что активность фермента была значительно ниже у образцов из более загрязненного места отбора проб.

Заключение и выводы

В ходе биоиндикационных исследований антропогенного воздействия при анализе мягких тканей *Coregonus lavaretus* установили, что в печени содержание восстановленного глутатиона примерно в 3 раза выше, чем в жабрах, и в 6 раз выше, чем в мышцах. Уровень малонового диальдегида в печени более чем в 3 раза выше, чем в мышечных тканях, активность глутатионредуктазы в печени более чем в 10 раз выше, чем в жабрах и мышцах. Печень является наиболее показательным органом для анализа определяемых маркеров. Однако установленные нами уровни показателей не дают объективной картины состояния как отдельных особей, так и влияния именно антропогенных факторов на них ввиду невозможности сравнения результатов с образцом, не подвергнутым таковому влиянию.

При применении метода биотестирования экстрактов донных грунтов Северной Двины на *Danio rerio* установили, что содержание восстановленного глутатиона более чем в 3 раза выше в сравнении с контрольным образцом, уровень малонового диальдегида повышен на 13 %, удельная активность глутатионредуктазы была снижена на 12 %. Данный подход, в сравнении с предыдущим, решает проблему отсутствия образца сравнения, однако накладывает ограничения, связанные с различиями в организации тест-объекта и реальных представителей ихтиофауны, а также не учитывает весь комплекс иных естественных внешних факторов, присутствующих в экосистеме.

Обобщая результаты исследований, можно сделать вывод, что использование обоих подходов имеет свои преимущества и недостатки, которые можно в значительной степени устранить при сочетании обоих в рамках комплексного подхода при систематическом мониторинге.

Список источников

1. Allen T., Rana S. V. S. Effect of arsenic (As III) on glutathione-dependent enzymes in liver and kidney of the freshwater fish *Channa punctatus* // *Biological trace element research*. 2004. V. 100. P. 39–48.
2. Ramesh, R. Alteration of antioxidant enzymes and impairment of DNA in the SiO₂ nanoparticles exposed zebra fish (*Danio rerio*). *Environmental Monitoring and Assessment* / Ramesh R., Kavitha P., Kanipandian N. 2013. P. 5873–5881.
3. Pandey S. et al. Biomarkers of oxidative stress: a comparative study of river Yamuna fish *Wallago attu* (Bl. & Schn.) // *Science of the total environment*. 2003. V. 309, No. 1–3. P. 105–115.
4. Lushchak V. et al. Chromium (III) induces oxidative stress in goldfish liver and kidney // *Aquatic Toxicology*. 2009. V. 93, No. 1. P. 45–52.
5. Gostyukhina O. L. et al. Content of carotenoids and the state of tissue antioxidant enzymatic complex in bivalve mollusc *Anadara inaequalis* Br // *Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology*. 2013. V. 49, No. 3. P. 309–315.
6. Dalle-Donne I. et al. Biomarkers of oxidative damage in human disease // *Clinical chemistry*. 2006. V. 52, No. 4. P. 601–623.
7. Томилина И. И., Гапеева М. В., Ложкина Р. А. Оценка качества воды и донных отложений каскада водохранилищ реки Волга по показателям токсичности и химического состава // *Труды Института биологии внутренних вод РАН*. 2018. № 82 (85). С. 106–130.
8. Strykowski J. L., Schech J. M. Effectiveness of recommended euthanasia methods in larval zebrafish (*Danio rerio*) // *Journal of the American Association for Laboratory Animal Science*. 2015. V. 54, No. 1. P. 81–84.
9. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // *Analytical biochemistry*. 1976. V. 72, No. 1–2. P. 248–254.
10. Соколова М. Л. Метрологическая характеристика методики определения восстановленного глутатиона методом спектрофотометрии // *Современные научные исследования и разработки*. 2017. № 4. С. 487–489.
11. Стальная И. Д., Гаришвили Т. Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // *Современные методы в биохимии*. 1977. Т. 2, № 3. С. 66–68.
12. Васильева О. Б., Назарова М. А., Немова Н. Н. Оценка перекисного окисления липидов в тканях рыб из озер системы реки Кентти, Республика Карелия // *Труды Карельского научного центра Российской академии наук*. 2020. № 3. С. 87–94.
13. Klimova Y. S., Ivanova E. S. Use of Oxidative Stress Indices of Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* (Pallas) as Biomarkers of Anthropogenic Pollution of Rybinsk Reservoir // *Inland Water Biology*. 2018. V. 11, No. 3. P. 374–376.

References

1. Allen T., Rana S. V. S. Effect of arsenic (As III) on glutathione-dependent enzymes in liver and kidney of the freshwater fish *Channa punctatus*. *Biological trace element research*, 2004, v. 100, pp. 39–48.
2. Ramesh, R. Alteration of antioxidant enzymes and impairment of DNA in the SiO₂ nanoparticles exposed zebra fish (*Danio rerio*). *Environmental Monitoring and Assessment*. Ramesh R., Kavitha P., Kanipandian N., 2013, pp. 5873–5881.
3. Pandey S. et al. Biomarkers of oxidative stress: a comparative study of river Yamuna fish *Wallago attu* (Bl. & Schn.). *Science of the total environment*, 2003, vol. 309, no. 1–3, pp. 105–115.
4. Lushchak V. et al. Chromium (III) induces oxidative stress in goldfish liver and kidney. *Aquatic Toxicology*, 2009, vol. 93, no. 1, pp. 45–52.
5. Gostyukhina O. L. et al. Content of carotenoids and the state of tissue antioxidant enzymatic complex in bivalve mollusc *Anadara inaequalis* Br. *Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 309–315.
6. Dalle-Donne I. et al. Biomarkers of oxidative damage in human disease. *Clinical chemistry*, 2006, vol. 52, no. 4, pp. 601–623.
7. Tomilina I. I., Gapeeva M. V., Lozhkina R. A. Ocenka kachestva vody i donnyh otlozhenij kaskada vodohranilishch reki Volga po pokazatelyam toksichnosti i himicheskogo sostava [Assessment of water quality and bottom sediments of the Volga river reservoir cascade by toxicity and chemical composition indicators]. *Trudy Instituta biologii vnutrennih vod RAN* [Proceedings of the Papanin Institute for Biology of Inland Waters Russian Academy of Sciences], 2018, no. 82(85), pp. 106–130. (In Russ.).
8. Strykowski J. L., Schech J. M. Effectiveness of recommended euthanasia methods in larval zebrafish (*Danio rerio*). *Journal of the American Association for Laboratory Animal Science*, 2015, vol. 54, no. 1, pp. 81–84.
9. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical biochemistry*, 1976, vol. 72, no. 1–2, pp. 248–254.
10. Sokolova M. L. Metrologicheskaya harakteristika metodiki opredeleniya vosstanovlennogo glutationa metodom spektrofotometrii [Metrological characteristics of the method of determination of reduced glutathione by spectrophotometry]. *Sovremennye metody v biohimii* [Modern scientific research and development], 2017, no. 4, pp. 487–489. (In Russ.).
11. Stalnaya I. D., Garishvili T. G. Metod opredeleniya malonovogo dial'degida s pomoshch'yu tiobarbiturovoj kisloty [Method of determination of malonic dialdehyde using thiobarbituric acid]. *Sovremennye metody v biohimii* [Modern methods in biochemistry], 1977, vol. 2, no. 3, pp. 66–68. (In Russ.).

12. Vasilyeva O. B., Nazarova M. A., Nemova N. N. Ocenka perekisnogo okisleniya lipidov v tkanyah ryb iz ozer sistemy reki Kenti, Respublika Kareliya [Assessment of lipid peroxidation in fish tissues from lakes of the Kenti river system, Republic of Karelia]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2020, no. 3, pp. 87–94. (In Russ.).
13. Klimova Y. S., Ivanova E. S. Use of Oxidative Stress Indices of Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* (Pallas) as Biomarkers of Anthropogenic Pollution of Rybinsk Reservoir. *Inland Water Biology*, 2018, vol. 11, no. 3, pp. 374–376.

Информация об авторах

И. К. Мирошниченко — магистрант;
П. В. Семёнова — бакалавр;
Е. В. Прибыткова — научный сотрудник;
К. Ю. Терентьев — кандидат технических наук, доцент кафедры.

Information about the authors

I. K. Miroshnichenko — Master's student;
P. V. Semenova — Bachelor;
E. V. Pribytkova — Research Associate;
K. Yu. Terentyev — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 691
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.034

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГЛЕСЖИГАЮЩИХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ

**Андрей Васильевич Таскин¹, Татьяна Григорьевна Черкасова², Роман Сергеевич Федюк³,
Валерий Иванович Петухов⁴, Демьян Романович Федотов⁵, Никита Дмитриевич Кулаков⁶,
Егор Андреевич Матвеев⁷, Игорь Иванович Панарин⁸**

^{1–8}Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

¹taskin@yandex.ru

²ctg.htnv@kuzstu.ru

³roman44@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2279-1240>

⁴petukhov.vi@dvfu.ru

⁵deskarp@mail.ru

⁶nikita.kulakov.2001@inbox.ru

⁷matveev.ea@students.dvfu.ru

⁸panarin.ii@dvfu.ru, 0000-0002-4471-0229

Аннотация

Приведены результаты научных исследований по разработке комплексной технологии переработки отходов угледобычи и углепереработки в том числе в строительные материалы и минеральные вяжущие вещества. В производственных условиях апробирована технология извлечения недожога, шлакового песка, железосодержащего концентрата и микросфер.

Ключевые слова:

золошлаковые отходы, отходы угледобычи и углеобогащения, алюмосиликаты, строительные материалы, бесцементные вяжущие

Благодарности:

результаты исследования получены при финансовой поддержке комплексной научно-технической программы «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» (Соглашение между Минобрнауки России и КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева от 30 сентября 2022 г. № 075-15-2022-1194).

Для цитирования:

Строительные материалы и минеральные вяжущие вещества на основе гидратированных золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения / А. В. Таскин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.034

Original article

BUILDING MATERIALS AND MINERAL BINDING SUBSTANCES BASED ON HYDRATED WASTE FROM COAL-BURNING POWER PLANTS AND WASTE OF COAL PREPARATION

**Andrey V. Taskin¹, Tatyana G. Cherkasova², Roman S. Fediuk³, Valery I. Petukhov⁴,
Demian R. Fedotov⁵, Nikita D. Kulakov⁶, Egor A. Matveev⁷, Igor I Panarin⁸**

^{1–8}Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

¹taskin@yandex.ru

²ctg.htnv@kuzstu.ru

³roman44@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2279-1240>

⁴petukhov.vi@dvfu.ru,

⁵deskarp@mail.ru

⁶nikita.kulakov.2001@inbox.ru

⁷matveev.ea@students.dvfu.ru

⁸panarin.ii@dvfu.ru,

Abstract

The results of scientific research on the development of a comprehensive technology for processing waste from coal mining and coal refining, including in building materials and mineral binders, are presented. The technology of extraction of underburning, slag sand, iron-containing concentrate and microspheres has been tested in production conditions.

Keywords:

ash and slag waste, coal mining and coal enrichment waste, aluminosilicates, building materials, cement-free binders

Acknowledgments:

the results of the study were obtained with the financial support of the CSTP “Development and implementation of a set of technologies in the areas of exploration and production of solid minerals, ensuring industrial safety, bioremediation, creating new products of deep processing from coal raw materials while consistently reducing the environmental impact on the environment and risks for the life of the population” (Agreement between the Ministry of Education and Science of Russia and T. F. Gorbachev State Technical University dated September 30, 2022 No. 075-15-2022-1194).

For citation:

Building materials and mineral binding substances based on hydrated waste from coal-burning power plants and waste of coal preparation / A. V. Taskin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.034

Введение

В структуре промышленных отходов РФ до 67 % от общей массы занимают отходы угледобывающей отрасли в объеме около 7 млрд т [1–2]. Другой отраслью, не менее заметной в генерировании отходов, является угольная энергетика с накопленным объемом 1,8 млрд т и ежегодным приростом до 40 млн т [3]. Учитывая негативное воздействие этих отходов на окружающую среду, актуальность вопроса об их размещении и переработке не снижается до настоящего времени.

В последних годы многие отечественные и зарубежные исследования посвящены применению отходов энергетики в качестве компонентов строительных материалов [4–6]. Хорошие результаты по применению различных топливных зол в качестве компонентов дорожно-строительных материалов получены научным коллективом под руководством В. В. Строковой [7].

Научная школа Санкт-Петербургского государственного политехнического университета Петра Великого под руководством Н. И. Ватина и Ю. Г. Барабанщикова [8] доказывает, что можно в качестве пуццолановых добавок применять не только высокоактивные золы-уноса, но и менее активные золошлаковые смеси, пролежавшие несколько лет в золоотвалах. Научная школа Г.И. Яковлева применяла метакаолин в качестве структурирующей добавки в цементных композитах [9]. Эффективность использования золы-уноса считается доказанной [10–12], но это не решает проблему крупнотоннажной переработки ЗШО, ввиду объективно существующих ограничений по объемам потребляемых строительных материалов на рынках, территориально приближенных к местам переработки ЗШО, и по причине низкой экономической эффективности переработки отходов в монопродукты.

Не менее актуальна задача крупнотоннажной переработки отходов угледобычи и углеобогащения. Традиционно данные отходы применяются в закладочных смесях, при рекультивации земель и в дорожном строительстве [13]. Но эти направления позволяют переработать не более 10–12 % [14] от выхода породы вследствие ограничений по химическому и вещественному составу, физико-механическим свойствам и, как в ситуации с ЗШО, экономической неэффективности.

Результаты

Лабораторией технологий использования вторичных ресурсов Политехнического института Дальневосточного федерального университета совместно с Дальневосточным представительством международного научно-образовательного центра «Геоника (геомиметика)» проводятся научно-прикладные исследования по разработке комплексной экономически эффективной технологии переработки гидратированных золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения.

Цель работы — доведение лабораторных разработок до стадии промышленного внедрения с созданием продуктов с гарантированным сбытом и в том числе с высокой добавленной стоимостью и импортозамещающим потенциалом. На данный момент на примере ЗШО Приморской ГРЭС получены практические результаты, позволяющие утверждать, что заявленная цель вполне реализуема: на подготовительном этапе комплексной переработки из некондиционных ЗШО удаляются компоненты, препятствующие последующей глубокой переработке отходов — недожог (несгоревший уголь), крупная фракция (шлаковый алюмосиликатный песок), оксиды железа и полые алюмосиликатные микросферы, при их наличии (рис. 1).

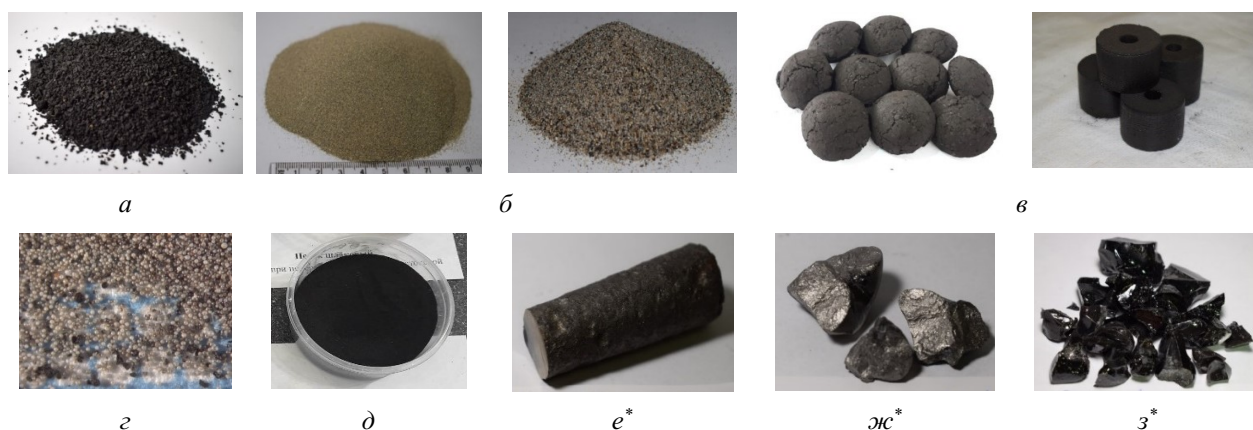


Рис. 1. Продукты подготовительного этапа:

a — недожог; *б* — шлаковый песок; *в* — топливные брикеты; *г* — микросферы; *д* — магнетит; *е, ж, з* — продукты переработки магнетита: передельный чугун, ферросилициевый сплав, шлаковое стекло (*результаты получены в сотрудничестве с Красноярским научным центром СО РАН)

Уже на этом этапе в полезные продукты переводится от 15 до 25 % отходов при расчетной положительной экономической эффективности процесса переработки. Продукты подготовительного этапа не имеют высокой добавочной стоимости, но гарантированно продаются на месте производства (кроме магнетита и его производных).

Следующий этап комплексной переработки представляет возможность перевода в полезные продукты дополнительно до 50–60 % отходов (рис. 2).

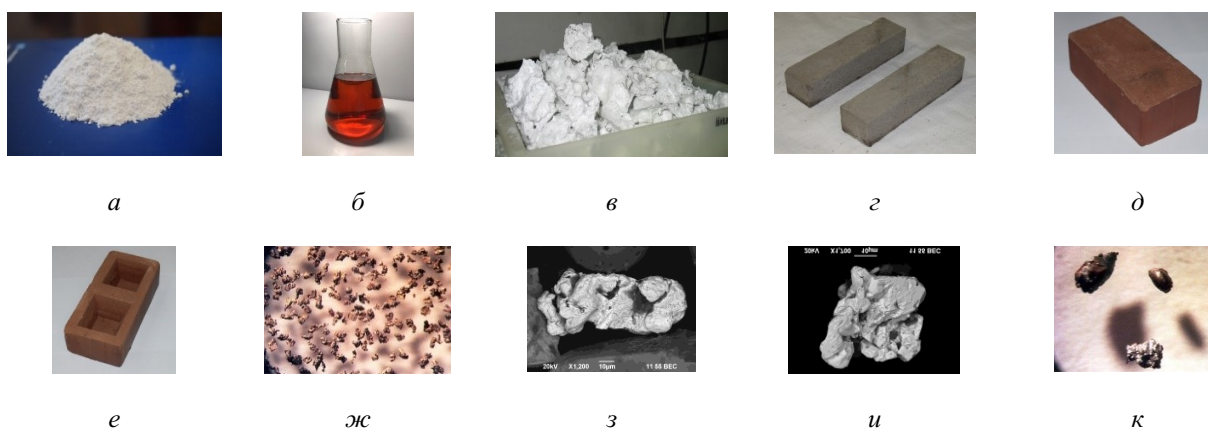


Рис. 2. Продукты второго этапа:

a — диоксид кремния; *б* — жидкое алюмосиликатное вяжущее; *в* — оксид алюминия; *г* — геополимерный бетон на бесцементном вяжущем; *д, е* — высокопрочная строительная керамика с золонасыщением 100 %; *ж, з, и* — золотосодержащий концентрат и отдельные золотины; *к* — частицы металлов платиновой группы

Продукты этого этапа получены как побочные при разработке технологии извлечения из ЗШО редкоземельных и тяжелых металлов. Тем не менее они обладают высокой добавленной стоимостью, на которую практически не влияют транспортные затраты. Диоксид кремния — продукт с высоким потенциалом импортозамещения, так как в РФ импортируется более 70 % SiO_2 . Керамический кирпич со 100 % золонасыщением и геополимерные (бесцементные) вяжущие в России не производятся. Технологические переделы данного этапа находятся в стадии доработки. По некоторым представленным результатам достигнута стабильная воспроизводимость.

В отдельный этап комплексной переработки выделена группа технологий по производству строительных материалов (рис. 3).

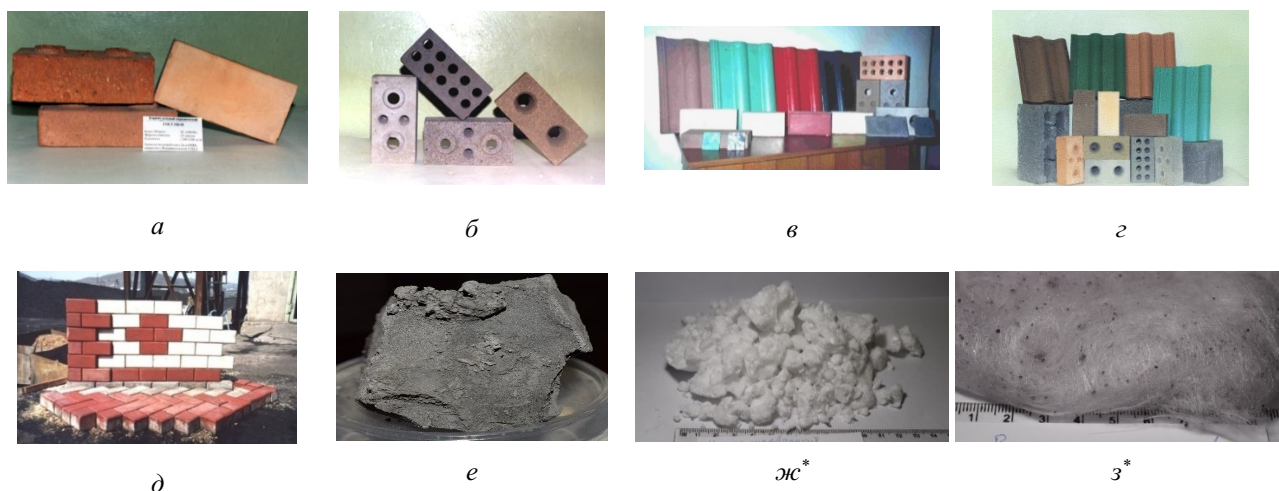


Рис. 3. Строительные материалы из ЗШО:

a — кирпич керамический строительный (лицевой и рядовой) с золонасыщением 95–98 %; *b* — кирпич рядовой на бесцементных вяжущих веществах с золонасыщением 80 %; *v, z* — черепица кровельная, стеновые и облицовочные материалы; *d* — брусчатка; *e* — очищенный от примесей алюмосиликат; *ж* — утеплитель из пеноалюмосиликата;

з — минеральная вата (* результаты получены в сотрудничестве с Красноярским научным центром СО РАН)

Технологические решения данного этапа обеспечивают полную переработку алюмосиликатной смеси, оставшейся после предшествующих технологических переделов. Очевидно, что объем и ассортимент строительных материалов определяются емкостью местного строительного рынка, но это ограничение исчезает при производстве бесцементных вяжущих материалов из ЗШО, так как в преобладающем большинстве регионов объемы потребления вяжущих материалов в разы выше, чем объемы образующихся отходов.

Выводы

Разработанные технологические решения, частично апробированные на промышленном оборудовании с использованием ЗШО Приморской ГРЭС, универсальны и с незначительной адаптацией могут быть применены к отходам угледобычи, углеобогащения и отходам ГОК.

Наиболее перспективными являются разрабатываемые технологические решения по извлечению из отходов ценных компонентов и производству из алюмосиликатного остатка геополимерных (бесцементных) вяжущих материалов, являющихся альтернативой цементу по прочности, долговечности, стойкости к воздействию агрессивных материалов и кратному снижению ущерба окружающей среде при их производстве.

Список источников

1. Таразанов, И. Г. Итоги работы Угольной промышленности России за январь – март 2019 года // Уголь. 2019. № 6. С. 67–77.
2. Семина И. С., Андроханов В. А., Куляпина Е. Д. Опыт использования отходов углеобогащения для рекультивации нарушенных участков // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2020. № 9. С. 159–175.
3. Alekseyko L. N., Taskin A. V. Complex recycling of ASW of energy enterprises // Proc. IX Int. Conf. Ecology and Development of Society, Saint Petersburg. 2005. P. 12–21.
4. Лесовик В. С., Федюк Р. С. Композиты нового поколения для специальных сооружений // Строительные материалы. 2021. № 3. С. 9–17.
5. Лесовик В. С., Федюк Р. С., Гридчин А. М., Мурали Г. Повышение эксплуатационных характеристик защитных композитов // Строительные материалы. 2021. № 9. С. 32–40.
6. Лесовик В. С., Федюк Р. С. Повышение эффективности малопроницаемых цементных композитов // Вестник МГСУ. 2021. Т. 16, № 10. С. 1346–1356.

7. Strokova V. V., Markova I. Yu., Markov A. Yu., Stepanenko M. A., Nerovnaya S. V., Bondarenko D. O., Botsman L. N. Properties of a composite cement binder using fuel ashes // *Key Engineering Materials*. 2022. V. 909. P. 184–190.
8. Vatin N., Barabanshchikov Y., Usanova K., Akimov S., Kalachev A., Uhanov A. Cement-based materials with oil shale fly ash additives // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 17. 012043.
9. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Пудов И. А., Полянских И. С., Саидова З. С. Об опыте применения метакАОлина в качестве структурирующей добавки в цементных композитах // *Вестник ВСГУТУ*. 2021. № 2 (81). С. 58–68.
10. Teixeira E. R., Camões A., Branco F. G. Synergetic effect of biomass fly ash on improvement of high-volume coal fly ash concrete properties // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 314, Part A. 125680.
11. Kumar B. G., Muthu M., Govindaraj V. The effect of silica fume on the washout resistance of environmentally friendly underwater concrete with a high-volume of siliceous fly ash // *Construction and Building Materials*. 2022. V. 327. 127058.
12. Муртазаев С.-А. Ю., Чернышева Н. В., Аласханов А. Х. Использование золошлаковых смесей ТЭЦ для производства композиционных гипсовых вяжущих // *Экология и промышленность России*. 2013. № 7. С. 26–29.
13. Севостьянов В. В., Фрянов В. Н., Родионов А. Е., Шишорин В. А., Севостьянов А. В. Утилизация отходов добычи и переработки угля. СибГИУ. Новокузнецк. 2000. С. 55.
14. Панишев Н. В., Бигеев В. А., Галиулина Е. С. Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций // *Теория и технология металлургического производства*. 2015. № 2(17). С. 69–77.

References

1. Tarazanov I. G. Itogi raboty Ugol'noj promyshlennosti Rossii za yanvar'-mart 2019 goda [Results of the work of the Coal industry of Russia for January-March 2019]. *Ugol'* [Coal], 2019, no. 6, pp. 67–77. (In Russ.).
2. Semina I. S., Androkhanov V. A., Kulyapina E. D. Opyt ispol'zovaniya othodov ugleobogashcheniya dlya rekul'tivacii narushennykh uchastkov [The experience of using coal enrichment waste for recultivation of disturbed areas]. *Gornyy informacionno-analiticheskij byulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2020, no. 9, pp. 159–175. (In Russ.).
3. Alekseyko L. N., Taskin A. V. Complex recycling of ASW of energy enterprises. *Proc. IX Int. Conf. Ecology and Development of Society*, Saint Petersburg, 2005, pp. 12–21.
4. Lesovik V. S., Fedyuk R. S. Kompozity novogo pokoleniya dlya special'nykh sooruzhenij [New generation composites for special structures]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2021, no. 3, pp. 9–17. (In Russ.).
5. Lesovik V. S., Fedyuk R. S., Gridchin A. M., Murali G. Povyshenie ekspluatatsionnykh harakteristik zashchitnykh kompozitov [Improving the performance characteristics of protective composites]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2021, no. 9, pp. 32–40. (In Russ.).
6. Lesovik V. S., Fedyuk R. S. Povyshenie effektivnosti malopronicaemykh cementnykh kompozitov [Improving the efficiency of low-permeable cement composites]. *Vestnik MGSU* [Herald of Moscow State University of Civil Engineering], 2021, vol. 16, no. 10, pp. 1346–1356. (In Russ.).
7. Strokova V. V., Markova I. Yu., Markov A. Yu., Stepanenko M. A., Nerovnaya S. V., Bondarenko D. O., Botsman L. N. Properties of a composite cement binder using fuel ashes. *Key Engineering Materials*, 2022, vol. 909, pp. 184–190.
8. Vatin N., Barabanshchikov Y., Usanova K., Akimov S., Kalachev A., Uhanov A. Cement-based materials with oil shale fly ash additives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, vol. 17, 012043.
9. Yakovlev G. I., Pervushin G. N., Pudov I. A., Polyanskikh I. S., Saidova Z. S. Ob opyte primeneniya metakaolina v kachestve strukturiruyushchej dobavki v cementnykh kompozitakh [On the experience of using metakaolin as a structuring additive in cement composites]. *Vestnik VSGUTU* [Bulletin of East Siberia State University of Technology and Management], 2021, no. 2 (81), pp. 58–68. (In Russ.).
10. Teixeira E. R., Camões A., Branco F. G. Synergetic effect of biomass fly ash on improvement of high-volume coal fly ash concrete properties. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 314, part A, 125680.
11. Kumar B. G. The effect of silica fume on the without resistance of environmentally friendly underwater concrete with a high-volume of siliceous fly ash. Kumar B. G., Muthu M., Govindaraj V. *Construction and Building Materials*, 2022, vol. 327, 127058.
12. Murtazaev S.-A. Yu., Chernysheva N. V., Alaskhanov A. H. Ispol'zovanie zoloshlakovykh smesey TEC dlya proizvodstva kompozitsionnykh gipsovykh vyazhushchih [The use of ash and slag mixtures of thermal power plants for the production of composite gypsum binders]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2013, no. 7, pp. 26–29. (In Russ.).
13. Sevostyanov V. V., Fryanov V. N., Rodionov A. E., Shishorin V. A., Sevostyanov A. V. *Utilizatsiya othodov dobychi i pererabotki uglya* [Utilization of coal mining and processing waste. Textbook]. Novokuznetsk, SibGIU, 2000, p. 55. (In Russ.).

14. Panishev N. V., Bigeev V. A., Galiulina E. S. Perspektivy utilizacii hvostov ugleobogashcheniya i tverdyh othodov teplovyh elektrostancij [Prospects of utilization of tailings of coal enrichment and solid waste of thermal power plants]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva* [Theory and technology of metallurgical production], 2015, no. 2(17), pp. 69–77. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Таскин — кандидат химических наук, заведующий лабораторией технологий использования вторичных ресурсов;
Т. Г. Черкасова — доктор химических наук, профессор, директор;
Р. С. Федюк — доктор технических наук, профессор;
В. И. Петухов — доктор технических наук, заместитель директора;
Д. Р. Федотов — аспирант, сотрудник лаборатории технологий использования вторичных ресурсов;
Н. Д. Кулаков — студент, сотрудник лаборатории технологий использования вторичных ресурсов;
Е. А. Матвеев — студент, сотрудник лаборатории технологий использования вторичных ресурсов;
И. И. Панарин — начальник кафедры.

Information about the authors

A. V. Taskin — PhD (Chemistry), Head Of Laboratory;
T. G. Cherkasova — Dr. Sc. (Chemistry), Director;
R. S. Fediuk — Dr. Sc. (Engineering), Professor;
V. I. Petukhov — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director;
D. R. Fedotov — Graduate Student;
N. D. Kulakov — Student;
E. A. Matveev — Student;
I. I. Panarin — Head Of Department.

Статья поступила в редакцию 25.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 25.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 691.31
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ

Вера Владимировна Тюкавкина¹, Анна Васильевна Цырятьева²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

²*a.tsyriateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>*

Аннотация

Представлены результаты исследования по получению мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и самоочищающейся поверхностью. В качестве модифицирующей добавки в бетон рассматривались нанодисперсные титаносиликатные порошки, являющиеся отходом производства титаносиликатного сорбента. Определено, что применение титаносиликатной добавки способствует повышению прочности и морозостойкости, снижению водопоглощения и истираемости мелкозернистого бетона и придает его поверхности способность к самоочищению как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

Ключевые слова:

мелкозернистые бетоны, титаносиликатные добавки, портландцемент, прочность, способность к самоочищению, морозостойкость, истираемость, водопоглощение

Благодарности:

авторы выражают благодарность доктору технических наук Л. Г. Герасимовой за предоставление образцов TiO₂-SiO₂.

Для цитирования:

Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Мелкозернистые фотокаталитические бетоны на основе титаносиликатных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 207–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

Original article

FINE-GRAINED PHOTOCATALYTIC CONCRETES BASED ON TITANOSILICATE WASTE

Vera V. Tyukavkina¹, Anna V. Tsyryatyeva²

^{1, 2}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

²*a.tsyriateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>*

Abstract

The results of a study on obtaining fine-grained concretes with improved technical and operational properties and a self-cleaning surface are presented. As a modifying additive in concrete, nanodispersed titanosilicate powders, which are a waste product of the production of titanosilicate sorbent, were considered. It has been determined that the use of a titanosilicate additive contributes to an increase in strength and frost resistance, a decrease in water absorption and abrasion of fine-grained concrete and gives its surface the ability to self-clean in both the ultraviolet and visible regions of the spectrum.

Keywords:

fine-grained concrete, titanium silicate additives, Portland cement, strength, self-cleaning ability, frost resistance, abrasion, water absorption

Acknowledgments:

the authors are grateful to Dr. Sci. L. G. Gerasimova for providing TiO₂-SiO₂ samples.

For citation:

Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V. Fine-grained photocatalytic concretes based on titanosilicate waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 207–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

В современном строительстве мелкозернистый бетон (МЗБ) является наиболее востребованным строительным материалом. Введение в его состав добавок различного функционального назначения

позволяет получать строительные материалы с высокой прочностью и долговечностью широкого спектра назначения: декоративные, отделочные, стеновые и др. Сохранить долговечность и эстетический вид зданий, а также уменьшить концентрацию вредных веществ в воздухе можно с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов — соединений, активизирующих процессы окисления органических и неорганических загрязнителей, присутствующих как в водной, так и воздушной средах. Разработка и применение строительных материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, может обеспечить снижение концентрации загрязняющих веществ в воздухе, окисление и уничтожение органических загрязнителей и удаление неорганических веществ с их поверхности, что позволит снизить загрязняющее воздействие на окружающую среду.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области применения смешанных диоксидов титана и кремния в фотокаталитических процессах. Наноструктуры кремнезем-диоксид титана проявляют более высокую фотокаталитическую активность. В ранних проведенных нами исследованиях в качестве добавок в цемент рассматривались нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием техногенного сырья либо являющиеся отходами производства [1–3]. Было установлено, что они способствуют повышению прочности цемента на сжатие и приобретению самоочищающихся свойств. Разработка фотокаталитических мелкозернистых бетонов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами с использованием недорогих нанодисперсных титаносиликатных добавок, полученных с использованием доступного сырья, является весьма актуальной задачей.

В представленной работе приведены результаты исследования влияния $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавки, являющейся отходом производства титаносиликатного сорбента, на технико-эксплуатационные и самоочищающиеся свойства МЗБ. Титаносиликатная добавка представляла собой порошок белого цвета с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и структурой, подобной слабо раскристаллизованному иванюкиту, содержание TiO_2 составляло 39,5 мас. %, SiO_2 — 21,1 мас. %. Более подробно свойства титаносиликатного отхода приведены в работе [1].

В качестве вяжущего использовали портландцемент типа СЕМ I 52,5Н ООО «Хайдельберг Цемент Рус» город Стерлитамак, соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия». Заполнителем служил кварцевый песок с модулем крупности 2,3, содержание SiO_2 — 98,3 мас. % по ГОСТ «Песок для строительных работ. Технические условия». Для предотвращения агрегации частиц и равномерного распределения в объеме цементной матрицы применяли поверхностно-активные вещества (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия. При определении способности к самоочищению в качестве образца сравнения был взят фотокатализатор диоксид титана P25 фирмы Degussa.

Для изучения влияния титаносиликатной добавки на основные свойства мелкозернистого бетона готовили цементный раствор, состоящий из 1 части цемента и 3 частей песка, в котором часть цемента заменяли титаносиликатной добавкой. Для предотвращения агрегации частиц и равномерного распределения в объеме цементной матрицы титаносиликатную добавку подвергали ультразвуковому диспергированию в присутствии ПАВ в течение 10 мин.

Приготовление бетонной смеси осуществляли путем смешения расчетного количества портландцемента, кварцевого песка, титаносиликатной и пластифицирующей добавок в лабораторном автоматическом растворосмесителе E093 (BeraTest AG, Швейцария). Первоначально для предотвращения агломерации и максимального разделения наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в объеме цементной матрицы титаносиликатный порошок предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗД) в водной среде либо в присутствии ПАВ течение 10 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0,1/22, генерирующего ультразвуковое поле с частотой 22 кГц и мощностью 0,2 Квт. Содержание титаносиликатной добавки в бетонной смеси изменялось от 0,11 до 0,69 мас. % (0,5–3 % от массы цемента), концентрация ПАВ в цементном растворе составляла 0,01–0,02 мас. % (0,02–0,12 % от массы цемента).

Для определения основных свойств МЗБ (прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, морозостойкость) готовили образцы размерами $40 \times 40 \times 160$ мм. Для определения истираемости формовали образцы-кубы с ребром 70 мм. После формования образцы в течение 24 ± 2 ч твердели в формах при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 90–95 %, далее образцы

твердели в воде. Прочность при сжатии и изгибе определяли 3, 28 суток твердения. Морозостойкость, истираемость, водопоглощение самоочищающиеся свойства МЗБ определяли в возрасте марочной прочности (28 сут). Истираемость МЗБ определяли по ГОСТ 13087-2018 «Бетоны. Методы определения истираемости», водопоглощение по ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения», морозостойкость по ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». Полученные результаты сравнивали с составом МЗБ без добавки (контрольный состав). Самоочищающиеся свойства МЗБ оценивали по изменению окраски метиленового синего (МС), нанесенного на поверхность бетонных образцов по методике, приведенной в работе [4].

Состав и прочностные свойства мелкозернистого бетона, модифицированного титаносиликатной добавкой, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Прочностные показатели бетона, модифицированного TiO_2-SiO_2 добавкой

№ состава	Содержание добавки, % от массы цемента		В/Ц	Прочность при изгибе через ... сут, МПа		Прочность при сжатии через ... сут, МПа, прирост прочности (+)	
	TS	ПАВ		3	28	3	28
Контр.	–	–	0,45	5,3	7,0	31,2	44,7
1	0,5	0,02	0,45	5,2 (-2)	6,9 (-1)	31,1 (-0,4)	49,5 (+11)
2	1	0,02	0,45	5,9 (+11)	8,3 (+19)	37,7 (+21)	67,4 (+51)
3	1	0,12	0,45	5,6 (+6)	7,2 (+3)	38,7 (+24)	55,9 (+25)
4	1,5	0,12	0,45	5,7 (+8)	7,4 (+6)	40,2 (+29)	64,4 (+44)
5	2,0	0,12	0,45	6,5 (+23)	7,0	38,4 (+23)	54,6 (+22)
6	2,0	0,02	0,45	5,3	7,3 (+4)	34,0 (+9)	60,7 (+36)
7	3,0	0,12	0,45	6,4 (+21)	7,1 (+1)	37,1 (+19)	53,0 (+19)
8	3,0	–	0,45	5,3	7,1 (+1)	32,3 (+3)	50,7 (+13)

Выполненные эксперименты показали, что введение в состав МЗБ титаносиликатной добавки в количестве 1–3 мас. % и ПАВ 0,02–0,12 % от массы цемента приводит к повышению прочности при сжатии после 3-х сут твердения образцов в воде на 9–29 %, при изгибе — 1–23 % (табл. 1). Прочность при сжатии образцов, твердевших в течение 28 сут, увеличилась на 19–51 %, прирост прочности при изгибе составил 1–19 %. Введение в состав бетона TiO_2-SiO_2 добавки в количестве 0,5 мас. % не оказывает влияния на прочность при изгибе, прочность при сжатии в 28 сут повышается на 11 %. Как видно из приведенных данных, оптимальное содержание титаносиликатной добавки в бетоне составляет 1–2 % от массы цемента, при таких условиях марочная прочность при сжатии составляет 55–67 МПа.

Одним из эффективных способов получения бетонов с повышенными конструкционными и технико-эксплуатационными характеристиками является модификация структуры путем введения нанодисперсных добавок. Использование нанодисперсных добавок изменяет структуру пор и уменьшает количество проницаемых отверстий в бетоне, тем самым улучшая его свойства [5–7]. Водопоглощение, прочность, морозостойкость, пористость, распределение пор по размерам, истираемость являются важными показателями долговечности. Результаты определения технологических и эксплуатационных характеристик МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой, в сравнении с контрольным составом, приведены в табл. 2. Для исследования был выбран состав, содержащий 1 мас. % TiO_2-SiO_2 и характеризующийся максимальной марочной прочностью (состав 2, табл. 1).

Таблица 2

Технико-эксплуатационные свойства МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой

Наименование показателей	Значение		Требования ГОСТ
	контр.	с TiO_2-SiO_2	
Водопоглощение по массе, %	3,53	2,42	ГОСТ 12730.3-2020, не нормируется
Средняя плотность, кг/см ³	2,29	2,33	ГОСТ 12730.1-2020, не нормируется
Потеря абразивной массы, г/см ²	0,64	0,45	ГОСТ 13087-2018, не более 0,7 г/см ² для G1
Абразивная глубина износа, мм	0,23	0,16	ГОСТ 13087-2018, менее 0,3 мм для A1,5
Морозостойкость, циклов	45	110	ГОСТ 10060-2012, от 30–45 циклов для F150, 110–150 — для F500

Из приведенных данных видно, что водопоглощение (открытая пористость) МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой, меньше контрольного состава на 36 % (табл. 2). Снижение водопоглощения, скорее всего, обусловлено тем, что наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ уменьшают количество капиллярных пор в бетоне [6–7]. Улучшение структурных характеристик МЗБ с добавкой подтверждает также более высокое значение показателя средней плотности. Для бетона с добавкой средняя плотность составляет $2,33 \text{ кг/м}^3$ (среднее значение из 6 образцов) в то время, как контрольного состава — $2,29 \text{ кг/м}^3$.

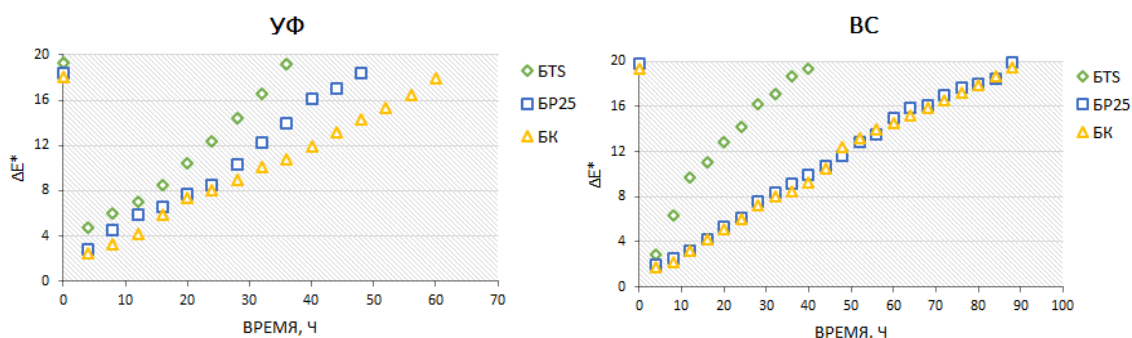
Введение титаносиликатной добавки позволило снизить потери массы на истирание на 31 % и глубину износа на 30 % на единицу площади бетона при испытании образцов на круге истирания. Согласно требованиям ГОСТ 13087-2018 исследуемый бетон по изменению массы соответствует марке G1, по изменению высоты — марке A1,5. Данные марки по истираемости характеризуют бетон, модифицированный титаносиликатной добавкой, как износостойкий материал.

Морозостойкость бетона — один из главных показателей, характеризующих долговечность железобетонных конструкций. Климатические особенности нашей страны таковы, что отдельные виды конструкций постоянно подвергаются прямому воздействию погоды, при этом создаются все необходимые условия для разрушения бетонного камня: проникновение воды с атмосферными осадками и замораживание бетона при воздействии отрицательных температур. Улучшение морозостойкости цементных композитов за счет наличия в их составе nano-SiO_2 и nano-TiO_2 доказано авторами работ [8–10].

Морозостойкость бетонных образцов определяли ускоренным вторым методом в соответствии с ГОСТ 10060-2012. Выполненные экспериментальные исследования показали, что бетонные образцы, содержащие 1 % титаносиликатной добавки от массы цемента, выдержали 110 циклов попеременного замораживания и оттаивания без потери прочности, в то время как контрольный образец выдержал 45 циклов (табл. 2). В соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости» образцы с 1 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по морозостойкости соответствуют марке F500, контрольный состав соответствует марке F150. Использование титаносиликатных отходов сорбента позволило улучшить морозостойкость на 4 марки. Марка F500 относится к высокому классу морозоустойчивости. Бетоны с морозостойкостью F300-500 рекомендуется использовать для северных районов с большой глубиной промерзания почвы.

Оценку способности к самоочищению бетона, содержащего титаносиликатный порошок, полученный при производстве титаносиликатного сорбента, проводили в сравнении с коммерческим диоксидом титана Degussa P25 (88 % анатаза и 12 % рутила) и контрольным составом, не содержащим добавку.

Как видно из приведенных на рисунке данных, бетон, содержащий 1 мас. % титаносиликатной добавки (БТС), проявляет более высокую способность к самоочищению как в УФ, так и в видимой областях спектра, по сравнению с образцами с коммерческим диоксидом титана P25 (БP25). Поверхность образцов МЗБ, содержащего титаносиликатный порошок, при воздействии УФ полностью обесцветилась через 36 ч, бетона с P25 — через 48 ч, без добавки (БК) — через 60 ч. При воздействии видимого света МС полностью разложился на поверхности бетона с TS добавкой через 44 ч, БP25 и БК — через 88 ч. Способность к самоочищению в видимом свете указывает на возможность использования бетонов, модифицированных исследуемой титаносиликатной добавкой в климатической зоне с малым количеством солнечных дней.



Изменение интенсивности окраски МС на поверхности бетона после воздействия УФ и видимым светом

Таким образом, установлено, что использование титаносиликатных порошков, являющихся отходами технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, в составе мелкозернистого бетона способствует улучшению технико-эксплуатационных свойств мелкозернистого бетона и придает его поверхности способность к самоочищению. Оптимальное содержание титаносиликатной добавки в бетоне составляет 1–2 % от массы цемента, при таких условиях марочная прочность при сжатии повышается в 1,2–1,5 раза, морозостойкость увеличивается на 4 марки, водопоглощение снижается на 36 %, истираемость — на 31 %, по сравнению с контрольным составом. Улучшение эксплуатационных свойств бетона способствует повышению его долговечности. На разработанные составы бетонной смеси, модифицированные титаносиликатной добавкой совместно с ПАВ, получен патент РФ [11].

Список источников

1. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 40–48.
2. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2019. № 2 (55). С. 2–14.
3. Тюкавкина В. В., Щелокова Е. А., Поживина К. А., Касиков А. Г. Нанодобавки на основе диоксида титана и диоксида кремния для самоочищающихся бетонов // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 47–53.
4. Shchelokova E. A., Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V., Kasikov A. G. Synthesis and characterization of SiO₂-TiO₂ nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites // Construction and Building Materials. 2021. V. 283. P. 122769.
5. Feng D., Gong N. X. C., Zhen L., Xiao H., Li H., Shi X. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52 (33). P. 11575–11582.
6. Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO₂ nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete // J. Am. Sci. 2012. V. 8 (5). P. 698–702.
7. Bui D. D., Hu J., Stroeven P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete // Cem. Concr. Compos. 2005. V. 27 (3). P. 357–366.
8. Han B., Ding S., Wang J., Ou Principles and Practices // J. Nano-Engineered Cementitious Composites. 2019. P. 731.
9. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete // Asian J. Civ. Eng. 2014. V. 15 (3). P. 411–420.
10. Ebrahimi K., Daiezadeh M. J., Zakertabrizi M., Zahmatkesh F., Korayem A. H. A review of the impact of micro- and nanoparticles on freeze-thaw durability of hardened concrete: mechanism perspective // Constr. Build. Mater. 2018. V. 186. P. 1105–1113.
11. Пат. 2769178 РФ, МПК С 04 В 28/04 (2006.01), С 04 В 14/06 (2006.01), С 04 В 24/22 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 111/20 (2006.01). Бетонная смесь / В. В. Тюкавкина, А. В. Цырятьева, Л. Г. Герасимова; № 2021130667; заявл. 20.10.2021; опубл. 29.03.2022. Бюл. № 10.

References

1. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryateva A. V. Sinteticheskie titanosilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanosilicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2019, no. 4, pp. 40–48. (In Russ.).
2. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryateva A. V. Effektivnost' ispol'zovaniya titanosilikatnyh poroshkov v cementnyh kompozitah [Efficiency of using titanosilicate powders in cement composites]. *ALITinform: Cement. Beton. Suhie smesi* [ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes], 2019, no. 2 (55), pp. 2–14. (In Russ.).
3. Tyukavkina V. V., Shchelokova E. A., Pozhivina K. A., Kasikov A. G. Nanodobavki na osnove dioksida titana i dioksida kremniya dlya samoochishchayushchihsya betonov [Nanoadditives based on titanium dioxide and silicon dioxide for self-cleaning concrete]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2021, no. 5, pp. 47–53. (In Russ.).
4. Shchelokova E. A., Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V., Kasikov A. G. Synthesis and characterization of SiO₂-TiO₂ nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites. *Construction and Building Materials*, 2021, no. 283, pp. 122769.
5. Feng D., Gong N. X. C., Zhen L., Xiao H., Li H., Shi X. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52 (33), pp. 11575–11582.
6. Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO₂ nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete. *J. Am. Sci.*, 2012, vol. 8 (5), pp. 698–702.

7. Bui D. D., Hu J., Stroeven P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 2005, vol. 27 (3), pp. 357–366.
8. Han B., Ding S., Wang J., Ou Principles and Practices. *J. Nano-Engineered Cementitious Composites*, 2019, pp. 731.
9. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete. *Asian J. Civ. Eng.*, 2014, vol. 15 (3), pp. 411–420.
10. Ebrahimi K., Daiezadeh M. J., Zakertabrizi M., Zahmatkesh F., Korayem A. H. A review of the impact of micro- and nanoparticles on freeze-thaw durability of hardened concrete: mechanism perspective. *Constr. Build. Mater.*, 2018, vol. 186, pp. 1105–1113.
11. Patent 2769178 RU, МПК С 04 В 28/04 (2006.01), С 04 В 14/06 (2006.01), С 04 В 24/22 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 111/20 (2006.01). *Betonnaya smes'* [Concrete mix]. V. V. Tyukavkina, A. V. Tsyryateva, L. G. Gerasimova; No. 2021130667; applc. 20.10.2021; publ. 29.03.2022, bull. no. 10.

Информация об авторах

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. В. Цырятьева — инженер.

Information about the authors

V. V. Tyukavkina — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

A. V. Tsyryateva — Engineer.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 662.73, 662.613
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

АЭРОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР PM_{10} ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Елена Викторовна Фоменко¹, Галина Валерьевна Акимочкина²,
Александра Сергеевна Гареева³, Александр Георгиевич Аншиц⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия*

^{3, 4}*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

¹*fom@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0929-807X>*

²*agv3107@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3078-0269>*

³*qwerty6998@list.ru*

⁴*anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Аннотация

Приведены результаты аэродинамического выделения фракций дисперсных микросфер, относящихся к экологически опасным взвешенным веществам PM_{10} , из летучей золы от сжигания бурых углей. Показано, что дисперсные зольные отходы потенциально пригодны для создания керамических материалов различного назначения, которые по своим характеристикам не уступают известным аналогам.

Ключевые слова:

аэродинамическая классификация, летучая зола, дисперсные микросферы, PM_{10} , керамические материалы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда науки № 22-27-20039. <https://rscf.ru/project/22-27-20039/>.

Для цитирования:

Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер PM_{10} из энергетических зол от сжигания бурых углей и получение новых керамических материалов на их основе / Е. В. Фоменко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 213–219. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

Original article

AERODYNAMIC SEPARATION OF PM_{10} DISPERSED MICROSPHERES FROM FLY ASH OF LIGNITE COMBUSTION AND PRODUCTION OF NEW CERAMIC MATERIALS

Elena V. Fomenko¹, Galina V. Akimochkina², Alexandra S. Gareeva³, Alexander G. Anshits⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center*

“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”, Krasnoyarsk, Russia

^{3, 4}*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

¹*fom@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0929-807X>*

²*agv3107@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3078-0269>*

³*qwerty6998@list.ru*

⁴*anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Abstract

The paper presents results of aerodynamic separation of dispersed microsphere fractions related to environmentally hazardous particular matter PM_{10} from fly ash after lignite combustion. It is shown that dispersed fly ash is potentially suitable for the formation of ceramic materials for various purposes, which, in terms of their characteristics, are not inferior to known analogues.

Keywords:

aerodynamic classification, fly ash, dispersed microspheres, PM_{10} , ceramic materials

Acknowledgments:

the article was supported by the Russian Science Foundation and the Krasnoyarsk Regional Science Foundation No. 22-27-20039. <https://rscf.ru/project/22-27-20039/>.

For citation:

Aerodynamic separation of PM_{10} dispersed microspheres from fly ash of lignite combustion and production of new ceramic materials / E. V. Fomenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 213–219. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.036

Введение

В настоящее время угольные электростанции обеспечивают 37 % электроэнергии в мире; согласно данным Международного энергетического агентства уголь сохранит позицию крупнейшего источника мировой электроэнергии, производя не менее 22 % вплоть до 2040 г. [1]. В процессе сжигания угля на предприятиях тепловой энергетики ежегодно образуется около 750 млн т летучих зол [2], для которых общий мировой уровень утилизации не превышает 25 % [3]. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40 % дисперсных частиц размером < 10 мкм [4], относящихся к антропогенным загрязнителям атмосферы — взвешенным веществам PM_{10} , включая особо опасные частицы-аэрозоли $PM_{2.5}$. Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных дисперсных частиц становится возможным за счет вовлечения в переработку микросфер размером < 10 мкм, которые потенциально пригодны для получения материалов с улучшенными свойствами, в том числе керамических материалов различного назначения [5, 6]. Размер частиц исходного сырья является ключевой технологической переменной в керамическом производстве, определяя, наряду с составом, микроструктуру и свойства образующихся материалов. Получение материалов с добавленной стоимостью только из зольных отходов, исключая энергоемкую стадию размола исходного сырья, представляет особый интерес как с экономической, так и с экологической точки зрения [7].

В Красноярском крае, на территории которого расположен один из крупнейших в мире Канско-Ачинский угольный бассейн, взвешенные вещества находятся среди приоритетных загрязняющих примесей региона, а предприятия топливно-энергетического комплекса входят в список основных источников их выбросов в окружающую среду [8]. Летучие золы от пылевидного сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна согласно классификации по стандарту ASTM C618 [9] относятся к классу C — высококальциевые: суммарное содержание SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 50–70 %, CaO — от 8 до 30 %. Система $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ обладает широким потенциалом для синтеза керамических материалов [10], а золы класса C, благодаря принадлежности по составу к этой системе, могут быть использованы в качестве сырья для многотоннажного производства керамических строительных материалов: облегченного кирпича [11], керамической плитки [12, 13] и стеновых изделий [14].

Цель данной работы — выделение из летучей золы от сжигания бурых углей фракций дисперсных микросфер PM_{10} , получение на их основе керамических материалов и определение их характеристик.

Результаты

В качестве сырья для выделения фракций дисперсных микросфер использовали золу-унос от пылевидного сжигания бурого угля марки Б2 Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского угольного бассейна, которую отбирали из 4-го поля электрофильтра в системе золоулавливания Красноярской ТЭЦ-2. Выделение однородных фракций дисперсных микросфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками и узким распределением глобул по размеру осуществлялось с использованием метода аэродинамического разделения, реализованного на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Nosokawa ALPINE, Германия). Технологическая схема разделения включала две последовательных стадии аэродинамической классификации (рис. 1): на I стадии вся зола была разделена на 9 фракций со средним диаметром частиц от 1 до 36 мкм; на II стадии 5 фракций подвергались дополнительному разделению, которое позволило уменьшить в их составе количество мелких глобул на 8–11 %.

В результате комбинации различных режимов аэродинамического разделения скорость воздушного потока классификатора варьировалась в интервале от 40 до 50 м³/ч, частота вращения ротора — от 4 000 до 21 950 мин⁻¹, скорость вращения шнекового дозатора — от 10 до 22 мин⁻¹, масса партий золы — от 1 до 2 кг, были выделены фракции дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм, относящиеся к экологически опасным взвешенным частицам PM_{10} . Значение d_{cp} указано цифрой в маркировке полученных фракций (рис. 1). Подробно схема аэродинамического разделения летучей золы от сжигания бурого угля с обоснованием определенных режимов лабораторного классификатора, обеспечивающих получение целевых фракций требуемых размеров, рассмотрена в работе [15].

Распределение частиц по размеру исходной золы характеризуется широким диапазоном от 0,1 до 25 мкм со следующими параметрами: $d_{cp} = 5$ мкм и $d_{90} = 14$ мкм (рис. 2, а). На рис. 3, а представлен СЭМ-снимок исходной золы, отражающий вариацию размеров частиц и их морфологию. Распределения частиц по размерам выделенных фракций демонстрируют узкие диапазоны (рис. 2, б–е): d_{cp} — 1, 2, 3, 4 и 10 мкм, d_{90} — 3, 4, 5, 9 и 16 мкм. Из РЭМ-снимков фракций видно (рис. 3, б–е), что абсолютное большинство частиц имеет сферическую форму с различным рельефом поверхности. С увеличением размера фракции количество микросфер с рельефной поверхностью заметно увеличивается.

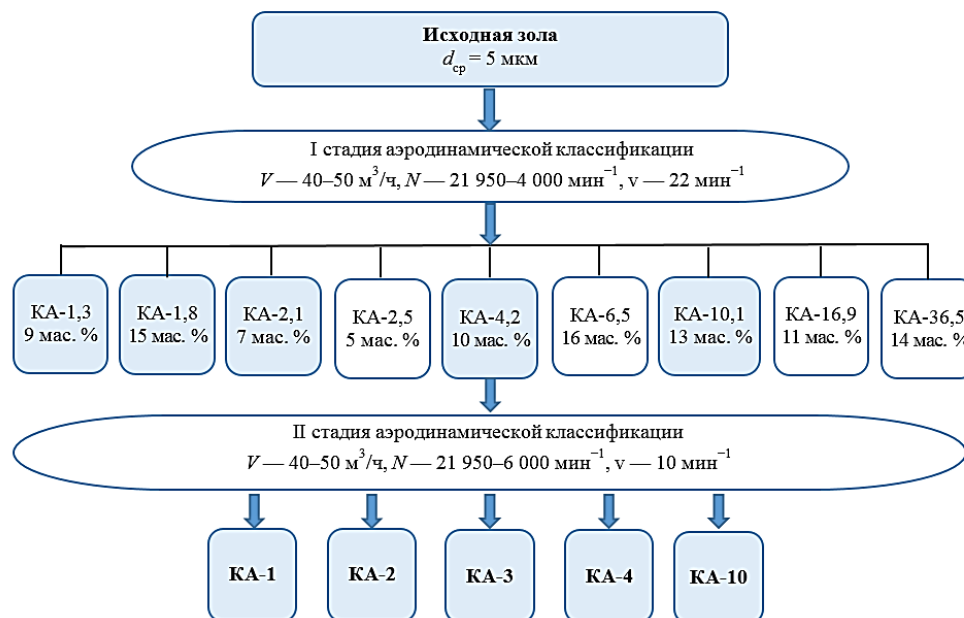


Рис. 1. Технологическая схема выделения дисперсных фракций из летучей золы от сжигания бурого угля

Химический состав фракций дисперсных микросфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия и серы, а также потери при прокаливании, был определен методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019. Установлено, что содержание основных макрокомпонентов составляет (мас. %): CaO — 31–39, SiO₂ — 14–31, Fe₂O₃ — 11–14, Al₂O₃ — 7–9, MgO — 8–9, SO₃ — 2–10.

На примере узкой фракции дисперсных микросфер с $d_{cp} = 3$ мкм показана принципиальная возможность получения керамических материалов с различными характеристиками. Получение образцов керамики осуществляли методом компактирования порошковых материалов путем холодного статического одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом [16]. При давлении 50 МПа в закрытой жесткой пресс-форме без добавок и связующих были получены таблетки цилиндрической формы высотой 8–12 мм и диаметром 16 мм. Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 90 °С в течение 2 ч для удаления влаги. Обжиг в муфельной печи проводили при температуре 1000, 1100 и 1200 °С с выдержкой в течение 3 ч. На рис. 4 приведены снимки исходной навески зольной фракции КА-3, используемой для получения таблеток керамических материалов, и образцы, полученные после обжига при различных температурах. Для полученных образцов были определены следующие характеристики (таблица): 1) коэффициент спекания: $k_{сп} = V_2 / V_1$ — безразмерная величина, определяемая отношением объема образца после прокаливания ($V_2 = \pi r_2^2 h_2$) к объему спрессованного образца ($V_1 = \pi r_1^2 h_1$); 2) кажущаяся плотность (г/см³): определяется как отношение массы образца (г) к его общему объему (см³) согласно ГОСТ 7025-91; 3) линейная усадка (%): изменение высоты (Δh) и диаметра (Δd) свежесформованного образца в результате сушки и обжига; 4) водопоглощение (%): характеризует способность материала впитывать и удерживать в порах и капиллярах влагу, определяется по отношению массы воды, поглощенной образцом при вакуумировании, к массе исходного образца согласно ГОСТ 7025-91; 5) открытая пористость (%): отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется

путем водонасыщения материала согласно ГОСТ 2409-2014; б) предел прочности при сжатии (МПа): $\sigma_{сж} = F / S$ — напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца. Рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки F (Н) к площади поперечного сечения образца S (мм²) согласно ГОСТ 24409-80. Значение F определялось на лабораторном гидравлическом прессе (Carver #4350, США), $S = 2Rh$.

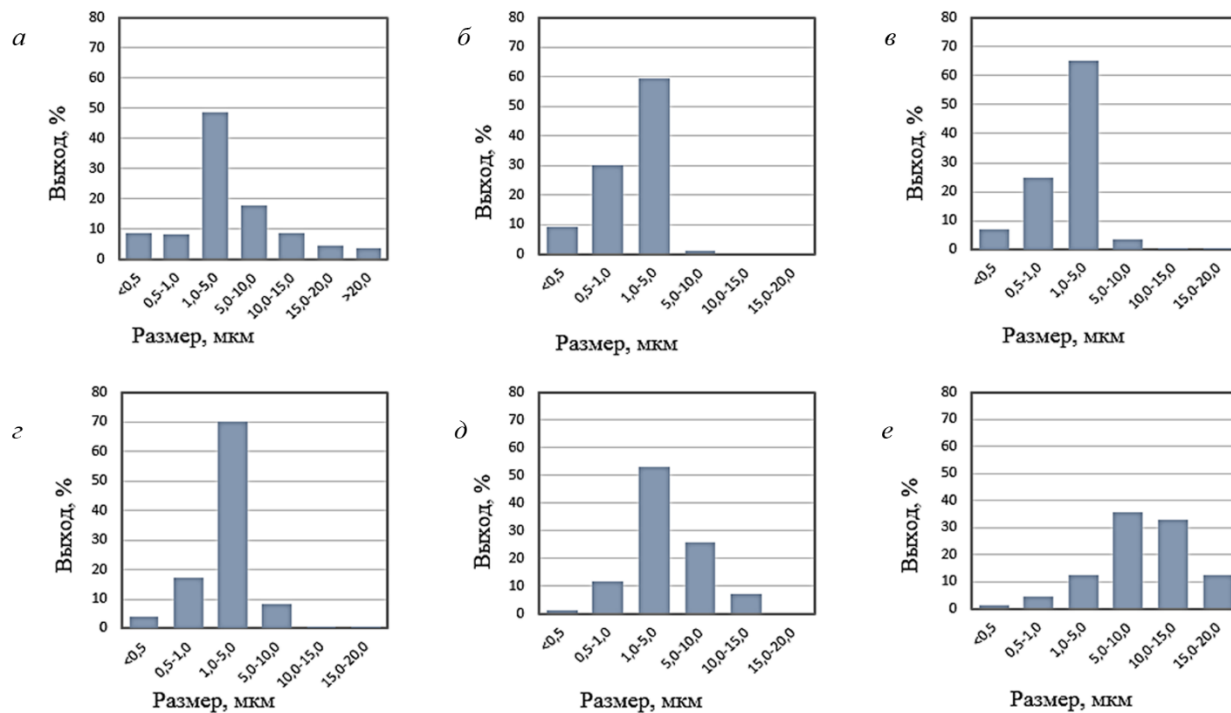


Рис. 2. Распределения частиц по размеру исходной золы (а) и фракций дисперсных микросфер: КА-1 (б); КА-2 (в); КА-3 (г); КА-4 (д) и КА-10 (е)

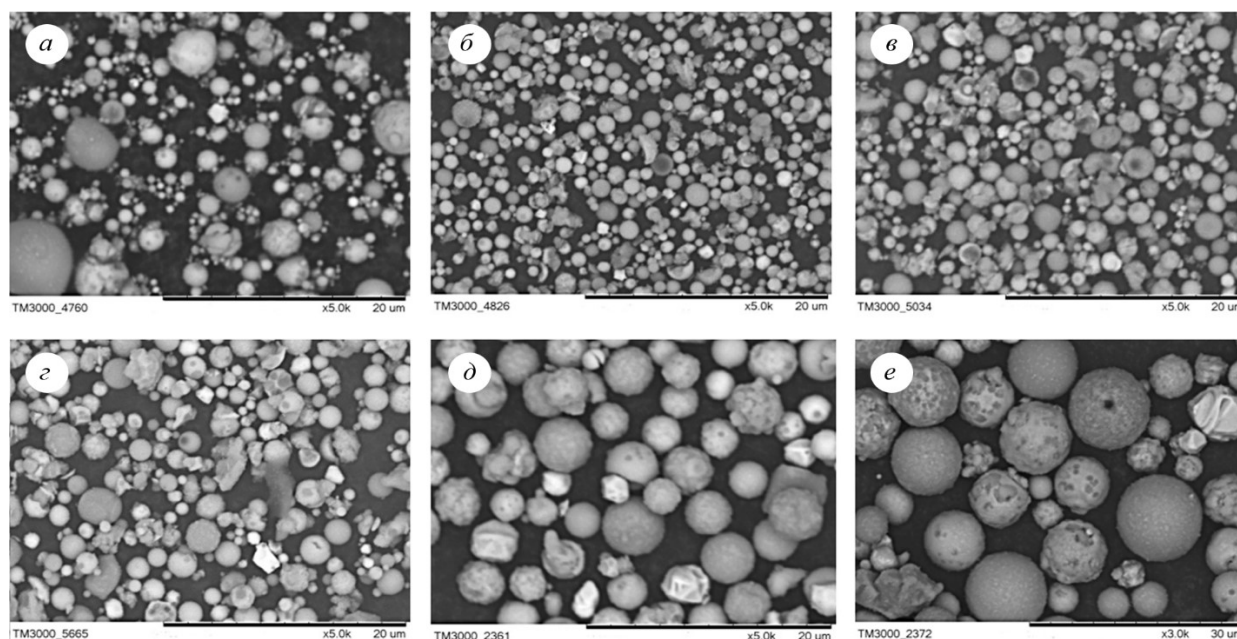


Рис. 3. РЭМ-снимки исходной золы (а) и фракций дисперсных микросфер: КА-1 (б); КА-2 (в); КА-3 (г); КА-4 (д) и КА-10 (е)



Рис. 4. Внешний вид исходной навески $2,7 \pm 0,2$ г зольной фракции КА-3, используемой для получения таблеток керамических материалов (а), и образцы, полученные при различных температурах обжига (б)

Характеристики керамических материалов на основе фракции дисперсных микросфер КА-3

Характеристика	Показатель после термообработки		
	1000 °C	1100 °C	1200 °C
Коэффициент спекания	1,12	0,89	0,55
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,23	1,62	2,48
Линейная усадка, %			
высота цилиндра	0	-11,1	-16,7
диаметр цилиндра	6,2	0	-18,8
Водопоглощение, %	48,8	22,2	10,6
Открытая пористость, %	26,9	26,7	25,0
Предел прочности при сжатии, МПа	5,0	13,6	81,7

Установлено, что с увеличением температуры спекания зольной фракции с 1000 до 1200 °C значение кажущейся плотности полученных керамических материалов увеличивается вдвое, водопоглощение уменьшается почти в 5 раз, а предел прочности при сжатии увеличивается в 16 раз (см. таблицу). По своим характеристикам керамические материалы, полученные на основе фракции дисперсных микросфер без добавок, не уступают образцам керамических строительных материалов [11–14].

Таким образом, выделенные из золы-уноса от пылевидного сжигания бурых углей фракции дисперсных микросфер РМ₁₀ потенциально пригодны для создания керамических материалов различного назначения, а возможность использования однородного сырья положительным образом сказывается на свойствах материалов.

Выводы

Выполнено аэродинамическое выделение фракций дисперсных микросфер, относящихся к экологически опасным взвешенным веществам РМ₁₀, из летучей золы от сжигания бурых углей. Из узкой фракции микросфер с $d_{cp} = 3$ мкм методом компактирования с последующим высокотемпературным обжигом при 1000, 1100 и 1200 °C получены образцы керамических материалов с кажущейся плотностью 1,23, 1,62 и 2,48 г/см³, водопоглощением — 48,8, 22,2 и 10,6 %, прочностью при сжатии — 5,0, 13,6 и 81,7 МПа соответственно.

Список источников

1. <https://www.worldcoal.org/coal-facts/coal-electricity/> (дата обращения: 15.12.2022).
2. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-Science Reviews*. 2015. V. 141. P. 105–121.
3. Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. V. 65. P. 109–135.
4. Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*. 2005. V. 84, No. 11. P. 1351–1363.

5. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*. 2014. V. 30, No. 12. P. 1208–1212.
6. Balapour M., Thway T., Rao R., Moser N., Garboczi E. J., Hsuan Y. G., Farnam Y. A thermodynamics-guided framework to design lightweight aggregate from waste coal combustion fly ash. *Resources, Conservation & Recycling*. 2022. V. 178. P. 106050.
7. Erol M., Kücükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 153, No. 1. P. 418–425.
8. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2020 году». Красноярск. 2021. URL: http://www.mpr.krskstate.ru/dat/bin/art_attach/17690_gosdoklad_2020.pdf
9. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05) Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates. V. 04.02, American Society for Testing Materials (2005).
10. Wang S., Zhang C., Chen J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30, No. 12. P. 1208–1212.
11. Sokolar R., Nguyen M. Influence of Class C Fly Ash on the Properties of Plastic Clay and Fired Brick Body. *Mater. Tehnol.* 2020. V. 54. P. 107–111.
12. Biffi G. *Book for the Production of Ceramic Tiles*, 1st ed.; Gruppo Editonale: Faenza, Italy. 2003.
13. Zimmer A., Bergmann C. P. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manag.* 2007. V. 27. P. 59–68.
14. Патент RU № 2086517 C1 Тацки Л. Н., Лохова Н. А., Гершанович Г. Л., Сеничак Е. Б. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий. 10.08.1997.
15. Akimochkina G. V., Rogovenko E. S., Gareeva A. S., Fomenko E. V. Aerodynamic separation of dispersed microspheres PM_{2.5}, PM₁₀ from fly ash of lignite combustion for production of new materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2022. V. 15, No. 3. P. 387–397.
16. Glass S. J., Ewsuk K. G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*. 1997. V. 22, No. 12. P. 24–28.

References

1. Available at: <https://www.worldcoal.org/coal-facts/coal-electricity/> (accessed: 15.12.2022).
2. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 141, pp. 105–121.
3. Belviso C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, vol. 65, pp. 109–135.
4. Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 11, pp. 1351–1363.
5. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014, vol. 30, no. 12, pp. 1208–1212.
6. Balapour M., Thway T., Rao R., Moser N., Garboczi E. J., Hsuan Y. G., Farnam Y. A thermodynamics-guided framework to design lightweight aggregate from waste coal combustion fly ash. *Resources, Conservation & Recycling*, 2022, vol. 178, pp. 106050.
7. Erol M., Kücükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, no. 1, pp. 418–425.
8. *Gosudarstvennyj doklad "O sostoyanii i ohrane okruzhayushchej sredy v Krasnoyarskom krae v 2020 godu"* [State report "On the state and protection of the environment in the Krasnoyarsk Krai in 2020"]. Krasnoyarsk, 2021. (In Russ.). Available at: http://www.mpr.krskstate.ru/dat/bin/art_attach/17690_gosdoklad_2020.pdf
9. ASTM standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete (C618-05) Annual book of ASTM standards, concrete and aggregates, vol. 04.02, American Society for Testing Materials (2005).
10. Wang S., Zhang C., Chen J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, vol. 30, no. 12, pp. 1208–1212.
11. Sokolar R., Nguyen M. Influence of Class C Fly Ash on the Properties of Plastic Clay and Fired Brick Body. *Mater. Tehnol.* 2020, vol. 54, pp. 107–111.
12. Biffi G. *Book for the Production of Ceramic Tiles*, 1st ed.; Gruppo Editonale, Faenza, Italy, 2003.
13. Zimmer A., Bergmann C. P. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manag.* 2007, vol. 27, pp. 59–68.
14. Патент RU No. 2086517 C 1 Тацки Л. Н., Лохова Н. А., Гершанович Г. Л., Сеничак Е. Б. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий [Raw mixture for the manufacture of wall ceramic products]. 10.08.1997. (In Russ.).
15. Akimochkina G. V., Rogovenko E. S., Gareeva A. S., Fomenko E. V. Aerodynamic separation of dispersed microspheres PM_{2.5}, PM₁₀ from fly ash of lignite combustion for production of new materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2022, vol. 15, no. 3. pp. 387–397.
16. Glass S. J., Ewsuk K. G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*, 1997, vol. 22, no. 12, pp. 24–28.

Информация об авторах

Е. В. Фоменко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Г. В. Акимочкина — ведущий инженер;

А. С. Гареева — инженер, студент магистратуры;

А. Г. Аншиц — доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления.

Information about the authors

E. V. Fomenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

G. V. Akimochkina — Leading Engineer;

A. S. Gareeva — Engineer, Student of Magistracy;

A. G. Anshits — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Scientific Direction.

Статья поступила в редакцию 19.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 19.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 621.039.736
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Сергей Минуллович Шайдуллин¹, Павел Васильевич Козлов², Михаил Борисович Ремизов³

^{1, 2, 3}Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО «Маяк»», Озерск, Россия

²Озерский технологический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета (Московского инженерно-физического института), Озерск, Россия

^{1, 2, 3}cpl@po-mayak.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Аннотация

Срок службы печей остекловывания, как правило, лимитируется не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением (часто аварийным) ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур. Боросиликатное стекло характеризуется более высокой температурой варки и обладает повышенной коррозионной активностью. В данной работе проведены испытания коррозионной стойкости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол.

Ключевые слова:

боросиликатное стекло, огнеупорный материал, остекловывание, коррозионная стойкость

Для цитирования:

Шайдуллин С. М., Козлов П. В., Ремизов М. Б. Исследования коррозионной устойчивости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 220–225. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

Original article

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF REFRACTORY MATERIALS IN BOROSILICATE GLASS MELTS

Sergey M. Shaydullin¹, Pavel V. Kozlov², Mikhail B. Remizov³

^{1, 2, 3}Federal State Unitary Enterprise Mayak Production Association, Ozyorsk, Russia

²Ozyorsk Institute of Technology, branch of National Research Nuclear University MEPhI, Ozyorsk, Russia

^{1, 2, 3}cpl@po-mayak.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Abstract

The service life of vitrification furnaces is limited, as a rule, not by poor condition of the entire refractory brickwork but rather by damage (frequently accidental one) to a limited number of structural elements of the melting tank and gas plenum located in the melting zones and zones of maximum temperatures. Borosilicate glass is characterized by a higher melting temperature and increased corrosion activity. The paper presents the test results related to the study of corrosion activity of refractory materials in borosilicate glass melts.

Keywords:

borosilicate glass, refractory material, vitrification, corrosion resistance

For citation:

Shaydullin S. M., Kozlov P. V., Remizov M. B. Study of corrosion resistance of refractory materials in borosilicate glass melts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 220–225. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

Введение

На ПО «Маяк» несколько десятков лет функционирует радиохимическое производство по экстракционной переработке облученного ядерного топлива реакторов ВВЭР-440, БН-600, реакторов транспортных судовых установок и реакторов, предназначенных для научно-исследовательских целей. Наиболее опасным видом отходов, образующимся в ходе данного процесса, являются высокоактивные растворы, содержащие продукты деления топлива, его активации, а также конструкционные материалы.

Ориентировочно в 2028 г. должен быть запущен в работу новый комплекс остекловывания (НКО), на котором указанные отходы будут отверждаться в боросиликатное стекло. Метод остекловывания

обеспечивает перевод жидких ВАО в стеклообразное состояние для последующего безопасного длительного хранения. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Германии и Японии. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания – в электропечах прямого электрического нагрева и в индукционных печах. Наиболее распространенной, отработанной и производительной является первая технология. Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева с производительностью по упаренному раствору ВАО около 20 л/ч [1].

Плавитель предназначен для варки боросиликатного стекла, характеризующегося (по сравнению с алюмофосфатным стеклом) рядом преимуществ: значительно большей емкостью по отношению к продуктам деления, химической и радиационной стойкостью, устойчивостью к раскристаллизации [2]. В то же время боросиликатное стекло отличается более высокой температурой варки (от 1100 до 1200 °С).

Срок службы печей, как правило, лимитируется не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением (часто аварийным) ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур. Например, скорость коррозии огнеупоров на уровне стекломассы может быть от двух до пяти раз больше, чем на всей площади огнеупорной кладки ниже зеркала стекломассы [3]. К таким элементам, применительно к печам остекловывания ВАО, прежде всего относится верхний участок стен варочного бассейна. Существенный вклад также дает межшовная коррозия, возникающая вследствие превышения нормативных зазоров в кладке.

Цель настоящей работы состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах боросиликатных стекол огнеупорных материалов отечественного производства применительно к условиям отверждения ВАО. Для этого были проведены испытания образцов ряда современных материалов с несколькими стеклообразующими составами, включающими различное содержание коррозионно-активных компонентов, а также осуществлено сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии) и сделан предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителей нового поколения.

Методика проведения исследований

Для проведения исследований коррозионных и эрозионных показателей были отобраны четыре различные марки огнеупорных материалов отечественного производства (АО «Подольские огнеупоры» и ООО НТЦ «Бакор»).

Перечень образцов и их характеристики приведены в табл. 1. Предоставленные материалы исследовались в виде брусков квадратного сечения со стороной от 10 до 15 мм, длиной от 50 до 120 мм.

Таблица 1

Перечень исследуемых образцов огнеупоров и их характеристики

Марка образца	Тип материала	Производитель	Химический состав
БК-41	Плавнелитой бадделситокорундовый огнеупор	АО «Подольские огнеупоры»	Al ₂ O ₃ – 43,5 %; ZrO ₂ — 41,0 %; SiO ₂ — 13,0 %; Na ₂ O — 1,2 %
ХСМВУ	Хромоксидный виброналивной керамический огнеупор	ООО «НТЦ «Бакор»	Cr ₂ O ₃ , не менее 92,5 %
ХЛВУ	Хромоксидный литой керамический огнеупор		Cr ₂ O ₃ , не менее 92,5 %
ХКТ-30	Керамические хромалюмоцирконовые огнеупоры		Cr ₂ O ₃ , не менее 27,0 %

Для проведения испытаний огнеупорных материалов в качестве коррозионно-активных сред были выбраны два различных вида стекол, массовые составы которых в пересчете на оксиды представлены в табл. 2.

Различие в температурах испытаний существенно и может оказать заметное влияние на скорость коррозии, которая находится в экспоненциальной зависимости от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса [4]. Условия коррозионных испытаний приведены в табл. 3.

Из таблицы 3 видно, что при температуре 1050 °С стекло № 1 имеет вязкость 15 дПа, а стекло № 2 — 60 дПа. Вязкость расплава является одним из главных факторов, определяющих его коррозионную активность по отношению к огнеупору. Вязкость стекол исследовали на лабораторном вибрационном вискозиметре, работа которого основана на зависимости амплитуды вынужденных колебаний стержня от вязкости жидкости, в которой эти колебания происходят.

Таблица 2

Состав стекол № 1 и 2, использованные
в качестве коррозионно-активных сред в испытаниях

Оксиды	Состав стекла № 1, %	Состав стекла № 2, %
SiO ₂ *	33,39	44,53
Al ₂ O ₃ *	2,93	3,90
Na ₂ O*	13,91	18,56
B ₂ O ₃ *	15,28	20,38
MgO*	0,42	0,56
CaO*	3,4	4,53
SiO ₂ (добавка)	13	6,13
Na ₂ O (добавка)	3,4	0,43
BAO:		–
SrO	1,63	–
ZrO ₂	2,27	–
MoO ₃	2,04	–
Cs ₂ O	1,04	–
La ₂ O ₃	0,61	–
CeO ₂	2,62	–
Nd ₂ O ₃	2,09	–
NiO	0,26	–
Cr ₂ O ₃	0,38	–
Fe ₂ O ₃	1,31	–

Примечание. * — компоненты фритты.

Таблица 3

Условия коррозионных испытаний со стеклами составов 1–2

Условия	Состав стекла №			
	1	1	2	2
Температура, °С	1050	940	1150	1050
Вязкость, дПа	15	60	15	60
Время испытаний, ч	100	100	100	100

Для проведения испытаний была взята за основу методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определении потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла.

Детальную характеристику стеклоустойчивости огнеупорных материалов можно получить только при ее комплексном определении в статических и динамических условиях [4].

В статических условиях образцы огнеупоров подвергаются максимальной коррозии по уровню расплава, что определяет характер разъедания при эксплуатации огнеупоров в промышленных стекловаренных печах. Проведение испытаний в статических условиях осуществлялось путем выдержки в течение 100 ч частично погруженных в расплав стекла на глубину около 10 мм образцов огнеупоров в алундовых тиглях. В настоящей работе в статическом режиме были испытаны огнеупорные материалы всех четырех марок (см. табл. 1), со всеми составами стекломасс (см. табл. 2).

Испытания в динамических условиях проводились при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов огнеупоров, погруженных на глубину около 20 мм в расплав стекломассы в тигле в течение 100 ч. Скорость вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи ЭП-500 2,8 м/мин [5].

При проведении коррозионных испытаний определяли линейную скорость разъедания на уровне стекломассы (мм/сут). Кроме того, проводили замеры сечения образцов примерно по середине глубины погружения.

Определяли убыль массы (Δm) для всех исследованных образцов и рассчитывали: исходную площадь контакта образцов с расплавом стекла; объем части образца, погруженной в расплав; величину убыли этого объема.

По значениям этих данных рассчитывали потерю массы образцами, отнесенную к величине поверхности контакта образца с расплавом — $\Delta M / S$ (мг/см²), и величину относительной убыли объема в процентах. Масса образцов в граммах определялась взвешиванием на технических весах с точностью до третьего знака. Площадь контакта рассчитывалась по результатам линейных замеров образцов с точностью до 0,1 мм.

Результаты

Линейная скорость коррозии и удельная потеря массы для испытанных в статическом режиме материалов с составами № 1, 2 представлены на рис. 1.

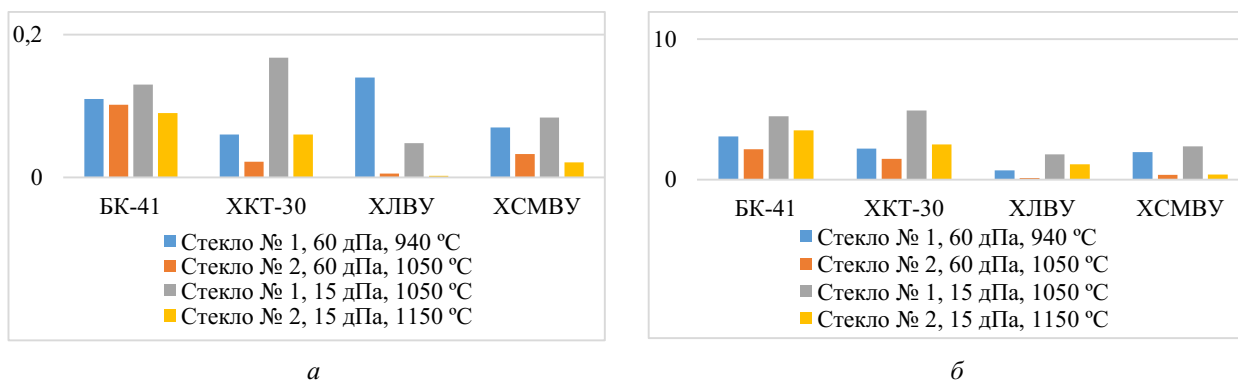


Рис. 1. Линейная скорость коррозии огнеупоров, мм/сут (а); удельная потеря массы огнеупорами, мг/см² (б)

Однозначную картину из представленных результатов по влиянию состава стекла и температуры его испытаний на величину коррозионного разрушения материалов получить не удалось вследствие большого разнообразия изученных огнеупоров. В то же время некоторые частные выводы могут быть сделаны. Так, более высокую активность расплава в случае с составом № 1 можно объяснить большим содержанием коррозионно-активных компонентов. В целом можно заключить, что возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле при одинаковой вязкости расплавов и повышают скорость коррозии огнеупорных материалов. Заметного влияния повышенное содержание оксида бора и оксида натрия на коррозионную активность стекол не обнаружено.

Для всех образцов огнеупоров в легкоплавком стекле наблюдаются более высокие показатели коррозии, нежели в тугоплавком, несмотря на меньшую температуру испытаний. При испытаниях в расплаве тугоплавкого стекла в образцах ХЛВУ и ХСМВУ заметных следов коррозии даже на границе расплава не обнаружено. Высокую коррозионную стойкость в обоих расплавах показал и образец ХКТ-30.

Согласно данным, представленным на рис. 1, удельная потеря массы огнеупорами не превысила 5 мг/см², наибольшую коррозионную активность продемонстрировали расплавы состава № 1.

Представленные гистограммы показывают, что наибольшую коррозионную устойчивость проявили огнеупоры марки ХЛВУ. Несколько меньшую коррозионную стойкость продемонстрировали огнеупоры марки ХСМВУ. Остальные материалы показали меньшую коррозионную стойкость по сравнению с указанными выше огнеупорами.

Из сказанного выше можно сделать частный вывод о превосходстве материалов ХЛВУ и ХСМВУ в отношении коррозионной стойкости.

На рисунке 2 приведены результаты коррозионных испытаний в динамическом режиме.

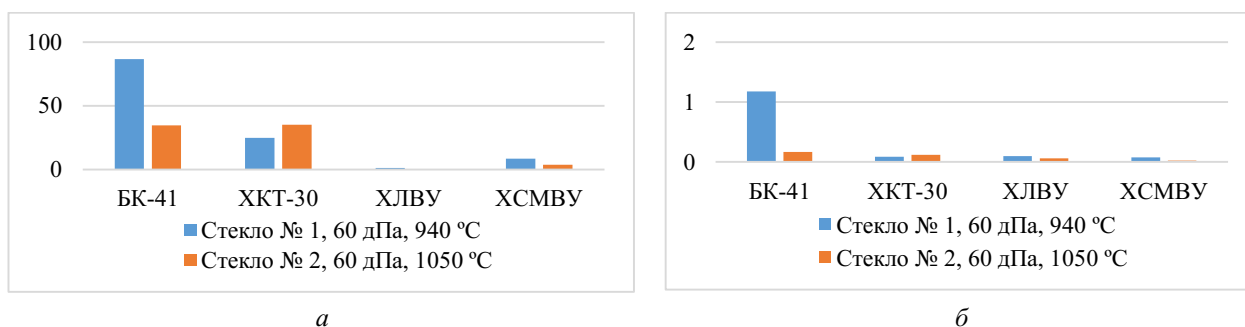


Рис. 2. Объемная степень коррозии огнеупоров в динамическом эксперименте, % (а); линейная скорость коррозии огнеупоров в динамическом эксперименте, мм/сут (б)

Объемная степень коррозии для рассмотренных материалов варьируется в диапазоне значений от 0,3 % (у ХЛВУ) до 87 % (у БК-41). Линейная скорость коррозии в динамике для рассмотренных материалов варьируется в диапазоне значений от 0,06 мм/сут (у ХЛВУ) до 1,18 мм/сут (у БК-41).

По данным эксперимента очевидно превосходство хромоксидных огнеупоров производства ООО НТЦ «Бакор» над БК-41 в части устойчивости к коррозионному воздействию расплавов стекол.

Проведенные исследования показали, что коррозионные характеристики образцов огнеупоров в значительной мере зависят от состава расплава стекла. Во всех экспериментах скорость коррозии в расплаве легкоплавкого стекла выше, чем в расплаве тугоплавкого стекла.

Сравнивая линейную скорость коррозии образцов в легкоплавком стекле, видно, что снижение его вязкости (увеличение температуры) практически для всех образцов привело к ее существенному увеличению. В то же время для тугоплавкого стекла снижение вязкости мало повлияло на линейную скорость коррозии.

Выводы

По результатам проведенных испытаний будет осуществлен выбор материала футеровки следующей электростекловаренной печи типа ЭП, а также удаляемого малогабаритного плавителя нового поколения. Учитывая результаты коррозионных испытаний материалов, а также другие их свойства и производственно-экономические факторы, рекомендуется для опытного малогабаритного плавителя выбрать материал ХКТ-30 производства НТЦ «Бакор». Для сооружения промышленной электропечи типа ЭП рекомендуется не отказываться от материала типа БК-41 как наиболее надежного и практически изученного огнеупора.

Список источников

1. Шайдуллин С. М., Ремизов М. Б., Козлов П. В., Мелентьев А. Б., Вербицкий К. В., Бендасов Д. И., Ребрин М. А. Новый вакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк»» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». М.: ООО МАИК «Наука/Интерпериодика», 2021. Т. 10, № 2. С. 183–190.
2. Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4(5). С.67–75.
3. Станек Я. Электрическая варка стекла / под ред. Ю. А. Гулюяна; перев. с чешского Б. С. Андрияшина. М.: Легкая индустрия, 1979. С. 248.
4. Попов С. А. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах при высокотемпературной варке стекла: обзор // ВНИИЭСМ. М., 1974.
5. Ремизов М. Б., Казадаев А. А., Козлов П. В., Гаспарян М. Д., Соколов В. А. Коррозионные испытания плавнелитых огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 6. С. 3–8.

References

1. Shaydullin S. M., Remizov M. B., Kozlov P. V., Melent'ev A. B., Verbitskiy K. V., Bendasov D. I., Rebrin M. A. Novyi evakuiруemyi malogabaritnyi plavitel' s donnym slivom dizayna FGUP "PO "Mayak" dlya otverzhdeniya

- VAO v borosilikatnoye steklo [New removable small-scale melter with bottom drain designed by Mayak for HLW immobilization in borosilicate glass]. *Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta "MIFI"* [Bulletin of National Research Nuclear University MEPhI], Moscow, MAIK "Nauka/Interperiodika", 2021, vol. 10, no. 2. pp. 183–190. (In Russ.).
2. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Kol'tsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki osteklovannykh model'nykh otkhodov VAO ODTs GKKhK [Physical and chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC of MCC]. *Radioaktivnye otkhody* [Radioactive waste], 2018, no. 4 (5), pp. 67–75. (In Russ.).
 3. Stanek Ya. *Electrichestkaya varka stekla* [Electric glass melting]. Moscow, Legkaya industriya, 1979, 248 p. (In Russ.).
 4. Popov S. A. *Korroziya i sluzhba ogneupornykh materialov v vannyykh steklovarenykh pechakh pri vysokotemperaturnoy varke stekla: Obzor/ VNIIESM* [Corrosion and service life of refractory materials in bath-type glass melting furnaces at high-temperature glass melting: Review. All-Union Scientific Research Institute for Scientific and Technical Information and Economics of Construction Materials Industry]. Moscow, 1974. (In Russ.).
 5. Remizov M. B., Kazadaev A. A., Kozlov P. V., Gasparyan M. D., Sokolov V. A. Korroziionnye ispytaniya plavnolitykh ogneupornykh materialov v rasplavakh alyumofosfatnykh styokol [Corrosion tests of melt-molded aluminophosphate glasses]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2015, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Шайдуллин — аспирант, инженер-технолог;

П. В. Козлов — кандидат технических наук, начальник исследовательской лаборатории;

М. Б. Ремизов — кандидат технических наук, ведущий инженер.

Information about the authors

S. M. Shaydullin — Graduate Student, Process Engineer;

P. V. Kozlov — PhD (Technical Sciences), Head of the Research Laboratory;

M. B. Remizov — PhD (Technical Sciences), Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 29.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 29.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.762.14
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

²*d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455*

Аннотация

Рассматривается получение муллитокремнеземистых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина с применением алюмофосфатной связки. Приведены зависимости физико-технических свойств полученного продукта от плотности связующего. Исследованы фазовые превращения муллитокремнеземистого огнеупора при термообработке в пределах 600÷1200 °С.

Ключевые слова:

нефелин, муллит, безобжиговый огнеупор, алюмофосфатная связка, фазовый состав

Для цитирования:

Яковлев К. А., Майоров Д. В. Получение муллитокремнеземистых безобжиговых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 226–231. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

Original article

MULLITE-SILICA REFRACTORIES BASED ON THE PRODUCTS OF THE NEPHELINE PROCESSING SYNTHESIS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1,2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

²*d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455*

Abstract

Mullite-silica refractories based on the products of the nepheline processing and aluminophosphate binder were obtained. The effect of binder density on the physical and technical properties of the material was shown. Phase transformations in the mullite-silica materials after heat treatment from 600 to 1200 °C were investigated.

Keywords:

nepheline, mullite, unburned refractories, aluminophosphate binder, phase composition

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Mullite-silica refractories based on the products of the nepheline processing synthesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 226–231. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

Введение

Муллит находит широкое применение в различных отраслях науки и техники благодаря высокой химической и термической стойкости, механической прочности, низкому коэффициенту тепло- и электропроводности, высокому сопротивлению ползучести, пропусканию инфракрасного света [1–3]. В частности, муллит является основным компонентом в составе обычной (посуда и строительные изделия, огнеупоры) и специальной керамики (например, высокотемпературные технические материалы, теплообменники, оптические материалы, керамические фильтры, каталитические нейтрализаторы) [4–6]. Как правило, муллит получают путем спекания смесей, содержащих в той или иной форме Al_2O_3 и SiO_2 . Однако основной трудностью при синтезе материала является необходимость применения высоких температур. Поэтому актуально проведение исследований в направлении изыскания новых эффективных способов синтеза с целью получения высококачественной муллитовой керамики при более низких температурах.

Безобжиговыми огнеупорами (unburned refractories) принято называть изделия из огнеупорных материалов и связки, приобретающие требуемые свойства при сушке в температурном диапазоне до 200 °С. После нагрева изделий при температурах, превышающих 200÷800 °С, последние считают

термообработанными [7]. В качестве связки для производства безобжиговых огнеупоров могут выступать глины, керамические суспензии, растворы фосфатов, щелочные силикаты (жидкое стекло), термопластичные и термореактивные смолы и др.

Нефелин $((\text{Na}_{0,78}\text{K}_{0,22})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ является практически неограниченным сырьевым источником для получения, в частности, гидроксидов и оксидов алюминия, а также диоксида кремния. Поэтому представляло значительный научный и практический интерес провести исследования по синтезу безобжиговых муллитсодержащих огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина.

Экспериментальная часть и методы

В процессе исследований был использован нефелиновый концентрат (НК) состава (мас. %): Al_2O_3 – 28,59; Na_2O — 14,05; K_2O — 7,25; Fe_2O_3 — 3,82; SiO_2 — 43,3; прочие — остальное. Получения диоксида кремния (АК) из НК осуществляли по методу, описанному в работе [8].

В качестве источника получения оксида алюминия использовались кристаллические алюмоаммониевые квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ААК), которые были выделены из растворов, полученных при сернокислотном разложении нефелинового концентрата по методу, позволяющему эффективно отделить раствор от нерастворимого остатка [9]. Полученные ААК подвергались обработке газообразным аммиаком по методике, описанной в работе [10].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000: запись дифрактограмм производили в диапазоне 2Θ от 6 до 70° в режиме сканирования со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с шагом $0,02^\circ$, анализ полученных дифрактограмм осуществляли с помощью базы данных PDF-4 2021.

Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами ВЕТ и ВЖН.

Гранулометрический анализ (ГМА) проводили на приборе Shimadzu SAID-201V.

Содержание Al_2O_3 определяли атомно-эмиссионным способом на спектрометре Shimadzu ICPE-9000, Na_2O и K_2O — атомно-эмиссионным способом на спектрометре AAnalyst-400; SO_4^{2-} -ион — методом инфракрасной спектроскопии на приборе ELTRA CS-2000; содержание SiO_2 определяли гравиметрическим способом.

Обсуждение

Полученные образцы АК и ГОА (согласно данным (РФА)) представляли аморфные продукты (рентгенограммы не приводятся).

Химический состав, а также значения удельных поверхности ($S_{\text{уд}}$) и объема пор ($1,7 \text{ нм} \leq d_{\text{пор}} \leq 300 \text{ нм}$) ($V_{\text{уд}}$) образцов АК и ГОА приведены в табл. 1. Результаты гранулометрического анализа образцов приведены на рис. 1.

Для получения алюмофосфатного связующего (связки, АФС) часть полученного ГОА растворяли в 65 % H_3PO_4 (осч, ТУ 2612-014-00203677-97) при температуре 95°C и соотношении Ж:Т, обеспечивающим достижение в конечном продукте мольного отношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$. Получаемое АФС содержало в своем составе смесь кислых фосфатов Al и представляло собой пересыщенный вязкий раствор плотностью $1,51 \text{ г/см}^3$, который сохранял стабильность в течение нескольких суток. Получение растворов АФС с меньшей плотностью (содержанием Al_2O_3 и P_2O_5) осуществляли разбавлением исходного раствора водой.

Таблица 1

Физико-химические свойства исходных компонентов смеси

Образец	Содержание примесей, мас. %						П. п. п., мас. %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г
	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	SO_4^{2-}			
АК ¹	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	–	13,24 ³	183,04	0,574
ГОА ²		0,27	0,21	> 0,01	–	5,96	40,36 ⁴	124,48	0,181

Примечание. 1 — SiO_2 — остальное; 2 — Al_2O_3 — остальное; 3 — кристаллизационные и структурные OH-группы и H_2O ; 4 — кристаллизационные и структурные OH-группы и H_2O , SO_4^{2-} — ион.

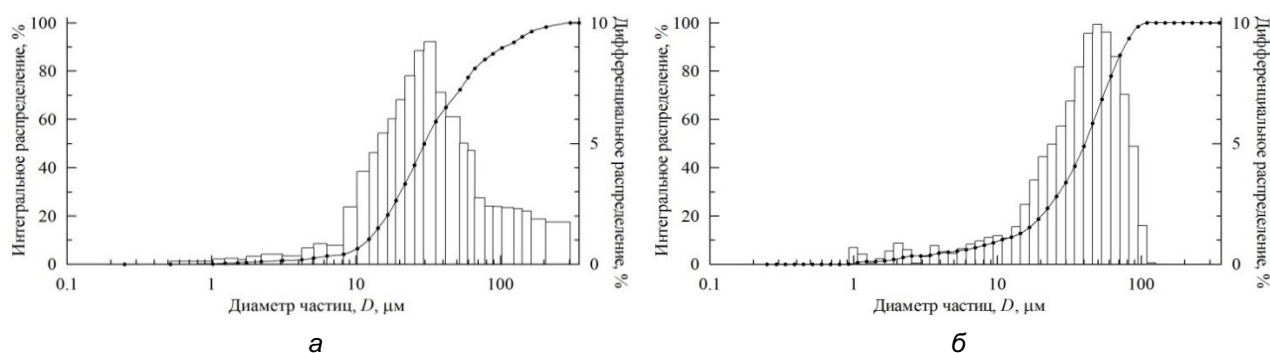


Рис. 1. Гранулометрический состав образцов АК (а) и ГОА (б)

Для синтеза муллита образцы АК и ГОА в количествах, необходимых для достижения мольных отношений Al_2O_3/SiO_2 в конечной смеси $(2,85 \div 3,15)/2$ (табл. 2, образцы 1–3), смешивали на валковой мельнице в течение 12 ч. Полученные смеси АК-ГОА подвергали термообработке в муфельной печи при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Скорость нагрева составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для определения влияния внешнего давления на степень муллитизации конечных продуктов образец 2 перед термообработкой был подвергнут прессованию при давлении 500 МПа (образец 4).

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов после термообработки. В табл. 2 приведены их фазовые составы, удельные поверхности ($S_{уд.}$) и объемы пор ($V_{уд.}$), а также размер области когерентного рассеивания (ОКР) $d_{ОКР}$ идентифицированных кристаллических фаз, характеризующий средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая – Шеррера.

Как видно из представленных данных, во всех образцах после термообработки присутствуют три фазы — муллит, корунд и кристобаллит (ICDD № 01-089-2645, ICDD № 04-005-4213 и ICDD № 00-039-1425 соответственно). Согласно данным РФА, представленным на рис. 2, установлено, что прессование исходных компонентов позволяет добиться повышения степени муллитизации смеси в процессе термообработки, о чем свидетельствуют более высокие интенсивности рефлексов муллита на дифрактограмме образца 4. Отмечено (см. табл. 2), что средний размер кристаллитов образующегося муллита практически совпадает с $d_{ОКР}$ корунда и, вероятно, определяется размером кристаллитов самого $\alpha-Al_2O_3$. Это может свидетельствовать о том, что образование муллита происходит именно на поверхности $\alpha-Al_2O_3$. Показано (см. табл. 2), что повышение мольного соотношения Al_2O_3/SiO_2 в исходной смеси, а также предварительное ее прессование приводит к повышению удельной поверхности и объема пор получаемых образцов. В целом это может свидетельствовать о более полном протекании реакции образования целевого продукта — муллита, который обладает более развитой, по сравнению с корундом и кристобаллитом, поверхностью и пористостью (см. табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Фазовый состав, удельные поверхности
и объемы пор смесей АК-ГОА после термообработки*

Образец	Al_2O_3/SiO_2 , мол.	Фазовый состав	$d_{ОКР}$, нм	$S_{уд.}$, $M^2/г$	$V_{уд.}$, $см^3/г$
1	1,425	Муллит	23,74	0,551	0,001
		Корунд	23,76		
		Кристобаллит	14,70		
2	1,5	Муллит	24,23	0,658	0,002
		Корунд	24,72		
		Кристобаллит	14,56		
3	1,575	Муллит	24,87	0,894	0,002
		Корунд	25,20		
		Кристобаллит	14,42		
4	1,5	Муллит	23,98	1,052	0,003
		Корунд	24,24		
		Кристобаллит	13,72		

* Здесь и далее точность определения — $\leq \pm 5\%$.

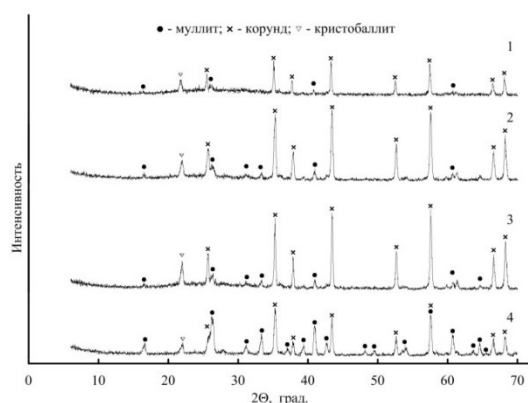


Рис. 2. Дифрактограммы образцов смесей АК-ГАО после термообработки (номер дифрактограммы соответствует номеру образца в табл. 2)

Для определения влияния плотности связующего на механические свойства получаемых безобжиговых огнеупоров образец 4 измельчали, смешивали с АФС, расход которой составлял 40 % от его массы, и подвергали прессованию при $P = 40$ МПа, после чего сушили на воздухе в течение 24 ч (образцы 7–9). Указанный расход АФС был выбран на основе предварительных опытов по определению максимального количества связующего, удерживаемого смесью в процессе прессования. Плотность раствора АФС изменяли от 1,41 до 1,51 г/см³. В таблице 3 представлены результаты по определению кажущейся плотности ($\rho_{обр}$) и прочности на сжатие (σ) полученных образцов безобжиговых огнеупоров, определенные в соответствии с работами [11, 12].

Таблица 3

Свойства образцов безобжиговых огнеупоров

Образец	Плотность АФС, г/см ³	$\rho_{обр}$, г/см ³	σ , МПа	$S_{уд.}$, М ² /Г	$V_{уд.}$, см ³ /Г
7	1,51	1,56	9,7	2,104	0,009
8	1,46	1,55	8,7	2,286	0,010
9	1,41	1,53	6,9	2,532	0,012

Полученный образец огнеупора был подвергнут термообработке в температурном диапазоне 600÷1200 °С в течение 2 ч. Результаты РФА показали (рис. 3, табл. 4), что увеличение температуры обработки способствовало увеличению размеров ОКР кристобаллита с ~ 14 до ~ 18 нм. При этом размер кристаллитов муллита и корунда практически не меняются, что говорит об отсутствии изменений фазового и количественного состава в материале даже при температуре 1200 °С (см. табл. 4).

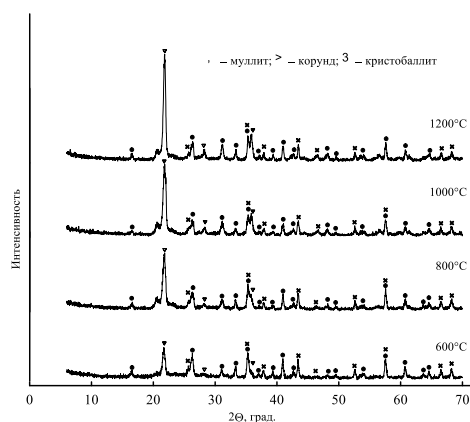


Рис. 3. Дифрактограммы термообработанного огнеупора (образец 7, дифрактограммы образцов 8, 9 аналогичны)

Таблица 4

Фазовый состав и значения ОКР термообработанных безобжиговых огнеупоров

Температура обжига, °С	$d_{\text{ОКР}}$, нм		
	муллит	корунд	кristобаллит
600	24,00	24,06	14,19
800	24,60	24,29	14,82
1000	25,96	25,71	15,44
1200	27,89	28,27	18,35

Отличие структурно-поверхностных характеристик образцов 7–9 от образца 4, видимо, вызвано измельчением образца 4 перед смешиванием с АФС. Изменение удельной поверхности и объема пор в образцах 7–9, вероятно, обусловлено кристаллизацией фосфатных солей алюминия связки, обладающих малыми значениями данных параметров.

Математической обработкой данных табл. 3 были получены уравнения зависимостей, связывающих физико-химические свойства безобжиговых огнеупоров с плотностью АФС (табл. 5).

Таблица 5

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Показатель	Уравнение	R^2
$\rho_{\text{обр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{обр}} = 1,109 + 0,3 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,964
	$\rho_{\text{обр}} = -3,151 + 6,14 \cdot \rho_{\text{АФС}} - 2 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
σ , МПа	$\sigma = -32,271 + 27,9 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,975
	$\sigma = -360,280 + 477,58 \cdot \rho_{\text{АФС}} - 154 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$S_{\text{уд}} = 8,556 - 4,28 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,993
	$S_{\text{уд}} = 35,819 - 41,66 \cdot \rho_{\text{АФС}} + 12,8 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	$V_{\text{уд}} = 0,054 - 0,03 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,964
	$V_{\text{уд}} = 0,480 - 0,614 \cdot \rho_{\text{АФС}} + 0,2 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения безобжиговых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелинового концентрата, определены физико-химические свойства полученных образцов (прочность, плотность, удельные поверхность и объем пор) и установлены экспериментальные зависимости данных параметров от плотности применяемого алюмофосфатного связующего.

Список источников

- Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 329–344.
- Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis // Jurnal Teknik Mesin. 2005. V. 7, No. 1. P. 1–10.
- Кукуй Д. М., Николайчик Ю. А. Применение наноматериалов для синтеза высокотемпературной фазы в противопожарных покрытиях // Литье и металлургия. 2014. № 2 (75). С. 5–8
- Aksay A., Dabbs D. M., Sarikaya M. Mullite for structural, electronic and optical applications // J. Am. Ceram. Soc. 1991. No. 74. P. 2343–2358.
- Skoog A. J., Moore R. E. Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase // Am. Ceram. Soc. Bull. 1988. No. 67. P. 1180–1185
- Ramakrishnan V., Goo E., Roldan J. M., Giess E. A. Microstructure of mullite ceramics used for substrate and packaging applications // J. Mater. Sci. 1992. No. 27. 6127–6130
- ГОСТ 34470-2018. Бетоны огнеупорные. М., 2018. С. 12.
- Пат. 2179527 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 33/187 (2000.01). Способ переработки силикатного сырья // Д. В. Захаров, К. В. Захаров, В.А. Матвеев, Д. В. Майоров; заявитель и патентообладатель — ЗАО «ХОРС». № 2001101307/12; заявл. 15.01.2001; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.
- Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.

10. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 45–50. doi:10.17580/tsm.2018.11.06
11. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М., 2014. С. 8.
12. ГОСТ 4070.1-94. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. М., 1994. С. 12.

References

1. Schneider H. Schreuer J. Hildmann B. Structure and properties of mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, pp. 329–344.
2. Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 2005, vol. 7, no 1, pp. 1–10.
3. Kukuj D. M., Nikolajchik Yu. A. Primenenie nanomaterialov dlya sinteza vysokotemperaturnoj fazy v protivoprigamnyh pokrytyyah [Application of nanomaterials for the synthesis of a high-temperature phase in non-stick coatings]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2014, no. 2 (75), pp. 5–8. (In Russ.).
4. Aksay A., Dabbs D. M., Sarikaya M. Mullite for structural, electronic and optical applications *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, no. 74, pp. 2343–2358.
5. Skoog A. J., Moore R. E. Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, no. 67, pp. 1180–1185.
6. Ramakrishnan V., Goo E., Roldan J. M., Giess E. A. Microstructure of mullite ceramics used for substrate and packaging applications. *J. Mater. Sci.*, 1992, no. 27, pp. 6127–6130.
7. GOST 34470-2018. *Betony ogneupornye* [Refractory concrete]. Moscow, 2018, 12 p. (In Russ.)
8. Patent RF 2179527. МПК С 01 В 33/187 (2000.01). *Sposob pererabotki silikatnogo syr'ya* [Method for processing silicate raw materials]. D. V. Zakharov, K. V. Zakharov, V. A. Matveev, D. V. Maiorov; zayavitel' i patentoobladatel' — ZAO “HORS” [applicant and patent holder Closed Joint Stock Company “HORS”]. No. 2001101307/12; appl. 01/15/2001; publ. 02/20/2002, bull. no. 5. (In Russ.).
9. Zakharov V. I., Matveev V. A., Maiorov D. V. Izuchenie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov kislotnogo razlozheniya nefelina na fil'truemost' vydelyayushchihysya kremnezemnykh osadkov [Study of the effect of technological parameters of acid decomposition of nepheline on the filterability of released silica deposits]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1996, vol. 69, iss. 3, pp. 365–369. (In Russ.).
10. Matveev V. A., Majorov D. V. Poluchenie oksida alyuminiya s nizkim soderzhaniem primesej na osnove pererabotki alyumoammonievyykh kvascov, vydelennykh iz nefelina [Obtaining aluminum oxide with a low content of impurities based on the processing of aluminum ammonium alum isolated from nepheline]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, no. 11, pp. 45–50. doi:10.17580/tsm.2018.11.06. (In Russ.).
11. GOST 2409-2014. *Ogneupory. Metod opredeleniya kazhushchejsya plotnosti, otkrytoj i obshchej poristosti, vodopogloshcheniya*. [Refractories. Method for determining apparent density, open and total porosity, water absorption]. Moscow, 2014, 8 p. (In Russ.).
12. GOST 4070.1-94. *Izdeliya ogneupornye s obshchej poristost'yu menee 45%. Metod opredeleniya predela prochnosti pri szhatii pri komnatnoj temperature*. [Refractory products with a total porosity of less than 45 %. Method for determination of compressive strength at room temperature]. Moscow, 1994, 12 p. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Яковлев — ведущий инженер;

В. Д. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — lead engineer;

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

