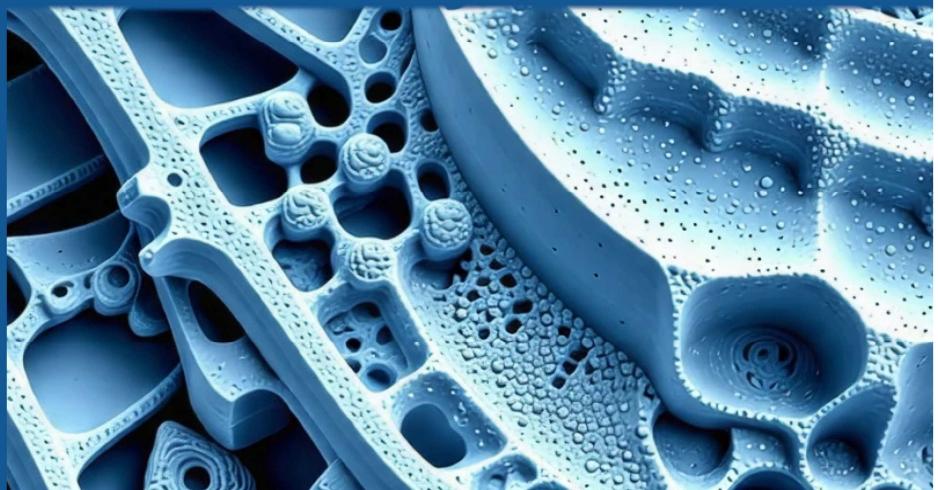


## **Керамика и композиты : направленный синтез, функциональные свойства, практическое применение**



Научный совет РАН по керамическим материалам  
Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ)  
Владивостокский государственный университет (ВВГУ)

---

**КЕРАМИКА И КОМПОЗИТЫ:  
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ,  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА,  
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Монография

*Под науч. ред. канд. хим. наук Е.К. Папынова*

*Рекомендовано к изданию  
Научным советом РАН  
по керамическим материалам*

Владивосток  
Издательство ВВГУ  
2025

УДК 620.22

ББК 30.3

К36

**Рецензенты:** *Т.А. Верещагина*, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН);  
*Н.П. Шапкин*, д-р хим. наук, профессор Департамента химии и материалов Института научно-исследовательских технологий и передовых материалов (Школы) ДВФУ

К36

**Керамика и композиты : направленный синтез, функциональные свойства, практическое применение : монография / коллектив авторов ; под науч. ред. Е.К. Папынова ; отв. ред.: И.Ю. Буравлев, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2025. – 290 с.**

ISBN 978-5-9736-0741-8 DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0741-8>

Монография представляет собой второе издание, приуроченное к пятилетию Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам и подготовленное совместно с коллегами из других регионов РФ, а также из Беларуси. Посвящена современным достижениям в области создания, исследования функциональных свойств и поиску областей практического применения керамических и композиционных материалов. Представлены результаты исследований по широкому спектру материалов, включая хемоактивные, биомедицинские, ядерные, радиационные, оптические, магнитные, термоустойчивые, износостойкие и другие инновационные материалы, адаптированные для применения в различных отраслях промышленности, а также результаты развития нового мультидисциплинарного направления на стыке археологии и материаловедения.

Для специалистов в области химии, химической технологии, материаловедения, биомедицины, археологии, научная и практическая деятельность которых связана с созданием керамических и композиционных материалов различного назначения.

УДК 620.22

ББК 30.3

**Ключевые слова:** *керамика, композиты, покрытия, полимеры, редкоземельные элементы, строительные материалы, фибробетоны, твердые сплавы, магнитные материалы, люминофоры, биоматериалы, сорбенты, матрицы-носители радионуклидов, постоянные магниты, биокерамика, техногенные отходы, памятники бохайской культуры.*

*Авторы глав несут ответственность за их содержание. Редакторы монографии не всегда разделяют мнения авторов и не несут ответственности: за недостоверность публикуемых данных; перед авторами и/или третьими лицами и организациями за возможный ущерб, вызванный публикацией глав.*

ISBN 978-5-9736-0741-8

© Авторский коллектив, текст, 2025

© ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет», издание, 2025

Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Ceramic Materials

Far Eastern Federal University (FEFU)

Vladivostok State University (VVSU)

---

# **CERAMICS AND COMPOSITES: DIRECTED SYNTHESIS, FUNCTIONAL PROPERTIES, PRACTICAL APPLICATION**

Monograph

*Under scientific editorship of the Candidate of Chemical Sciences E.K. Papynov*

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

Vladivostok  
VVSU Publishing House  
2025

UDC 620.22

BBC 30.3

C36

**Reviewers:** *T.A. Verechagina*, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center ‘Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences’;

*N.P. Shapkin*, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Materials of the Institute of High-Tech Technologies and Advanced Materials of the Far Eastern Federal University

C36

**Ceramics and Composites : Directed Synthesis, Functional Properties, Practical Applications** : monograph / Collected of authors; under the scientific editorship of the Candidate of Chemical Sciences E.K. Papynov ; ed. by I.Yu. Buravlev, S.B. Yarusova. – Vladivostok : VVSU Publishing House, 2025. – 290 p.

ISBN 978-5-9736-0741-8

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0741-8>

The monograph is the second edition, devoted to the fifth anniversary of the Far Eastern Section of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Ceramic Materials, and prepared jointly with colleagues from other regions of the Russian Federation, as well as colleagues from Belarus. The monograph is devoted to modern achievements in the field of creation, research of functional properties and search for areas of practical application of ceramic and composite materials. The collective monograph presents the results of research on a wide range of materials, including chemoactive, biomedical, nuclear, radiation, optical, magnetic, heat-resistant, wear-resistant and other innovative materials adapted for use in various industries.

The works on obtaining and researching materials from technogenic raw materials, as well as the results of the development of a new multidisciplinary direction at the intersection of archaeology and materials science are presented.

UDC 620.22

BBC 30.3

*Keywords:* ceramics, composites, coatings, polymers, rare-earth elements, building materials, fiber concretes, hard alloys, magnetic materials, phosphors, biomaterials, sorbents, radionuclide carrier matrices, permanent magnets, bioceramics, technogenic waste, Bohai culture sites.

*The authors of the chapters are responsible for their content. The editors of the monograph do not always share the opinions of the authors and are not responsible for the unreliability of the published data; to the authors and/or third parties and organizations for possible damage caused by the publication of chapters.*

ISBN 978-5-9736-0741-8

© Collected of authors, text, 2025

© Vladivostok State University, publishing house, design, 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
Глава 1. Структура, элементный состав и магнитные свойства магнитожестких порошков Nd-(Fe, Co)-B, допированных медью. <i>В.Ю. Самардак, В.Н. Харитонов, С.А. Азон, А.А. Белов, О.О. Шичалин, Е.К. Папынов, А.С. Самардак, А.В. Огнев, А.В. Протасов, Л.А. Сташкова, Н.Н. Куранова, В.Г. Пушин</i> .....	9
Глава 2. Р-ЭИПС синтез керамики $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ для гетероструктурных электродов, используемых в технологии водородной энергетики. <i>И.Ю. Буравлев, А.А. Ворновских, А.О. Лембиков, А.А. Буравлева, А.А. Белов, Д.Ю. Косьянов, Е.К. Папынов, А.И. Сероштан, О.О. Шичалин, Т.Л. Симоненко</i> .....	17
Глава 3. Тугоплавкий металлокерамический твердый сплав WC-4TiC-3TaC-12Co, полученный методом ЭИПС механически активированных порошковых смесей: микроструктурная характеристика и механические свойства. <i>И.Ю. Буравлев, О.О. Шичалин, А.А. Белов, А.А. Буравлева, А.Н. Сахневич, Н.П. Иванов, А.Н. Драньков, Е.К. Папынов, С.В. Чуклинов</i> ....	46
Глава 4. Исследование влияния пластифицирующих добавок и давления прессования гранулированных порошковых смесей на характеристики заготовок и образцов стабилизированного диоксида циркония, полученных спеканием в вакууме. <i>М.И. Дворник, Е.А. Михайленко, Н.М. Власова</i> .....	70
Глава 5. Получение керамических материалов семейства NASICON пиролизом органических растворов. <i>Д.Н. Грищенко, М.А. Медков</i> .....	87
Глава 6. Орто- и метабораты редкоземельных элементов: синтез и люминесцентные свойства. <i>Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков</i> .....	114
Глава 7. Закономерности иммобилизации ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ в керамические матрицы на основе Ti-Сa-Mg фосфатов. <i>А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, А.С. Дикая, О.О. Шичалин, Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова</i> .....	155

Глава 8. Полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена с диоксидом циркония и углеродными волокнами. <i>А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, Н.Н. Лазарева, А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова</i> .....	168
Глава 9. Особенности восстановительного плавления редкометальной руды Чукотконского месторождения. <i>М.В. Павлов</i> .....	181
Глава 10. Функциональные композиционные материалы на основе техногенных отходов. <i>О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.В. Перфильев, А.А. Юдаков, В.Ф. Павлов</i> .....	196
Глава 11. Перспективы использования продуктов сгорания углей для изготовления промышленных покрытий для керамических изделий. <i>О.А. Агеев, И.В. Гиренко, А.А. Показаньев</i> .....	225
Глава 12. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем. <i>Р.С. Федюк</i> .....	232
Глава 13. Трехцветная глазурованная керамика сорта саньцай с бохайских памятников Приморья (Россия). <i>Е.В. Гельман, А.В. Балагурова, И.Ю. Буравлев, В.А. Пименов, Е.Г. Лапо, А.В. Мартыненко</i> .....	249
Глава 14. Дальневосточная секция Научного совета РАН по керамическим материалам: итоги пятилетней работы. <i>Е.К. Папынов, И.Ю. Буравлев, О.О. Шичалин, С.Б. Ярусова</i> .....	276
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	288

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

---

В современном мире технологический прогресс и научные достижения невозможны без создания новых материалов с уникальными свойствами. Керамические и композиционные материалы занимают особое место, открывая невиданные ранее возможности в самых разных областях – от здравоохранения и защиты окружающей среды до освоения космоса, обеспечения военной безопасности и энергетической независимости.

Ответственным направлением, формирующим научные знания и технологические решения по созданию новых материалов, является современное материаловедение. Именно успехи материаловедения за последние 30–40 лет привели к появлению интеллектуальных и метаматериалов, интерметаллидов, нанокристаллических и аморфных металлов, новых полимеров, жаропрочных сплавов, материалов с памятью формы, сверхпроводящей керамики, материалов с уникальными магнитными свойствами и различных композитов с принципиально новым комплексом характеристик.

Сегодня ведутся интенсивные исследования свойств новых керамических материалов, разрабатываются технологии их производства и способы внедрения данных материалов в медицину, ИТ-сферу, авиа- и судостроение, конструкции поршневых и турбинных двигателей, специальную технику, устройства традиционной, альтернативной и ядерной энергетики. Это обеспечивается за счет создания специализированных научных центров, национальных лабораторий и уникальной исследовательской инфраструктуры, а также за счет организации широкой междисциплинарной кооперации ученых, инженеров, исследовательских центров, университетов и промышленных предприятий. Известные технологические прорывы в ядерной энергетике, судостроении, авиационной и автомобильной технике, космической отрасли, ИТ-технологиях, приборостроении и медицине служат наглядной иллюстрацией достижений в этой сфере.

Развитие современного материаловедения является критически важной и актуальной задачей для создания высокотехнологичных решений, необходимых растущей российской экономике. Вклад дальневосточных ученых может стать эффективным драйвером в наработке, верификации, апробации и внедрении уникальных научных и прикладных результатов в интересах развития макрорегиона на Дальнем Востоке России.

В монографии представлены новейшие достижения ведущих научных групп дальневосточных ученых и их коллег, в том числе из стран СНГ, в области химического синтеза и материаловедения керамических и композиционных материалов. Рассмотрены хемоактивные, биомедицинские, ядерные, радиационные, оптические, магнитные, термоустойчивые, износостойкие и другие инновационные материалы, адаптированные для применения в различных отраслях промышленности нашей страны, в том числе для Дальневосточного региона.

Изложенные результаты многолетних фундаментальных и прикладных исследований имеют большое научное и практическое значение. Их внедрение будет способствовать укреплению научно-технологического суверенитета государства, обеспечению лидерства российской науки, развитию высокотехнологичных производств и достижению конкурентных преимуществ отечественной промышленности на мировом рынке.

*Е.К. Папынов,*  
председатель Дальневосточной секции  
Научного совета РАН  
по керамическим материалам,  
канд. хим. наук

# **Глава 1. СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЖЕСТКИХ ПОРОШКОВ Nd-(Fe, Co)-B, ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ**

---

**В.Ю. Самардак, В.Н. Харитонов, С.А. Азон, А.А. Белов, О.О. Шичалин,  
Е.К. Папынов, А.С. Самардак, А.В. Огнев**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**А.В. Протасов, Л.А. Сташкова, Н.Н. Куранова, В.Г. Пушин**

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН  
Екатеринбург, Россия*

**Аннотация.** Исследованы магнитотвердые порошки Nd-(Fe, Co)-B, полученные методом шарового измельчения из лент, полученных методом формования из расплава. Показано влияние легирования 1 масс. % Си на магнитные свойства. Кроме того, исследована термическая стабильность порошка Nd-(Fe, Co)-B с легированием Си. Изучена структура и морфология порошков. Вклад фаз  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  и  $\alpha$ -(Fe, Co) в магнитные свойства определен с использованием температурных зависимостей восприимчивости к переменному току в диапазоне от 17 до 847 °C. Исследованы и обсуждены перемагниченность и энергетический продукт порошков Nd-(Fe, Co)-B с легированием Си и без него.

**Ключевые слова:** порошок Nd-(Fe, Co)-B, микроструктура, магнитные свойства, коэрцитивная сила, медь.

## **Введение**

Развитие современных технологий в таких областях, как робототехника, автомобильный транспорт и малые летательные аппараты, электротранспорт, экологически чистая энергетика и других направлениях, требует сильных и компактных постоянных магнитов, которые используются в электроприводах и генераторах [1]. Композиты из полимерных материалов и магнитных порошков (магнитопласти) также используются в многочисленных приложениях, включая электромагнитные приводы микронасосов [2]. С момента открытия превосходных магнитотвердых сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  [3] интенсивные исследования были сосредоточены на новых методах синтеза и формирования оптимальной микроструктуры. Наиболее распространенными

способами получения магнитов на основе сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B являются метод порошковой металлургии [3] и метод быстрой закалки расплава [4, 5]. Эти методы являются энергоемкими и требуют использования в качестве исходных материалов компонентов высокой чистоты.

Для приготовления спеченных магнитов на основе Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, магнитопластов, или магнитных эластомеров, необходимы магнитные порошки. Такие порошки, как правило, получают измельчением слитков или быстрозакаленных лент сплавов Nd-Fe-B, а для получения порошков субмикронного размера применяют обработку сплавов в водороде методом диспропорционации – десорбции – рекомбинации (HDDR) [6, 7]. Консолидацияnanoструктурных порошков Nd-(Fe,Co)-B может быть выполнена по технологии искрового плазменного спекания (ИПС), известной в мире как Spark Plasma Sintering (SPS) [8–10]. Используя добавки переходных или редкоземельных металлов (Tb, DyCo, Cu + DyCo, Al + DyCo) можно управлять процессом изменения магнитных свойств Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при спекании, например уменьшить деградацию коэрцитивной силы [11, 12]. Создание магнитных порошков – важнейшая технологическая задача, которая требует понимания процессов трансформации структуры при измельчении и разработки методов стабилизации магнитных свойств.

В работе представлены результаты исследования влияния добавки Cu на структуру и магнитные свойства порошков, полученные из быстрозакаленного сплава Nd-(Fe, Co)-B. Медь инкорпорировали механическим синтезом в процессе размола порошка. Исследовано влияние относительно высокой концентрации Cu (1 масс. %) на структуру, процессы перемагничивания и энергетическое произведение неодимовых магнитов, содержащих Fe и Co.

## 1.1. Экспериментальная часть

### *Реактивы и методика синтеза*

Магнитожесткие порошки были получены перемалыванием коммерческого быстрозакаленного сплава Nd-(Fe, Co)-B (product No. 04821610, Jovi International, China). Перемалывание осуществляли на планетарной мельнице Tencan XQM-0.4A (КНР) при 700 об./мин в течение 15 мин в один цикл в среде аргона. Для инкорпорирования Cu добавляли перед размалыванием в виде порошка в количестве 1 масс. % от общей массы исходного сплава. Для исследования термостабильности порошки без добавки и с добавкой 1 масс. % Cu отжигали при температуре 750 °C в течение 10 мин. Такую термообработку традиционно используют при спекании нанокристаллических порошков методом горячего прессования.

### *Характеристика методов исследования*

Фазовый состав образцов идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Empyrean PANalytica (Великобритания). Анализ дифрактограммы проводился с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1 с использованием базы данных кристал-

лических структур неорганических соединений ICSD. Морфологию и элементный состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quan-ta-200, FEI Company). Магнитные свойства изучали на вибрационном магнитометре (Lakeshore VSM Cryotronics Inc., США). Точки Кюри образцов порошков определяли по кривым магнитной восприимчивости от  $T$ , измеренным трансформаторным методом с компенсированными регистрирующими катушками в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 800 Гц.

## 1.2. Результаты и их обсуждение

### *Структура и морфология порошков*

Дифрактограммы исходного порошка сплава Nd-(Fe, Co)-B и его измельченной формы после обработки в планетарной мельнице в течение 6 ч, а также после его допирования 1 масс. % Cu представлены на рис. 1.1; фазовый состав порошков и параметры решеток фаз – в табл. 1.1. Основная фаза порошков – это тетрагональная фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  (2-14-1) с пространственной группой симметрии P42/mnm. Индексы Миллера этой фазы приведены на рис. 1.1а. Линии фазы 2-14-1 очень широкие, что позволяет сделать оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) около 30 нм. Деформация зерен в исходном порошке составляет 0,1 %, а после измельчения она увеличивается в несколько раз (см. рис. 1.1б, с).

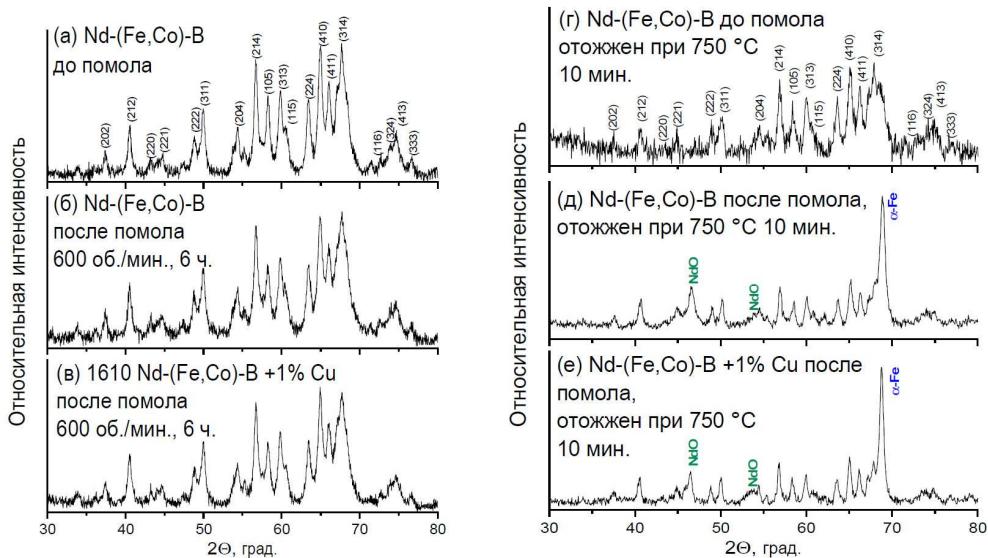


Рис. 1.1. Дифрактограммы исходного порошка сплава Nd-(Fe, Co)-B (а), его измельченной формы после помола в планетарной мельнице (б) и порошка с добавкой 1 масс. % Cu, а также этих же порошков после отжига 750 °C в течение 10 мин (с–г)

На рисунке 1.1e–g представлены дифрактограммы порошков после отжига 750 °С в течение 10 мин. Дифрактограммы исходного порошка сплава Nd-(Fe, Co)-В до и после отжига на рис. 1.1a, g соответственно качественно совпадают, однако дифрактограммы измельченных порошков до и после отжига существенно различаются. На дифрактограммах измельченных порошков после отжига появляются интенсивные линии фаз оксида NdO и α-фазы Fe-Co.

На рисунке 1.2а представлены электронно-микроскопические изображения порошка Nd-(Fe, Co)-В в исходном состоянии. Частицы порошка имеют форму пластинок с острыми краями. Толщина частиц составляет около 20 мкм, а средний размер по плоскости – около 370 мкм. На рисунке 1.2б, в представлены РЭМ изображения порошка Nd-(Fe, Co)-В после помола в планетарной мельнице в течение 6 ч при 600 об./мин. На изображениях видно, что в составе порошков встречаются как агломераты, так и отдельные частицы разных размеров и неправильной формы. Средний размер зерен составляет 2 мкм. На рисунке 1.2д представлены данные элементного микроанализа порошка Nd-(Fe, Co)-В с добавкой 1 масс. % Cu. Содержание Nd, Fe и Co, представленное в табл. 1.1, не изменяется для остальных образцов. Состав отдельных частиц порошка Nd-(Fe, Co)-В незначительно отличается от среднего состава большой области.

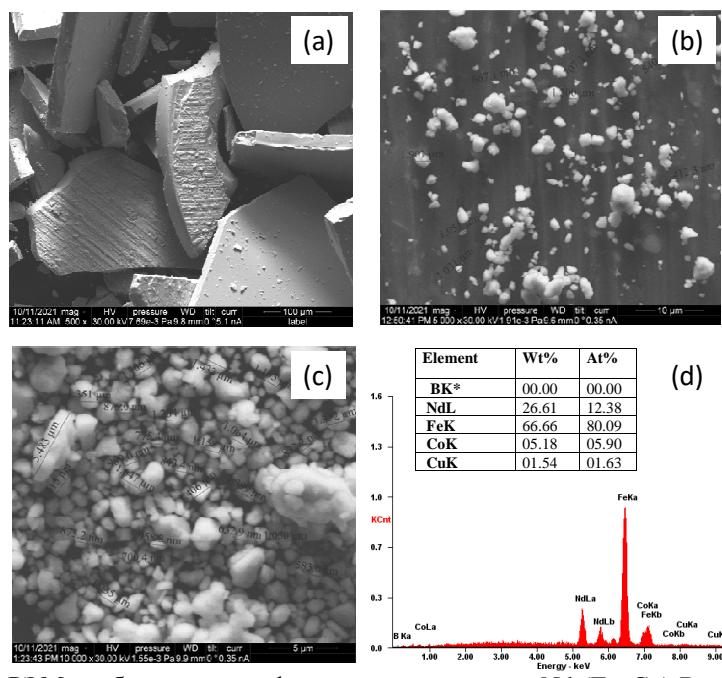


Рис. 1.2. РЭМ-изображения морфологии частиц сплава Nd-(Fe, Co)-В в исходном состоянии (а), его измельченная форма после помола в планетарной мельнице без меди (б), изображение морфологии и результаты ЭДС анализа сплава Nd-(Fe, Co)-В с добавкой 1 масс.% Cu (с, д)

Таблица 1.1

**Результаты фазового анализа порошков до и после измельчения**

Порошок Nd-(Fe, Co)-B	Фазовый состав	Объемная доля фаз, %	Параметры		ОКР, нм	Деформа- ция, %
			$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$		
Исходный порошок	2-14-1 $\alpha$ -Fe	99	8,789	12,197	26	0,1
		~1	2,847	–	–	–
Измельченный порошок, 600 об., 6 ч	2-14-1 $\alpha$ -Fe	99	8,790	12,199	32	0,3
		~1	2,847	–	–	–
Измельченный порошок с добавкой 1% Cu 600 об., 6 ч	2-14-1 $\alpha$ -Fe	99	8,790	12,199	30	0,4
		~1	2,847	–	–	–

### 1.3. Магнитные свойства порошков

На рисунке 1.3 показаны петли магнитного гистерезиса порошков, измеренные с помощью вибрационного магнитометра. На каждом рисунке указаны значения максимальной удельной намагниченности  $\sigma_{17}$ , измеренной в намагничивающем поле напряженностью 17 кЭ, коэрцитивной силы  $H_c$ , остаточной индукции  $B_r$  и максимального энергетического произведения  $(BH)_{\max}$ , рассчитанного в предположении, что плотность сплава  $\rho$ , из которого изготовлен порошок, равна 7,87 г/см<sup>3</sup>.

С целью получения представления о влиянии повышенных температур отжига на коэрцитивную силу порошка из быстрозакаленного сплава Nd-(Fe, Co)-B и порошков этого сплава, измельченных без добавки и с добавкой 1 масс. % Cu, их отжигали при температуре 750 °C в течение 10 мин. Петли гистерезиса отожженных порошков показаны на рис. 1.3. После отжига магнитные характеристики исходного порошка практически не изменились (см. рис. 1.3а, f). У измельченных порошков коэрцитивная сила значительно снизилась, что свидетельствует о существенном загрязнении порошков после измельчения и увеличении вкладов поверхностных эффектов. Видно, что в образцах с добавкой 1 масс. % Cu коэрцитивная сила и энергетическое произведение больше, чем без Cu. Эта тенденция сохраняется и после отжига. Улучшение характеристик порошков Nd-(Fe, Co)-B с добавкой 1 масс. % Cu, вероятно, обусловлено распределением Cu в области межзеренных границ и стабилизацией магнитожесткой фазы [13].

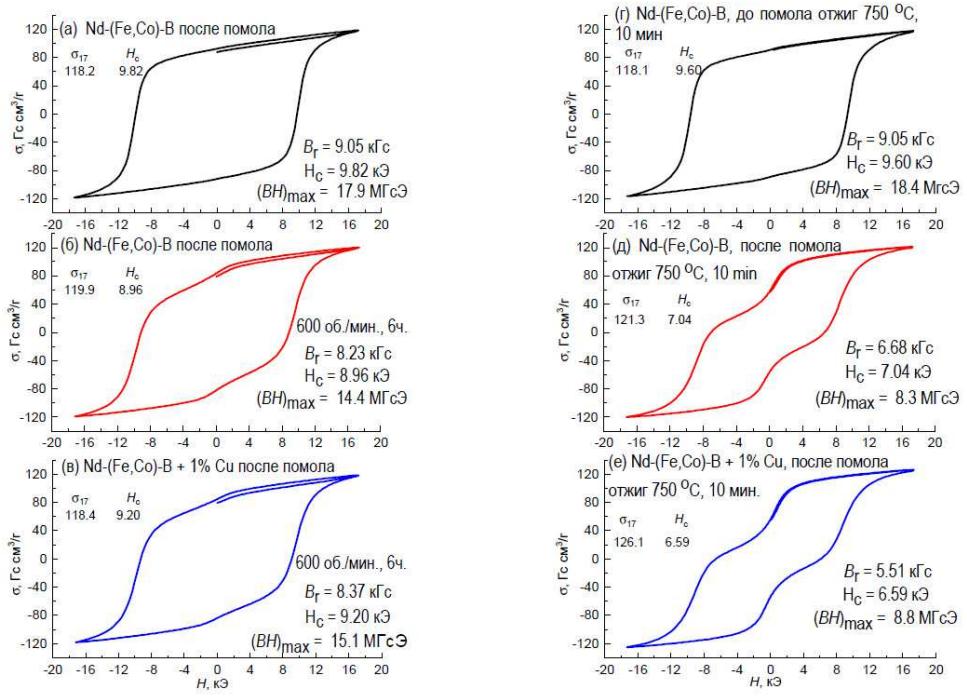


Рис. 1.3. Петли гистерезиса порошков сплава Nd-(Fe, Co)-B в исходном состоянии (а), после измельчения (б) и после измельчения с добавкой 1 масс. % Cu (с), а также этих же порошков после отжига 750 °C в течение 10 мин (д-г)

На рисунке 1.4 представлены результаты измерения температурной зависимости начальной магнитной а.с. восприимчивости  $\chi(T)$  порошка сплава Nd-(Fe, Co)-B, этого же порошка, измельченного в планетарной мельнице, и порошка с добавкой 1 масс. % Cu также после измельчения. Интенсивные острые пики при температуре  $T$  около 380 °C следует отнести к температуре Кюри  $T_C$  фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (2-14-1), поскольку пики  $T_C$  наблюдаются при температуре примерно на 70 °C выше, чем температура Кюри трехкомпонентной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ( $T_C = 312$  °C). Это свидетельствует о том, что фаза 2-14-1 содержит некоторое количество Со. После перехода фазы Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B в парамагнитное состояние а.с. восприимчивость не обращается в ноль. Остаточный сигнал обусловлен наличием в порошках фазы α-(Fe, Co), на что указывает ее  $T_C$  около 840 °C. Вклад α-фазы в восприимчивость возрастает от исходного порошка к измельченным порошкам; это объясняет некоторое снижение гистерезисных свойств последних (см. рис. 1.4б, с).

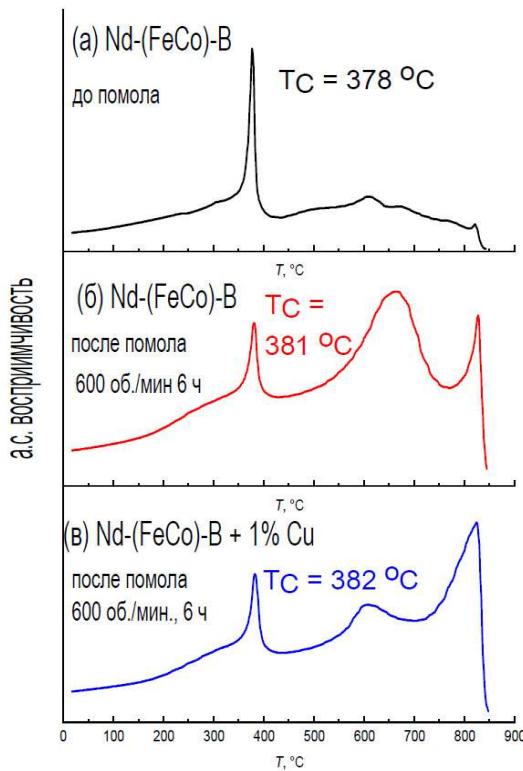


Рис. 1.4. Температурная зависимость начальной магнитной а.с. восприимчивости  $\chi(T)$  порошков Nd-(Fe, Co)-B: а – исходный порошок; б – порошок после измельчения в планетарной мельнице; в – порошок после измельчения с добавкой 1 масс. % Cu

### Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что исходный порошок из быстрозакаленного сплава Nd-(Fe, Co)-B имеет состав приблизительно 28 Nd, 66 Fe, 5 Co, 1 В, масс. %. Основная фаза сплава – соединение со структурой типа  $Nd_2Fe_{14}B$ . Высокая коэрцитивная сила порошка до 9,82 кЭ обусловлена наличием нанокристаллических зерен размером около 30–60 нм внутри частиц порошка со средним размером около 370 мкм. После измельчения порошков размер частиц уменьшается до среднего размера около 2 мкм. Коэрцитивная сила измельченных порошков несколько уменьшается, но сохраняется на достаточно высоком уровне (8,96 и 9,20 кЭ). Добавка 1 масс. % Cu приводит к увеличению коэрцитивной силы и энергетического соотношения по сравнению с порошком без меди.

*Благодарность.* Физико-химические исследования образцов были проведены на оборудовании ЦКП ДВФУ: «Междисциплинарный центр коллективного пользования в области нанотехнологий и новых функциональных материалов» и

ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований и анализа» (г. Владивосток, Россия).

*Финансирование работы.* Коллектив авторов благодарит Министерство науки и высшего образования России за государственную поддержку научных исследований (Госзадание № FZNS-2023-0012).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Coey, J.M. Magnetism in future / J.M. Coey // J. Magn. Magn. Mater. – 2001. – Vol. 226–230. – P. 2107–2112.
2. PMMA valveless micropump using electromagnetic actuation / C. Yamahata, C. Lotto, E Al-Assaf, M.A.M. Gijs // Microfluid. Nanofluidics. – 2005. – Vol. 1. – P. 197–207.
3. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa [et al.] // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – P. 2083–2087.
4. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited) / J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – P. 2078–2082.
5. Koon, N.C. Crystallization of FeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials / N.C. Koon, B.N. Das // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55. – P. 2063–2066.
6. Brown, D. Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets / D. Brown, B.-M. Ma, Z. Chen // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – Vol. 248. – P. 432–440.
7. Magnetic flexible material containing microcrystalline NdFeB powder / R. Setnescu, T. Setnescu, S. Jipa [et al.] // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2006. – Vol. 8. – P. 533–536.
8. Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering / M. Yue, J.X. Zhang, W.Q. Liu, G.P. Wang // Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 271. – P. 364–368.
9. Microstructure and magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B magnets produced by spark plasma sintering technique / M. Yue, M. Tian, J.X. Zhang [et al.] // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2006. – Vol. 131. – P. 18–21.
10. Microstructure and magnetic properties of NdFeB magnet prepared by spark plasma sintering / W. Mo, L. Zhang, A. Shan [et al.] // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – P. 1483–1488.
11. Microstructural and compositional characterization of terbium-doped Nd-Fe-B sintered magnets / Z. Samardžija, P. McGuiness, M. Soderžnik [et al.] // Materials Characterization. – 2012. – Vol. 67. – P. 27–33.
12. Microstructure and Magnetic Properties of NdFeB Sintered Magnets Diffusion-Treated with Cu/Al Mixed Dyco Alloy-Powder / M.-W Lee, K.-H. Bae, S.-R. Lee [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. – 2017. – Vol. 62. – P. 1263–1266.
13. Production of anisotropic hot deformed Nd-Fe-B magnets with the addition of Pr-Cu-Al alloy based on nanocomposite ribbon / Y. Huang, H. Nie, Y. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 892. – P. 162072.

## **Глава 2. Р-ЭИПС СИНТЕЗ КЕРАМИКИ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ ДЛЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

---

**И.Ю. Буравлев, А.А. Ворновских, А.О. Лембиков,  
А.А. Буравлева, А.А. Белов, Д.Ю. Косьянов, Е.К. Папынов**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**А.И. Сероштан, О.О. Шичалин**

*Сахалинский государственный университет  
Южно-Сахалинск, Россия*

**Т.Л. Симоненко**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
Москва, Россия*

**Аннотация.** В работе представлен оригинальный способ синтеза высокоплотной композитной керамики состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  по технологии высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошка механически активированной композиционной смеси  $\text{Mo}_2\text{C}-10\text{масс. \% Co}$ . Активированная гомогенная стартовая смесь получена мокрым размолом / активацией исходных  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Co}$  в безводной среде изопропанола. Керамические образцы консолидированы ЭИПС в вакууме ( $10^{-5}$  атм.) при  $1000$ ,  $1100$ ,  $1150$  и  $1200^\circ\text{C}$  со скоростью разогрева  $87,3^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  под постоянным внешним одноосным давлением прессования  $50$  МПа. Изучена кинетика спекания, установлена двухстадийность спекания и определен температурный диапазон активного уплотнения. Синтез керамики сопровождается реакционным взаимодействием компонентов с образованием фазы  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  и при изменении кристаллической решетки нестехиометрического соединения  $\text{Mo}_2\text{C}_x$ . Керамика, полученная в температурном интервале изотермической стадии спекания  $1150-1200^\circ\text{C}$ , гомогenna по распределению  $\text{Mo}$  и  $\text{Co}$ ; состоит из смеси фаз  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ , достигает значений плотности  $98,13 \pm 0,5\%$  от теоретического и имеет среднее значение твердости по Виккерсу  $\sim 1526$  HV. Увеличение температуры спекания до  $1200^\circ\text{C}$  приводит к образованию у образцов практически монолитной структуры, но также приводит к образованию крупных дефектов за счет собиратель-

*ной консолидации пор в объеме материала и повышает склонность керамики к образованию трещин. Представлены предварительные результаты электрохимических испытаний. Предложенный метод синтеза керамики  $Mo_2C/Mo_3Co_3C$  перспективен для применения в цикле решения задач по оптимизации составов и способов производства электродных материалов с целью реализации возможности изготовления на их основе активных компонентов гетероструктурированных электродов, используемых для выделения водорода.*

**Ключевые слова:** карбид молибдена ( $Mo_2C$ ,  $Mo_3Co_3C$ ), электроимпульсное плазменное спекание, реакционное спекание (Р-ЭИПС), электрод, водородная энергетика.

## **Введение**

В настоящее время человечество как никогда ранее обеспокоено вопросами обеспечения экологической безопасности. Значительный объем обеспокоенности связан с отраслью производства электрической энергии. Экологическая повестка дополняется фактором истощения запасов ископаемого топлива и вызывает всевозрастающую потребность в развитии технологий производства энергии альтернативными способами. Производство и использование водородной энергии считаются одним из наиболее перспективных методов преодоления будущих энергетических проблем [1–3]. Причин у этого множества. Во-первых, водород является самым распространенным элементом и может быть получен из различных источников (вода, природный газ, биомасса). Во-вторых, водород обладает впечатляющим содержанием энергии на единицу массы, примерно в три раза превышающим содержание энергии в бензине. В-третьих, водород относится к источникам энергии с нулевым уровнем выбросов парниковых газов (единственным побочным продуктом является вода). В-четвертых, водород может быть легко интегрирован в существующие энергетические системы и использоваться наряду с другими возобновляемыми источниками энергии. В-пятых, производство водорода может быть локализовано, что позволяет использовать внутренние ресурсы для производства энергии. Последний факт указывает на возможность снижения зависимости от импорта ископаемого топлива, повышение энергетической безопасности и способствует экономическому росту. В дополнение следует отметить потенциал водородной технологии в аспекте декарбонизации секторов экономики, где электрификация невозможна или неэффективна (большегрузный транспорт, судоходство, авиация и некоторые промышленные процессы).

Однако несмотря на то, что водород является устойчивым и экологически безопасным энергетическим ресурсом с высокой ценностью сгорания и нулевым уровнем выбросов, к настоящему моменту технология его производства все еще остается недостаточно эффективной для массового внедрения, что формирует обширный круг трудно решаемых научных и

инженерных проблем. Среди ключевых проблем: 1) эффективность и рентабельность производства; 2) хранение и транспортировка; 3) ограничения инфраструктуры; 4) безопасность (легковоспламеняемость, склонность к утечкам и взрывам); 5) технологические проблемы (стоимость, долговечность водородных топливных элементов); 6) конкуренция со стороны других технологий альтернативных и возобновляемых источников энергии (солнце, ветер и аккумуляторные батареи), которые продолжают интенсивно совершенствоваться, что затрудняет завоевание водородом значительной доли рынка; 7) осведомленность и признание общественности, чье понимание водородных технологий ограничено, что приводит к скептическому отношению к их безопасности и эффективности в повседневном применении. Несмотря на перечисленные трудности и ограничения, с которыми сталкиваются водородные технологии, их многочисленные преимущества делают водород привлекательным вариантом для решения будущих энергетических проблем. Постоянные инвестиции в исследования, разработки и инфраструктуру будут способствовать прогрессу и внедрению водородных технологий производства и использованию энергии.

Для развития водородной технологии необходимо создание эффективных и устойчивых материалов для изготовления электродов и электрокатализаторов. В настоящее время наибольшую эффективность в реакции выделения водорода (от англ. *hydrogen evolution reactions*, далее – HER) и реакции выделения кислорода демонстрируют материалы-катализаторы на основе платины, главным образом благодаря своим исключительным химическим и физическим свойствам (высокая каталитическая активность, отличная электропроводность, высокая коррозионная стойкость, сильная химическая адсорбция). Несмотря на высокую эффективность, широкое применение катализаторов на основе платины ограничивается вследствие недостаточных её запасов и высокой стоимости [4, 5]. Поэтому в настоящее время ведутся активные исследования по разработке экономически эффективных и распространенных альтернативных материалов, таких как оксиды, сульфиды и селениды переходных металлов, способных сохранять высокую эффективность при использовании в электролизе [6].

В последние годы в качестве альтернативных кандидатов для изготовления электрокатализаторов HER активно рассматриваются различные соединения переходных металлов, а именно образуемые ими халькогениды [7–11], нитриды [12–14] фосфиды [15–19] и карбиды [20–22]. Среди представленных в литературе сведений особо выделяется перспектива использования карбида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ). Как и прочие карбиды переходных металлов,  $\text{Mo}_2\text{C}$  обладает уникальным набором физико-химических свойств: высокой механической твердостью, термической ста-

бильностью, высокой температурой плавления, устойчивостью к механическому и коррозионному износу, хорошей тепло- и электропроводностью [23, 24]. Отмечается высокая каталитическая активность и селективность  $\text{Mo}_2\text{C}$  в процессах гидрирования [25–27], гидродесульфуризации [28], гидродеазотирования [29], гидродеоксигенации [30], гидродеароматизации [31], реформинга метана [24, 32], Фишера – Тропша [33], ароматизации [34], изомеризации [35], а также в качестве электрокатализаторов [36, 37] и др.

Основная причина, по которой карбиды молибдена перспективны в качестве материалов для катализаторов, заключается в том, что они являются соединениями, электронное строение которых подобно электронному строению благородных металлов, принадлежащих группам IX и X [38–41]. Сочетание металлической и ковалентной связи способствует эффективному переносу электронов и повышает электрокатализические свойства карбида молибдена. Его кристаллическая структура также считается благоприятной для HER, поскольку она может способствовать адсорбции промежуточных продуктов водорода. Важными преимуществами катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  являются высокая стабильность в присутствии катализических ядов – CO и S [42].

С применением  $\text{Mo}_2\text{C}$  изготавливаются электроды различной конфигурации и назначения [43–45]. Недавно было сообщено об эффективном электрокатализаторе HER, созданном на основе иерархических гетероструктурных массивов  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ , синтезированном с помощью комбинированной гидротермальной (ГТ) реакции и процесса химического осаждения из паровой фазы (CVD) [46]. Этот электрод без связующего был разработан для решения проблемы недостаточной эффективности катализаторов на основе Mo, особенно в щелочной среде. Авторы вырастили массивы нанопроводов гидроксида Mo–Co путем ГТ обработки  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Затем синтезированный прекурсор был преобразован в иерархические массивы нанопроводов  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  путем осаждения углерода в потоке смешанного газа ацетилена, водорода и аргона. Заданную высокую активность и стабильность в сложных щелочных средах авторы объясняют большой удельной поверхностью и исключительной внутренней активностью  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ . Было обнаружено, что добавление Co способствует образованию и росту  $\beta\text{-}\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  [47] и изменяет электронную структуру полученных катализаторов, что значительно повышает внутреннюю активность HER. Электрохимические характеристики, представленные в работе [46], свидетельствуют о значительном влиянии количества Co на активность реакции выделения водорода.

Несмотря на то, что  $\text{Mo}_2\text{C}$  обладает рядом преимуществ в качестве электрокатализатора для HER, важно отметить, что еще предстоит провести множество исследований, направленных на оптимизацию его

характеристик, методов изготовления и интеграции с другими компонентами систем получения водорода. С нашей точки зрения, перспективным способом изготовления керамик состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  является реакционный синтез порошковой композиции  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{Co}$  по технологии электроискрового плазменного спекания (ЭИПС). ЭИПС заключается в высокоскоростном нагреве образца пропусканием через него постоянного импульсного тока в сочетании с прикладываемым к образцу постоянным внешним давлением прессования. Важной особенностью ЭИПС, помимо высокой скорости нагрева и спекания плотного продукта в одну стадию, является то, что спекание может сопровождаться *in situ* реакционным синтезом (Р-ЭИПС) компонентов [48, 49].

По сравнению с традиционными методами спекания, ЭИПС обладает следующими преимуществами [50–52]: 1) более высокая скорость нагрева; 2) более низкая температура спекания; 3) более короткое время выдержки (в большинстве случаев менее 15 мин). В результате ЭИПС позволяет получать высокоплотные компакты из материалов широкого спектра, к числу которых относятся и твердые температуростойкие образцы тугоплавких соединений [53–64]. ЭИПС не имеет ограничений по типам спекаемых порошковых материалов, поскольку осуществляется в токопроводящей графитовой пресс-форме [65] либо безграфитовых пресс-формах из альтернативных материалов, что показано нами в работе [53]. При ЭИПС происходит локальный электрический пробой на границах частиц, за которым следует чрезвычайно интенсивный нагрев согласно закону Джоуля – Ленца. Совместное действие этих факторов приводит к чрезвычайно высоким показателям консолидации по сравнению с другими методами, а также к возможности точного контроля усадки образцов, что дает возможность получать изделия с заданными размерами. При этом, благодаря чрезвычайно высокой эффективности консолидации, продукты, полученные методом ЭИПС, характеризуются мелкозернистой и однородной структурой, а также высокими функциональными характеристиками [66–68].

Таким образом,  $\text{Mo}_2\text{C}$  проявляет отличные электрокatalитические свойства в HER, эффективно катализируя расщепление воды до газообразного водорода. Это обосновывает конкурентоспособность  $\text{Mo}_2\text{C}$  по отношению к более дорогим катализаторам, таким как платина. Актуальной видится задача диверсификации подходов к эффективному производству материалов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ . В связи с этим целью данной работы является исследование возможности получения композитной керамики состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  на основе спекания порошковой смеси  $\text{Mo}_2\text{C}-10\text{масс.\%Co}$ . Полученные сведения будут полезны для дальнейшего проектирования технологического процесса изготовления экономически эффективных материалов для обеспечения HER.

## 2.1. Материалы и методы исследования

Экспериментальная работа состояла из реализации 5 последовательных этапов (рис. 2.1): 1) изготовления стартовой порошковой смеси Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Со методом механического перемешивания / активации; 2) электроимпульсного плазменного спекания смеси; 3) исследования структурных особенностей образцов; 4) исследования физико-механических свойств образцов; 5) предварительных электрохимических испытаний полученного материала.

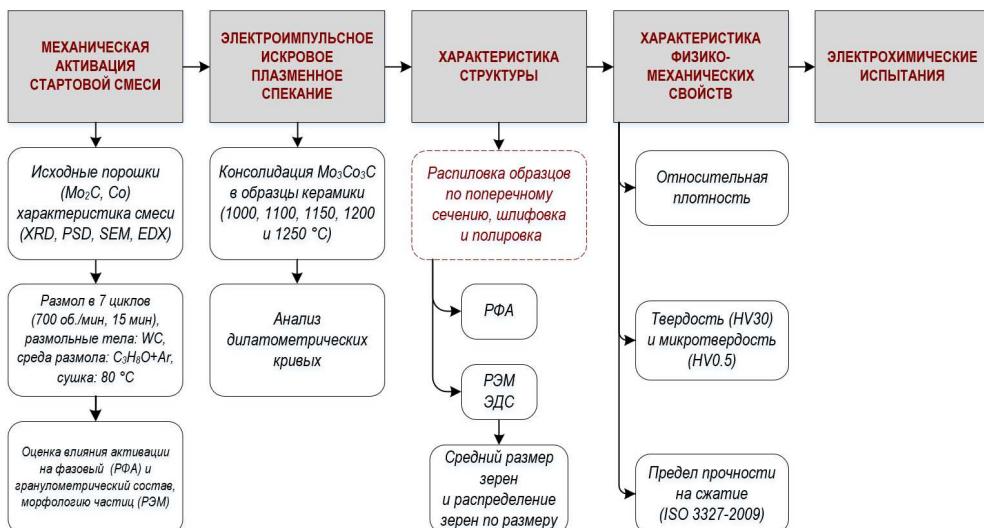


Рис. 2.1. Схема экспериментальной работы

### Изготовление стартовой композиционной смеси Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Со

Для изготовления стартовой смеси использованы коммерческие порошки Mo<sub>2</sub>C и Со с массовой долей основного компонента 99,99 %. Смесь состава Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Со получена механическим перемешиванием / активацией на вертикальной планетарной мельнице Tencan XQM-0.4A (КНР). Активацию проводили при скорости вращения размольных контейнеров 700 об./мин в течение 7 циклов; каждый цикл состоял из 15 мин измельчения с последующим 15-минутным охлаждением размольного стакана. Размол проводили мокрым методом в безводной среде изопропанола (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O). Для предотвращения окисления порошковых материалов изопропанол предварительно обрабатывали аргоном для удаления растворенного кислорода, а в размольный контейнер дополнительно закачивали аргон для вытеснения воздуха. После окончания измельчения контейнер разгерметизировали и помещали в сушильный шкаф при температуре 80 °C для удаления изопропанола.

## **Консолидация стартовых смесей в плотные компакты по технологии ЭИПС**

ЭИПС образцов проводилось на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB<sup>TM</sup>, Япония) при постоянном давлении прессования 57,3 МПа со скоростью нагрева 87,5 °C/мин. Спекание проводили по следующей схеме: 8 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10,5 мм), прессовали (20 МПа), затем заготовку помещали в камеру спекания, вакуумировали ( $10^{-5}$  атм.) и спекали. Температура процесса ЭИПС контролировалась оптическим пирометром Hitachi IR-AHS (Япония), направленным на отверстие, расположенное в середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5,5 мм. Спеченные образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 10 мин, а затем охлаждали в течение 45 мин до комнатной температуры. Спекаемый материал нагревался униполярным импульсным током с принудительной подачей низковольтных импульсов в режиме On/Off в пакетах 12/2 (длительность пакета импульсов 39,6 мс / пауза 6,6 мс). Максимальный ток во время спекания составлял 600 А, напряжение – 4 В.

### **Подготовка образцов для исследования**

Исследование образцов проводили с предварительно отполированной поверхности их поперечного сечения. Образец распиливали алмазным диском при охлаждении раствором водной эмульсии на автоматическом высокоскоростном прецизионном отрезном станке Metkon Micrascut 201 (Турция). Далее проводили тонкую полировку образцов с использованием наждачной бумаги на основе карбида кремния US CAMI 400, 600, 800 и 1200 SiC с последующей полировкой коллоидной алмазной суспензией 9, 3, 1 мкм и 0,04 мкм (Allied High Tech Products, Inc.) на шлифовально-полировальной станции PRESI MECATECH 234 (Франция).

### **Характеристика исследовательских методов**

*Дифракционные исследования* порошков и сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре Colibri (Буревестник, Россия). CuK<sub>α1</sub>-K<sub>α2</sub> излучение – 40 кВ, 10 мА, средняя длина волны  $\lambda$  – 1,5418 Å. Сигнал регистрируется детектором Muthen2, снабженным Kβ Ni-фильтром, диапазон углов съемки – 20–100°, шаг сканирования – 0,0185° с выдержкой в одной точке, равной 244 с. Количественный рентгенофазовый анализ (РФА) проведен методом Ритвельда в программном обеспечении Topas. Взвешенный фактор отклонений  $R^2$  при расчете всех образцов не превышал 7 %. Визуализация структурных и объемных данных кристаллических структур создавалась с помощью кросс-платформенной программы Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) [69].

*Гранулометрический состав* порошков определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия). Каждый образец измеряли 12 раз; затем результаты усреднялись.

*Микроструктура* образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ULTRA 55+ (ZEISS, Йена, Германия), работающем при 2 кВ, который также использовался для записи картирования элементов с помощью системы X-Max80EDS (OxfordInstruments, Abingdon, UK) при 20 кВ. Распределение зерен по размерам и средний размер зерен образцов рассчитывали методом линейных пересечений [70, 71]. Для каждого измерения анализировали не менее 300 зерен.

*Удельная плотность* спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Adventurer<sup>TM</sup> корпорации OHAUS (США). Расчет относительной плотности (RD) образцов по отношению к теоретической плотности сплава проводили по формуле

$$RD(\%) = \frac{100}{\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}}, \quad (2.1)$$

где  $\omega$  – массовая доля компонента;  $\rho$  – теоретическая плотность компонента.

*Твердость* образцов измерялась на универсальном твердомере OMNITEST по методу Виккерса при нагрузке HV30. Микротвердость полученных образцов измеряли при нагрузке HV0,5 (4,903 Н) на микротвердомере Shimadzu HMV-G-FA-D (Киото, Япония).

*Электрохимические испытания.* Электрохимически активная поверхность (ECSA) оценивалась по емкости двойного электрического слоя (Cdl), которая измерялась методом циклической вольтамперометрии (CV) при различных скоростях развертки относительно обратимого водородного электрода (RHE). Все потенциалы приводились относительно RHE с использованием уравнения Нернста:  $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ . Все представленные данные обрабатывались без коррекции на омическое падение напряжения.

Циклическая вольтамперометрия (CV) проводилась в трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке с использованием коммерческого электрода сравнения Ag/AgCl (насыщенного KCl), платинового проволочного вспомогательного электрода и исследуемых образцов с рабочей поверхностью ~1,5 см<sup>2</sup> в качестве рабочего электрода. Все электрохимические измерения контролировались и управлялись с использованием потенциостата / гальваностата Autolab PGSTAT302N производства компании Eco Chemie (Нидерланды).

## **2.2. Результаты исследования**

### ***Механическая активация порошковой смеси Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Co***

При ЭИПС желателен мелкий размер частиц стартового порошка, что положительно сказывается на высокой плотности паковки, формировании желаемой микроструктуры после спекания, а также хорошей химической реактивности компонентов [72]. Критически важно учитывать, что все тонкие порошки тугоплавких соединений в той или иной степени склонны к агломерации. Наличие и форма агломератов оказывают существенное влияние как на консолидацию порошковых смесей, так и на микроструктуру спеченной керамики. Наиболее существенное влияние наличие агломератов в порошке оказывает на кинетику его спекания. Поскольку агломераты приводят к неравномерному распределению плотности упаковки частиц порошка в прессовке, они в дальнейшем способствуют неоднородному спеканию её различных областей. Последнее обуславливается различиями в скоростях усадки областей, имеющих различную начальную плотность. В этой связи достижение гранулометрической однородности фракционного состава – это очень важный фактор в технологическом цикле изготовления высококачественных керамических изделий методом порошковой металлургии. Этот этап не желательно игнорировать.

Гранулометрический состав исходных порошков Mo<sub>2</sub>C и Co, а также морфология их частиц были предварительно исследованы методами лазерной дифракции (рис. 2.2 I, II) и РЭМ (рис. 2.2а, а\*, б, б\*). Порошок Mo<sub>2</sub>C в исходном виде представлен частицами в размерном диапазоне от 100 нм до 54 мкм. РЭМ-изображения показывают, что порошок Mo<sub>2</sub>C состоит из крупных агломератов (см. рис. 2.2а), состоящих из частиц меньшего размера (см. рис. 2.2б). Концентрация свободной (неагломерированной) наноразмерной фракции Mo<sub>2</sub>C незначительна и вместе с частицами субмикронного размера (в размерном интервале до 1 мкм) составляет не более 2 % от всего объема частиц. Исходный кобальтовый порошок также представлен незначительным количеством агломератов размером до 37 мкм (см. рис. 2.2б). Наноразмерная компонента кобальтового порошка в составе с субмикронными частицами составляет <1 % от всего объема частиц. Частицы Mo<sub>2</sub>C и Co имеют округлую форму, осколочных форм краев на РЭМ-изображениях не наблюдается. Исходя из данных по морфологии агломератов Mo<sub>2</sub>C и Co, представленных на рис. 2.2, и результатов гранулометрического и РЭМ исследования активированной смеси, агломераты в исходных порошках справедливо отнести по типу к так называемым «мягким агломератам» [72, р. 50].

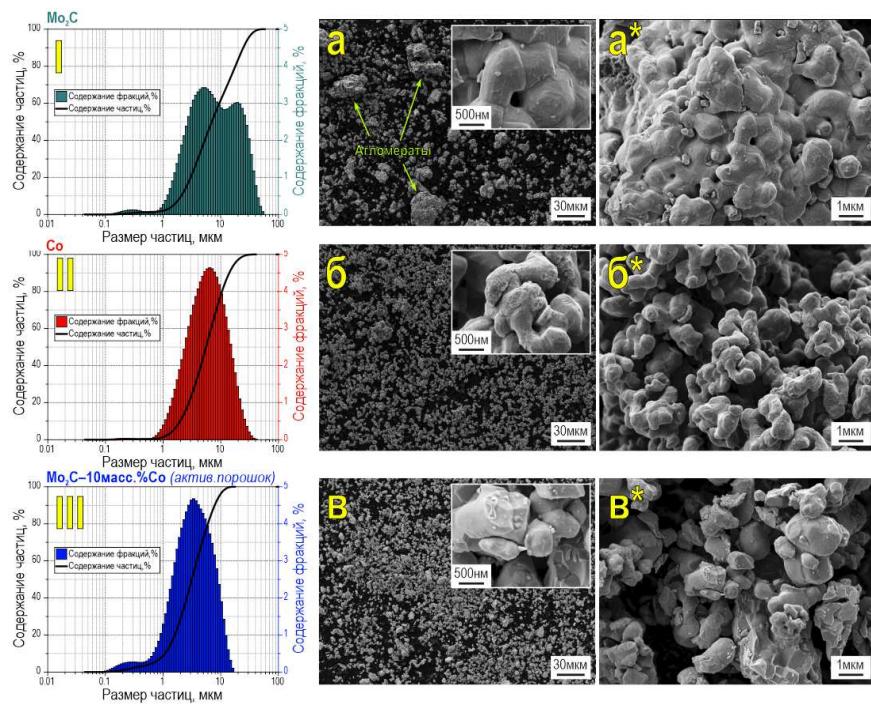


Рис. 2.2. Изменение гранулометрического состава и морфологии частиц порошков  $\text{Mo}_2\text{C}$  и Со в результате активации стартовой смеси  $\text{Mo}_2\text{C}-10\text{масс.\%Co}$  в планетарной шаровой мельнице: I–III – гранулометрический состав; а–в, а\*–в\* – РЭМ-изображения

Механическая активация порошковой смеси  $\text{Mo}_2\text{C}$  в составе с 10 масс. % Со позволяет получить порошок с частицами в размерном диапазоне от 90 нм до 16 мкм при среднем размере частиц 3–4 мкм. Размол / активация повышает объемnano- и субмикронных частиц (диапазон 0,09–1 мкм) до 8,5 % от объема всей фракции. У частиц активированного порошка отсутствуют выраженные признаки разрушений с образованием осколков неправильных форм с острыми краями. На плоскостях частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  отсутствуют признаки образования продольных трещин на гранях, таких, как ранее были нами показаны в работе [49] для случая активации порошка карбида вольфрама схожего гранулометрического состава при аналогичных условиях и параметрах работы шаровой мельницы. Следовательно, основным механизмом измельчения композиционной смеси  $\text{Mo}_2\text{C}-10\text{масс.\%Co}$  при заданных низких параметрах интенсивности размола в мокрых условиях следует считать деагломерирование. При заданных параметрах нагрузка не создает условий превышения предельной прочности частиц, что необходимо для тонкого измельчения частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  через их разрушение. Полученный размерный диапазон частиц согласуется с возможностями шарового размола и пригоден для получения порошка с размером частиц до ~10–15 мкм.

## Кинетика спекания

Кинетика термомеханической консолидации образцов, полученных ЭИПС с разогревом до температур 1000, 1100, 1150 и 1200 °C при постоянном давлении прессования 57,3 МПа, изучена на основе анализа дилатометрических кривых уплотнения, в том числе построенных для зависимости скорости усадки от времени и зависимости скорости усадки от температуры ЭИПС процесса (рис. 2.3). Важно отметить, что контроль температуры начинали с 573 °C, что обусловлено спецификой работы ИК пирометра.

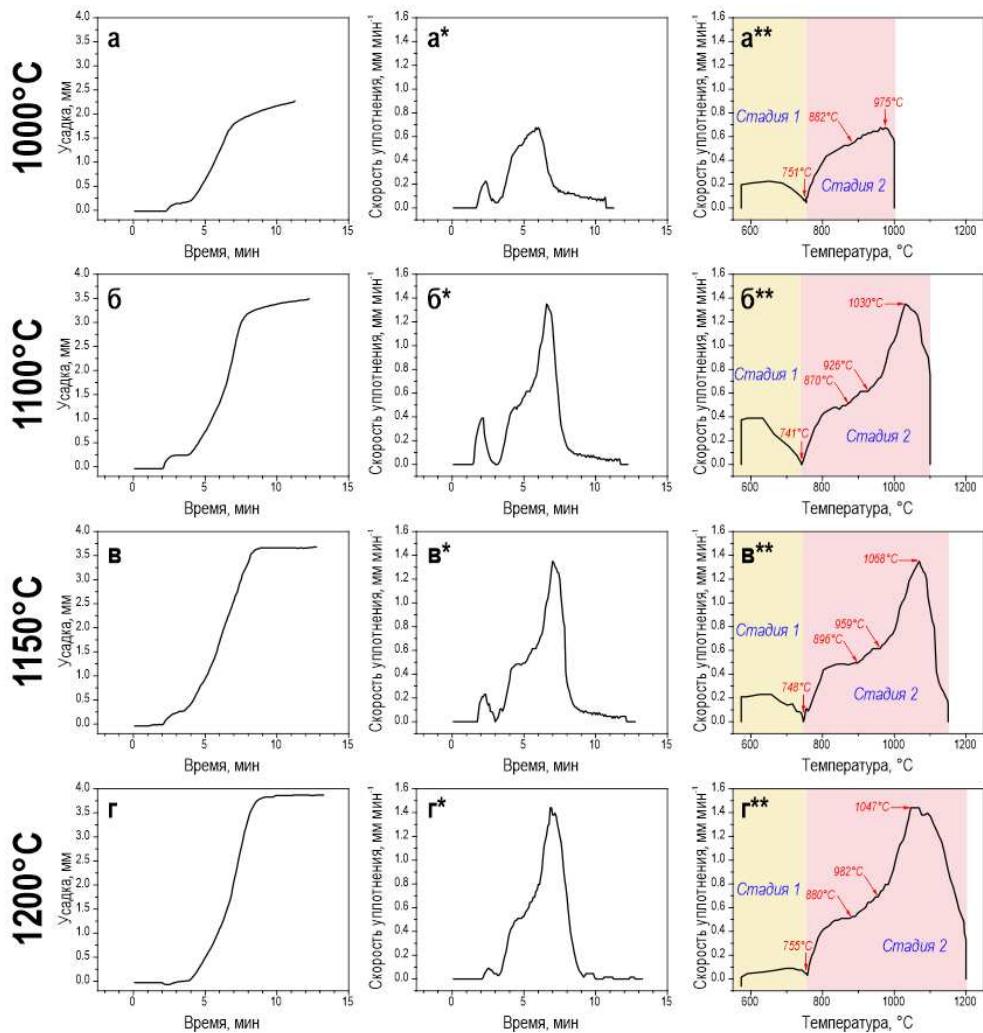


Рис. 2.3. Динамика консолидации механически активированных стартовых композиционных смесей состава Mo<sub>2</sub>C-10масс.%Co: а–г – усадка / время разогрева; а\*–г\* – скорость усадки / время спекания; а\*\*–г\*\* – скорость усадки / температура спекания

Спекание реакционной смеси Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Co протекает в две стадии уплотнения. В области низких температур порошок незначительно уплотняется в результате механического воздействия (постоянное давление прессования), при котором происходит деструкция и перегруппировка частиц. Независимо от скорости спекания начало интенсивного уплотнения и спекания порошка для всех образцов происходит при температуре  $\sim 748 \pm 7$  °C. После чего уплотнение резко интенсифицируется с достижением максимальной скорости уплотнения в температурном диапазоне 975–1068 °C на 6–7-й минуте процесса. Активное уплотнение при разогреве в данной области температур связано с интенсификацией процессов пластического течения и ползучести в спекаемом порошке. Существенный вклад в уплотнение системы вносит кобальт. На кривых зависимости скорости смещения от температуры отчетливо прослеживаются отдельные участки резкого увеличения скорости. В частности, резкое увеличение скорости уплотнения отмечается при достижении температуры выше 930 °C. Последнее указывает на расплавление кобальта и начало процесса его вязкого течения в междузеренном пространстве всего объема континуума частиц консолидируемого компакта.

Температура ЭИПС играет решающую роль в формировании плотного компакта. Исходя из полученных сведений об ЭИПС консолидации, основным механизмом уплотнения в процессе спекания является перегруппировка частиц, а также усиление диффузии и вязкое течение в результате расплавления, которые интенсифицируются в процессе спекания на второй стадии от момента начала плавления. Повышение температуры спекания от 1000 до 1200 °C приводит к заметному увеличению уплотнения образца.

При ЭИПС чрезвычайно сложно оценить реальную температуру спекания образца, поскольку ее обычно измеряют с помощью оптического пирометра, сфокусированного на внешней стенке графитовой пресс-формы. В настоящей работе температура ЭИПС не превышала 1200 °C, что связано с особенностью кобальта расплавляться и становиться чрезмерно мобильным. Требует дополнительного разъяснения причина плавления кобальта в условиях ЭИПС при значительно более низких температурах, чем в условиях конвекционных методов спекания. Из литературы известно [73–82], что в соответствии с моделью теплового распределения в графитовой форме при ЭИПС проектная и локальная температуры отличаются. При пропускании электрического импульсного тока через спекаемое вещество излучение энергии аккумулируется на контактах частиц, вследствие чего актуальные температуры в этой области в локальных микрообъемах достигают значения высоких температур, превышающие проектную температуру. Так, известно, что для Co, возможно, в области его соприкосновения с частицами карбидов переходных металлов (таких,

например, как WC [83, 84]) достигается температура его плавления (1495 °C). Ускоренное уплотнение является следствием комбинации эффектов разогрева электрическим импульсным током, резистивного нагрева вещества, приложения внешнего давления, геометрической перегруппировки компонентов с уменьшением пространства между частицами под воздействием пластической деформации. Механизм процесса ЭИПС известен в двух своих физических интерпретациях. Первый механизм предложен разработчиками технологии и основан на теории искровой генерации плазмы [85]. Второй тип механизма сводится к классическому обоснованию твердофазных процессов при электрическом спекании [86]. Эффективность ЭИПС зависит от типов электропроводности спекаемого материала. В случае проводникового спекания ток протекает через спеченный порошок и проводящую графитовую матрицу. Возникает эффект перколяции; далее в зонах контакта спеченных частиц проводника выделяется энергия в виде тепла Джоуля – Ленца, что приводит к ряду физических явлений в нагретом твердом теле. Явления включают локальное плавление частиц и диффузию, которая усиливает пластическую деформацию в локальных областях, уплотняет и упорядочивает материал, учитывая наличие давления прессования. При перечисленных выше условиях возможно протекание реакционного взаимодействия между веществами, которое в случае спекания Mo<sub>2</sub>C с Co приводит к образованию соединения Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C и изменению параметров решетки Mo<sub>2</sub>C<sub>x</sub>. Согласно физической модели, представленной в работах [83, 84], локальная актуальная температура объединенных частиц может достигать эвтектической температуры сплавления частиц такого тугоплавкого соединения, как WC, в паре с Co. При ЭИПС скорость набора температуры в контакте соприкосновения частиц для различных пар соединений может отличаться. Эти концентрированные тепловые эффекты на поверхности частиц вызывают плавление поверхности и объясняют механизм быстрого уплотнения стартового порошка на второй стадии ЭИПС при сравнительно низкой температуре в сравнении с конвенциональными методами спекания. Повышение температуры частиц интенсифицирует диффузионные процессы.

### **Рентгеноструктурный анализ**

Фазовый состав стартовой реакционной смеси представлен карбидом молибдена (ICSD # 065701) и кобальтом с гексагональной решеткой (ICSD # 076942) (рис. 2.4). В активированном порошке и образцах, полученных ЭИПС, рефлексы фазы кобальта имеют очень низкую интенсивность, что обусловлено образованием твердого раствора за счет одновременно происходящих реакций: 1) Mo<sub>2</sub>C → 2Mo + C; 2) Mo + Mo<sub>2</sub>C + 3Co → Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C; 3) Mo<sub>2</sub>C + xC → Mo<sub>2</sub>(C + x). В процессе ЭИПС Co реагирует с Mo<sub>2</sub>C с образованием фазы Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C (ICSD # 068121).

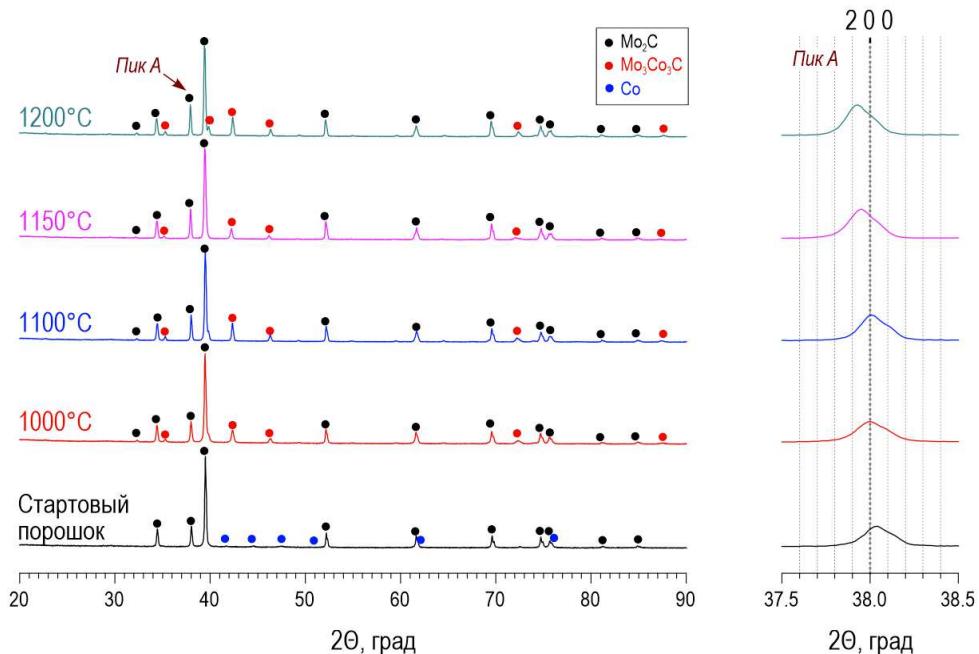


Рис. 2.4. Дифрактограммы механически активированной смеси стартового порошка и её образцов, полученных ЭИПС консолидацией при температурах 1000, 1100, 1150 и 1200 °C

Результаты расчётов параметров кристаллической решетки по методу Ритвельда представлены в табл. 2.1. При условии, что в реакционном взаимодействии при ЭИПС участвует 9 г Mo<sub>2</sub>C и 1 г Co, во время химической реакции



для образования сложного карбida Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C при полном расходовании реакционного кобальта образуется 2,69 г Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C. Исходя из этого в исходной смеси остается 7,28 г Mo<sub>2</sub>C. При сохранении стехиометрии и с учетом механизма реакционного участия кобальта в синтезе образуется композитная керамика с соотношением основных фаз Mo<sub>2</sub>C: Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C в пропорции 7,28 г: 2,69 г; в процентном соотношении это составляет 71%: 29%, что согласуется с данными, полученными при расчете по методу Ритвельда с учетом погрешности самого метода (см. табл. 2.1). Указанной закономерности не прослеживается на данных РФА, представленных на рис. 2.4, поскольку графит под действием высоких температур в условиях ЭИПС входит в решетку Mo<sub>2</sub>C<sub>x</sub>. Последнее обосновывает изменение интенсивности рефлекса и смещение в левую сторону пика на угол 38° 2Θ (рис. 2.4). По мере увеличения температуры ЭИПС пик Mo<sub>2</sub>C на указанном угле смещается влево (увеличение решетки). На рисунке 2.4 представлены графические изображения структур Mo<sub>2</sub>C (с отмеченной плос-

костью 2 0 0) и графическое изображение структуры  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ . Представленная визуализации элементарных ячеек наглядно показывает степень усложнения структуры образца в процессе ЭИПС синтеза. Увеличение температуры спекания при ЭИПС приводит к росту относительной интенсивности рефлекса, относящегося к плоскости 2 0 0 (рис. 2.5а), что обусловливается насыщением решетки  $\text{Mo}_2\text{C}$  углеродом, а доказывается в свою очередь тем, что на данной плоскости присутствуют только атомы углерода, что в том числе согласуется с химической реакцией, приведенной выше [см. формулу (2.2)]. Точно рассчитать заселенность углерода не представляется возможным ввиду его слабой электронной плотности, поэтому дается лишь качественная оценка об увеличении заполнения углеродом решетки.

*Таблица 2.1*

**Изменения параметров решетки компонентов сплава в зависимости от температуры ЭИПС**

Наименование образца	Фазовый состав	Кристаллическая система	Параметры решетки			V	масс. %	Теоретическая плотность
			a	b	c			
Исходный порошок	$\text{Mo}_2\text{C}$	Orthorhombic, Pbcm	4,737	6,024	5,207	148,58	92	9,113
	Co	Hexagonal, P63/mmc	2,507	2,507	4,074	25,60	8	8,825
ЭИПС 1000 °C	$\text{Mo}_2\text{C}$	Orthorhombic, Pbcm	4,737	6,025	5,207	148,61	78	9,112
	$\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$	Cubic, Fd-3m	11,090	11,090	11,090	1364,01	22	9,285
ЭИПС 1100 °C	$\text{Mo}_2\text{C}$	Orthorhombic, Pbcm	4,737	6,024	5,200	148,38	76	9,141
	$\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$	Cubic, Fd-3m	11,085	11,085	11,085	1362,26	24	9,297
ЭИПС 1150 °C	$\text{Mo}_2\text{C}$	Orthorhombic, Pbcm	4,739	6,026	5,201	148,52	76	9,120
	$\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$	Cubic, Fd-3m	11,118	11,118	11,118	1374,48	24	9,214
ЭИПС 1200 °C	$\text{Mo}_2\text{C}$	Orthorhombic, Pbcm	4,739	6,026	5,203	148,58	76	9,114
	$\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$	Cubic, Fd-3m	11,07	11,07	11,07	1356,79	24	9,334

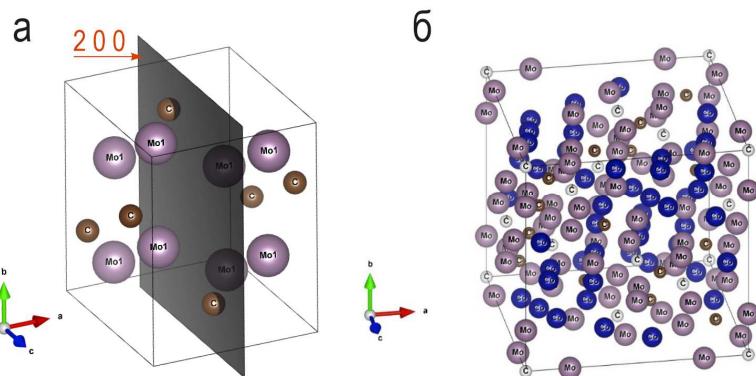


Рис. 2.5. Графическое изображение структур: а –  $\text{Mo}_2\text{C}$  (с отмеченной плоскостью 2 0 0); б –  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$

Описанное выше изменение кристаллической структуры  $\text{Mo}_2\text{C}$  зависит от геометрического и электронного факторов. Введение углерода в решетку раннего переходного металла приводит к увеличению параметра решетки  $a_0$ . Металлическая решетка расширяется и расстояние «металл–металл» увеличивается, что вызывает сжатие  $d$ -зоны (пропорционально) при образовании карбида [87]. Сжатие  $d$ -зоны приводит к большей плотности состояний вблизи уровня Ферми по сравнению с исходным металлом [88]. Поэтому карбиды переходных металлов проявляют каталитические свойства, подобные свойствам благородных металлов в различных реакциях, в том числе и электрохимических.

#### *Анализ РЭМ-изображений*

Как видно на РЭМ-изображениях (рис. 2.6а, а\*), внешнего давления прессования 57,3 МПа в температурном диапазоне до 1000 °С недостаточно для упорядочивания и уплотнения частиц. В таких условиях кобальт не расплывается, следовательно, не обеспечивается мобильность его распределения в объеме образца. Из-за рыхлой структуры со слабыми признаками спекания образец имеет очень низкую твердость (~384 HV) (табл. 2.2). При увеличении температуры спекания до 1100 °С компактность организации частиц в структуре в значительной степени возрастает. Отмечаются крупные поры размером до 10 мкм (рис. 2.6б, б\*). РЭМ-изображение, полученное при увеличении 50 крат, позволяет рассмотреть области соприкосновения частиц (см. рис. 2.6б\*). Видны участки с явными признаками сплавления частиц. При этом в междузеренном пространстве не наблюдается прослойки из кобальтового связующего (см. рис. 2.6б\* – врезка). РЭМ-изображения образца, полученного при температуре 1150 °С (рис. 2.6в\*), демонстрируют хорошее сплавление частиц с образованием укрупненных зерен. В тупиковых областях на границе контактов зерен образуются дефекты с формой, близкой к сфериче-

ской (см. рис. 2.6в\*). При температуре спекания 1200 °С структура получаемого компаунда представляет собой практически целостный монолит. Монолит отличается наличием дефектов в виде макропор (рис. 2.6г), размер которых превышает размер пор в образце, полученном при температуре 1150 °С. Следовательно, повышение температуры спекания до 1200 °С способствует возрастанию пластической деформации и снижает количество пор, но увеличивает их средний размер за счет агрегирования.

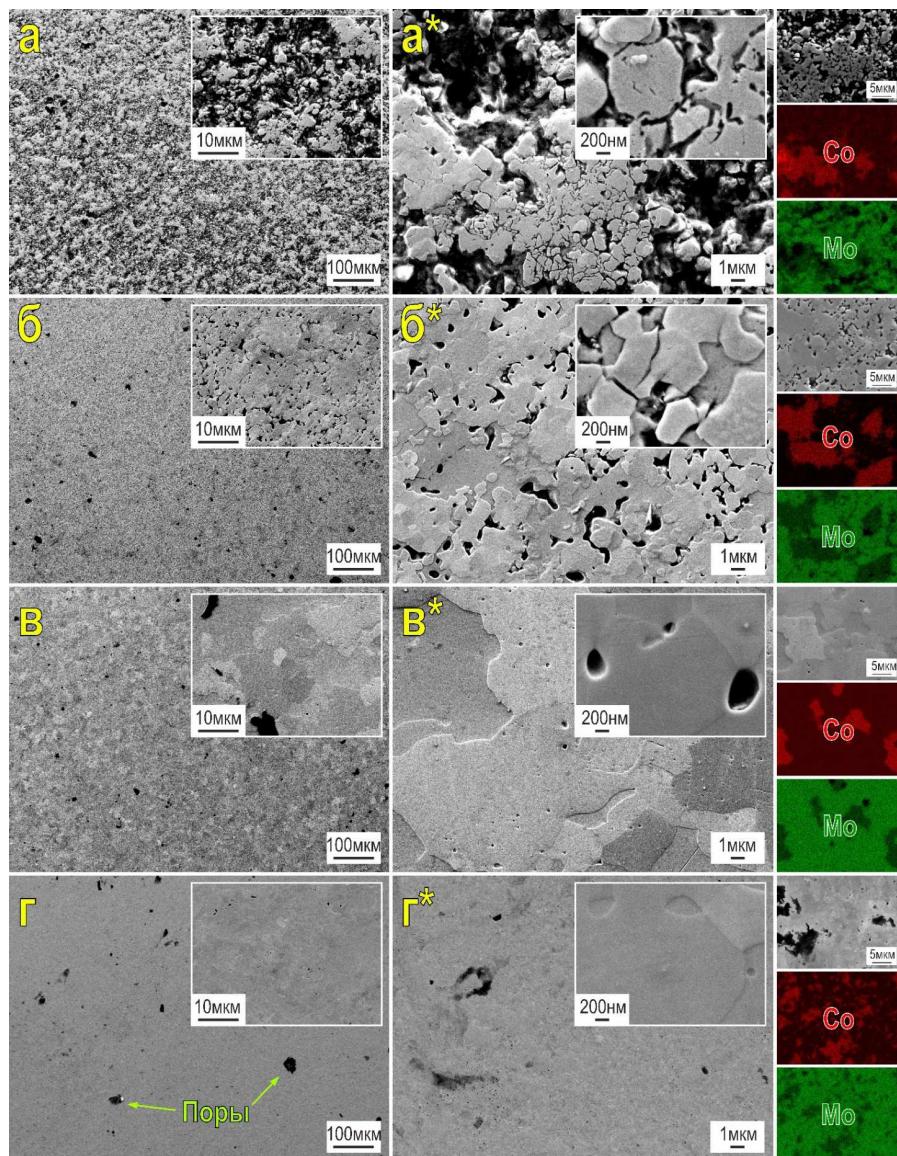


Рис. 2.6. РЭМ-изображения образцов композиции  $\text{Mo}_2\text{C}-10\text{масс. \% Co}$ , полученных ЭИПС при различных температурах из механически активированных порошковых смесей: а, а\* – 1000; б, б\* – 1100; в, в\* – 1150; г, г\* – 1200 °С

Результаты XRF показывают, что процентное содержание Со в локальных областях у образцов, полученных при температуре 1000–1100 °C, превосходит количественное значение введенного кобальта в состав исходной порошковой смеси (табл. 2.2). Это указывает на неоднородность его распределения в объеме керамики и его присутствие в агломерированном состоянии, что подтверждается РЭМ-изображениями, а также данными на ЭДС картах распределения элементов (см. рис. 2.6). По мере увеличения температуры спекания улучшается гомогенность распределения кобальта в образцах, что также наглядно демонстрирует ЭДС карты для образца, полученного при температуре 1200 °C (см. рис. 2.6).

*Таблица 2.2*

**Физико-механические характеристики образцов  
и их элементный состав (XRF)**

Темпера- тура спек- ания, °C	Концентра- ция, масс. %		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, % от теор.	HV30, %	Микротвердость HV (среднее зна- чение)
	Mo	Co				
1000	87,1	12,9	6,777±0,05	74,15±0,5	358±5	383,9
1100	87,8	12,2	8,056±0,05	88,23±0,5	1076±5	1067,9
1150	92,2	7,8	8,965±0,05	98,13±0,5	1475±5	1402,7
1200	92,3	7,7	8,918±0,05	97,67±0,5	1504±5	1525,9

Открытым для обсуждения остаётся вопрос, насколько полно Со участвует в образовании соединения  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ . Анализ дифрактограмм не позволяет установить его присутствие как свободного вещества, поскольку он переходит в твердый раствор и интенсивность образуемых им на кривых пиков несоизмеримо мала в сравнении с интенсивностью фаз основных компонентов. Однако в структуре сплава, как это видно из РЭМ-изображений в междузеренном пространстве, связки не наблюдается. Зерна соприкасаются напрямую. Следовательно, кобальт вполне может быть полностью израсходован на образование соединения  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ .

Известно значительное влияние количественной составляющей Со на активность реакции выделения водорода, что в том числе согласуется с данными количественного анализа методом Ритвельда [46]. Интенсивность дифракционных пиков  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  увеличивается с увеличением концентрации вводимого кобальта до молярного отношения Со/Мо 2/4; это, по мнению авторов [46], свидетельствует о сильном синергетическом эффекте взаимодействия Со и Мо, что подтверждается результатами работ [89, 90]. Из работы [47] также известно, что интенсивность пиков для  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  уменьшается, когда молярное отношение Со/Мо становится

больше, чем 3/4. По всей видимости, это указывает на то, что увеличение доли атомов Со приводит к возможности уменьшения описанного выше сильного синергетического эффекта. Таким образом, открытым остается вопрос практического поиска оптимальной концентрации вводимого кобальта в состав к порошковому карбиду молибдена.

Немаловажен еще один аспект исследования материалов заявленного назначения. Контакт поверхности керамики с кислородом воздуха может приводить к частичному окислению поверхности с образованием оксидов молибдена  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , на что косвенно указывают результаты, полученные на спектрах XPS (для  $\text{MoO}_2$  – 229,1 и 232,3 эВ, для  $\text{MoO}_3$  – 233,1 и 236,3 эВ) [46]. В настоящей работе исследовались тщательно отполированные поверхности продольного среза образца. Исходя из того, что ЭИПС относится к методам спекания, эксплуатирующими вакуум, совершенно очевидно было ожидать отсутствия фаз оксидов молибдена во внутреннем объеме материала (как минимум на уровне результатов РФА). Последнее следует считать неоспоримым преимуществом ЭИПС перед конвенционными методами.

### *Физико-механические свойства*

С увеличением температуры спекания плотность консолидированных компактов возрастает и достигает значения  $97,67 \pm 0,5\%$  от теоретического ( $\rho_{\text{теор}} = 9,13 \text{ г/см}^3$ ). Обращает на себя внимание плотность образца, полученного ЭИПС при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , которая остается в пределах погрешности измерения прибора при сопоставлении значения плотности с образцом, полученным при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , но на  $\sim 0,05$  все же ниже. Это может объясняться наличием сравнительно крупных пор в образце, синтезированном при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

Данные HV30 указывают на возрастание твердости материала по мере роста температуры его спекания, что согласовывается с данными РЭМ (см. рис. 2.6). Микроструктурная неоднородность синтезированных образцов оценена по критерию дисперсии значений микротвердости их поверхности и представлена на диаграмме размаха, построенной по результатам микроиндиентирования по 10 точкам с шагом 200 мкм (рис. 2.7а). Установлено, что дисперсия значений микротвердости образцов незначительно снижается по мере увеличения температуры спекания, при этом наименьшее локальное скопление областей с ухудшенными механическими характеристиками отмечается у образца, синтезированного при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , что следует из узкого диапазона интерквартильного размаха (25–27 %), формирующегося из массива полученных по нему значений HV. Интенсивность кинетики спекания в температурном диапазоне  $1150$ – $1200^\circ\text{C}$  обеспечивает кумулятивный эффект поглощения мелких зерен крупными и способствует накоплению в объеме материала

концентраторов внутренних напряжений. В связи с этим на РЭМ-изображениях поверхности образца, полученного при температуре 1200 °C, прослеживается повышение склонности керамики Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C к трещинообразованию (рис. 2.7б).

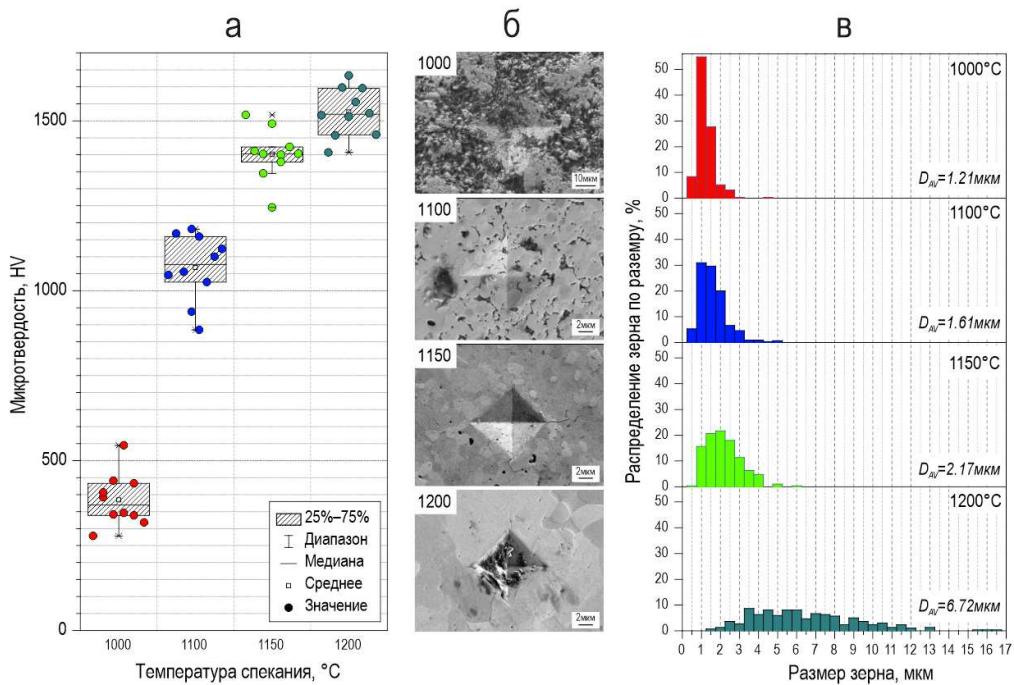


Рис. 2.7. Корреляционная зависимость характеристик микротвердости от размера зерна, установленных для образцов, полученных ЭИПС-консолидацией при различных температурах спекания (1000, 1100, 1150 и 1200 °C) для смеси состава Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Co: а – дисперсия значений микротвердости по Виккерсу (диаграмма размаха); б – микрофотографии отпечатков индентора микротвердометра при нагрузке HV0.5 на поверхности исследуемых образцов; в – распределение зерен спеченных образцов по размеру

Анализ морфологии керамики Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C показывает, что с увеличением температуры спекания от 1000 до 1150 °C средний размер зерен увеличивается с 1,21 до 2,17 мкм за счет вклада более значительной фракции зерен с размером >3 мкм. Однако максимальный размер зерна в образованном керамическом соединении не превышает ~6 мкм (рис. 2.7в). Сообщение образцу температуры спекания 1200 °C приводит к значительному уширению гистограммы распределения зерен по размерам (максимальный размер зерна достигает ~17 мкм) и существенному изменению среднего размера зерна до значения 6,72 мкм, что связано с неконтролируемым ростом зерна при высокой температуре. Ранее, в работе [91], было показано, что рост размера зерна незначителен для случая кон-

солидации порошковой композиции WC–10масс.%Со, поскольку количество и разветвленность сетей Со-связывающих каналов в объеме частиц WC могут эффективно лимитировать рост зерен WC. Полученный результат связан с тем, что термически активированные процессы массопереноса направлены на снижение энергии системы за счет уменьшения междузеренных границ [80]. В результате дополнительного разделения частиц за счет увеличения текучести фазы Со позволяет избежать неконтролируемого роста зерен WC даже при относительно высоких температурах ЭИПС. Однако для случая спекания композиции Mo<sub>2</sub>C–10масс.%Со, в результате которого образуется смесь фаз Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C, основной вклад в рост размера зерна вносит повышение реакционной способности Со. Таким образом, рост зерен в образце не лимитируется, что приводит к увеличению D<sub>AV</sub> почти в 4 раза.

### Электрохимические исследования

На рисунке 2.8а представлены циклические вольтамперограммы образцов с различными скоростями сканирования. На рисунке 2.8б плотность тока при напряжении 0,15 В показана в зависимости от скорости сканирования; значение CdI, равное 41,4 мФ см<sup>-2</sup>, получено для образца, синтезированного при оптимальных режимах спекания 1200 °C, – Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C. Эти значения указывают на большую электрохимически активную поверхность и многочисленные каталитические активные центры на Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C, которые частично объясняют высокую скорость реакции выделения водорода электродных материалов. Возможно, добавление Со в Mo<sub>2</sub>C вносит большой вклад в увеличение скорости реакции выделения водорода (HER).

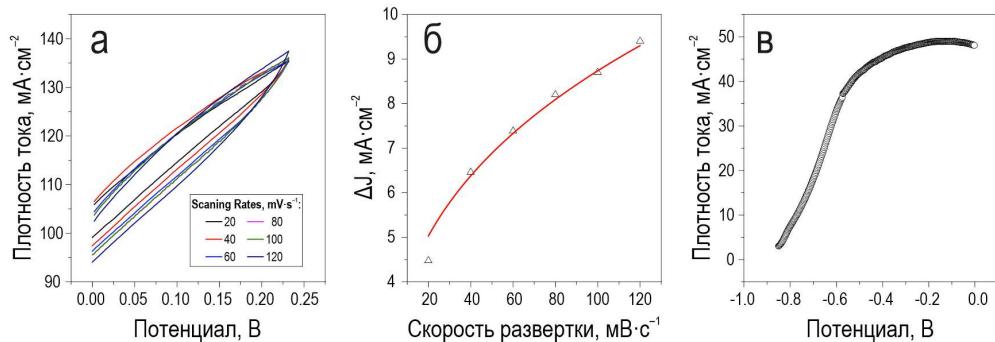


Рис. 2.8. Электрохимические характеристики материала: а – циклические вольтамперограммы образцов с различными скоростями сканирования (от 20 до 120  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); б – емкость двойного слоя (CdI) электрода при напряжении 0,15 В; в – поляризационная кривая образца Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C в 1 моль·л<sup>-1</sup> KOH

На рисунке 2.8в показана поляризационная зависимость  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  в  $\text{H}_2$  – насыщенной щелочной среде. Мы предполагаем, что высокая каталитическая активность  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ , вероятно, взаимосвязана с равномерным ростом активных фаз  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ , уникальной иерархической гетероструктурой в объеме керамического материала, что увеличивает количество активных центров, а соответствующее молярное соотношение  $\text{Co/Mo}$  ( $\text{Co/Mo} = 2/4$ ) приводит к относительно умеренной прочности связей  $\text{M}-\text{H}$ , которые благоприятствуют реакции выделения водорода. Эти результаты также указывают на значительное влияние количества Со на активность HER. Крутизна поляризационной кривой, представленной на рис. 2.8в, показывает, что поверхность электрода имеет отрицательный заряд. Зарядка поверхности приводит к образованию активных центров, инициирующих электронные переходы. На количество активных центров также влияет микроструктура материала и его кристалличность. Под действием направленного тока достигается энергия активации химической реакции, что приводит к возникновению реакции выделения водорода.

Образцы гетерогенной керамики  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ , полученной методом ЭИПС для электрокатализа HER, обладают несколькими перспективными свойствами: гомогенность материала, высокая плотность и твердость, хорошая проводимость. Использование метода ЭИПС позволяет сократить время изготовления керамики и улучшить функциональные свойства получаемого материала, поэтому в дальнейших работах необходимо уделить внимание изучению возможности промышленного производства данного вида материалов.

### **Заключение**

В результате исследования получен материал на основе композитной керамики состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ .

Установлено, что механическая активация приводит к эффективной деагломерации частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  и Со, тем самым сужая диапазон размера частиц в порошковой смеси, но не способствует измельчению частиц через их разрушение. Механическая активация смесей проведена с целью повышения гранулометрической однородности порошков. Использованный в работе подход позволяет избавлять порошковую смесь от мягких агломератов, но не сопровождает процесс диспергирования частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  ввиду низкой интенсивности воздействия при малой длительности активации. Сохраняемая форма частиц с оплавленными краями является наиболее удобной для получения прессовки с высокой плотностью. Таким образом, диспергирование при активации лимитировано размером минимальных частиц порошка. Сам способ подготовки стартовых смесей следует отнести к распространенному и универсальному, что избавляет от

необходимости модернизации производств. Простота реализации в производственных условиях дополняется беспроблемностью масштабирования метода по объему выхода порошка.

ЭИПС порошковой смеси состоит из двух стадий уплотнения с началом активного уплотнения при  $\sim 748 \pm 7$  °C. Спекание смеси Mo<sub>2</sub>C–Co сопровождается реакционным взаимодействием компонентов с образованием смеси фаз Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C. Спекание оказывает влияние на количество углерода, входящего в состав Mo<sub>2</sub>C. Это приводит к образованию нестехиометрического соединения Mo<sub>2</sub>C<sub>x</sub>, что подтверждается РФА. Спекание в температурном интервале 1150 и 1200 °C приводит к образованию структур, близких к монолиту, которые содержат в себе дефекты, образованные за счет собирательной консолидации пор в объеме материала, что охрупчивает синтезированную керамику. При этом керамика в объеме гомогенна по распределению Mo и Co. Высокая плотность и твердость по Виккерсу у керамики достигают значений 98,13±0,5 % от теоретического и ~1526 HV соответственно.

Предложенный оригинальный метод синтеза керамики смешанного фазового состава Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C обладает перспективой для применения в качестве материала для изготовления и/или модификации активных компонентов гетероструктурированных электродов, используемых для выделения водорода. Следовательно, наше исследование обеспечивает экономичный электрокатализатор HER с высокой активностью и стабильностью и предлагает уникальную методологию разработки композиционных материалов на основе Mo<sub>2</sub>C для широкого спектра применений.

Использование технологии ЭИПС дает возможность получить керамические композиты с исключительно высокими механическими свойствами (микротвердость ~1526 HV), высокой относительной плотностью (98,13±0,5 %) и однородной мелкозернистой структурой с заданным фазовым составом, что является перспективным для применения полученных материалов Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C в качестве электрокатализаторов HER.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Turner, J.A. Sustainable Hydrogen Production / J.A. Turner // Science. – 2004. – Т. 305, № 5686. – С. 972–974.
2. Lewis, N.S. Toward Cost-Effective Solar Energy Use / N.S. Lewis // Science. – 2007. – Т. 315, № 5813. – С. 798–801.
3. Kibsgaard, J. Molybdenum Phosphosulfide: An Active, Acid-Stable, Earth-Abundant Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction / J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Т. 53, № 52. – С. 14433–14437.
4. Merki, D. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts / D. Merki, X. Hu // Energy & Environmental Science. – 2011. – Т. 4, № 10. – С. 3878.

5. Hierarchical  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C Nanotubes Organized by Ultrathin Nanosheets as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production / F. Ma, H. Bin Wu, B.Y. Xia [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – T. 54, № 51. – C. 15395–15399.
6. Xiao, P.A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / P. Xiao, W. Chen, X. Wang // Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5, № 24. – C. 1500985.
7. A 3D hybrid of layered MoS<sub>2</sub> / nitrogen-doped graphene nanosheet aerogels: an effective catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells / Y. Hou, B. Zhang, Z. Wen [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – T. 2, № 34. – C. 13795–13800.
8. Engineering the surface structure of MoS<sub>2</sub> to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis / J. Kibsgaard, Z. Chen, B.N. Reinecke, T.F. Jaramillo // Nature Materials. – 2012. – T. 11, № 11. – C. 963–969.
9. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS<sub>2</sub> surface via single-atom metal doping / J. Deng, H. Li, J. Xiao [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2015. – T. 8, № 5. – C. 1594–1601.
10. MoS<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Heteronano-rods as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting / Y. Yang, K. Zhang, H. Lin [et al.] // ACS Catalysis. – 2017. – T. 7, № 4. – C. 2357–2366.
11. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction / E.J. Popczun, J.R. McKone, C.G. Read [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135, № 25. – C. 9267–9270.
12. Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion / Y. Zhong, X. Xia, F. Shi [et al.] // Advanced Science. – 2016. – T. 3, № 5. – C. 1500286.
13. 3D Porous Hierarchical Nickel-Molybdenum Nitrides Synthesized by RF Plasma as Highly Active and Stable Hydrogen-Evolution-Reaction Electrocatalysts / Y. Zhang, B. Ouyang, J. Xu [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2016. – T. 6, № 11. – C. 1600221.
14. Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction / B. Cao, G.M. Veith, J.C. Neufeld [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135, № 51. – C. 19186–19192.
15. Molybdenum phosphide: a new highly efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction / X. Chen, D. Wang, Z. Wang [et al.] // Chem. Commun. – 2014. – T. 50, № 79. – C. 11683–11685.
16. Highly Active and Stable Catalysts of Phytic Acid-Derivative Transition Metal Phosphides for Full Water Splitting / G. Zhang, G. Wang, Y. Liu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138, № 44. – C. 14686–14693.
17. Ultrathin Graphitic Carbon Coated Molybdenum Phosphide as Noble-Metal-Free Electrocatalyst for Hydrogen Evolution / Y.-Q. Wang, X.-L. Sui, L. Zhao [et al.] // ChemistrySelect. – 2019. – T. 4, № 3. – C. 846–852.
18. Anchoring Ni<sub>2</sub>P Sheets on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocone Arrays as Optimized Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting / L. Wang, C. Gu, X. Ge [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2017. – T. 4, № 20. – C. 1700481.

19. Tang, C. Influence of Carbon on Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction / C. Tang, Z. Wu, D. Wang // ChemCatChem. – 2016. – T. 8, № 11. – C. 1961–1967.
20. Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production / W.-F. Chen, C.-H. Wang, K. Sasaki [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2013. – T. 6, № 3. – C. 943.
21. A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction / L. Liao, S. Wang, J. Xiao J. [et al.] // Energy Environ. Sci. – 2014. – T. 7, № 1. – C. 387–392.
22. A one-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo<sub>2</sub>C dual catalyst for efficient water splitting / Z.-Y. Yu, Y. Duan, M.-R. Gao [et al.] // Chemical Science. – 2017. – T. 8, № 2. – C. 968–973.
23. Sherif El-Eskandarany, M. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials / M. Sherif El-Eskandarany. – New York: Noyes Publications, 2001. – 242 c.
24. The effects of sulfur and oxygen on the catalytic activity of molybdenum carbide during dry methane reforming / M.L. Pritchard, R.L. McCauley, B.N. Gallaher, W.J. Thomson // Applied Catalysis A: General. – 2004. – T. 275, № 1-2. – C. 213–220.
25. Comparative kinetic study of the hydrodenitrogenation of indole over activated carbon black composites (CBC) supported molybdenum carbides / C. Sayag, M. Benkhaled, S. Suppan [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2004. – T. 275, № 1-2. – C. 15–24.
26. Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst / M.-L. Frauwallner, F. López-Linares, J. Lara-Romero [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2011. – T. 394, № 1-2. – C. 62–70.
27. Espinoza-Monjardín Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Hydrogenation of Cyclohexene with Molybdenum Carbide / Espinoza-Monjardín, J. Cruz-Reyes, M. Valle-Granados [et al.] // Catalysis Letters. – 2008. – T. 120, № 1-2. – C. 137–142.
28. Puello-Polo, E. Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides / E. Puello-Polo, J.L. Brito // Catalysis Today. – 2010. – T. 149, № 3-4. – C. 316–320.
29. Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole / A. Szymańska-Kolasa, M. Lewandowski, C. Sayag // Catalysis Today. – 2007. – T. 119, № 1-4. – C. 35–38.
30. Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils / J. Han, J. Duan, P. Chen [et al.] // Green Chemistry. – 2011. – T. 13, № 9. – C. 2561.
31. Low temperature low pressure benzene hydrogenation on Y zeolite-supported carbided molybdenum / Â.S. Rocha, V.L.T. da Silva, A.A. Leitão [et al.] // Catalysis Today. – 2004. – T. 98, № 1-2. – C. 281–288.
32. Tominaga, H. Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide / H. Tominaga, M. Nagai // Applied Catalysis A: General. – 2007. – T. 328, № 1. – C. 35–42.
33. Vo, D.-V.N. Fischer-Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst / D.-V.N. Vo, A.A. Adesina // Applied Catalysis A: General. – 2011. – T. 399, № 1-2. – C. 221–232.

34. Barthos, R. Aromatization of heptane on MoC-containing catalysts / R. Barthos, F. Solymosi // Journal of Catalysis. – 2005. – T. 235, № 1. – C. 60–68.
35. Characterization of  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{WO}_2$  composite catalysts for bifunctional isomerization: A new pulse method to quantify acid sites / A.-F. Lamic, C.-H. Shin, G. Djéga-Mariadassou, C. Potvin // Applied Catalysis A: General. – 2006. – T. 302, № 1. – C. 5–13.
36. Shape-controllable synthesis of  $\text{Mo}_2\text{C}$  nanostructures as hydrogen evolution reaction electrocatalysts with high activity / C. Ge, P. Jiang, W. Cui [et al.] // Electrochimica Acta. – 2014. – T. 134. – C. 182–186.
37. Weigert, E.C. Multifunctional composites containing molybdenum carbides as potential electrocatalysts / E.C. Weigert, J. South, S.A. Rykov, J.G. Chen // Catalysis Today. – 2005. – T. 99, № 3-4. – C. 285–290.
38. On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions / R. Guil-López, E. Nieto, J.A. Botas, J.L.G. Fierro // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 190. – C. 285–295.
39.  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for NO direct decomposition / J. Wang, S. Ji, J. Yang [et al.] // Catalysis Communications. – 2005. – T. 6, № 6. – C. 389–393.
40. Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons / L. Delannoy, J.-M. Giraudon, P. Granger [et al.] // Catalysis Today. – 2000. – T. 59, № 3-4. – C. 231–240.
41. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review / Y. Ma, G. Guan, X. Hao [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – T. 75. – C. 1101–1129.
42. Ardakani, S.J. Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported  $\text{Mo}_2\text{C}$  catalysts / S.J. Ardakani, X. Liu, K.J. Smith // Applied Catalysis A: General. – 2007. – T. 324. – C. 9–19.
43. Controllable Synthesis of Ordered Mesoporous  $\text{Mo}_2\text{C}$ @Graphitic Carbon Core–Shell Nanowire Arrays for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution / J. Zhu, Y. Yao, Z. Chen [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – T. 10, № 22. – C. 18761–18770.
44. Nano-porous  $\text{Mo}_2\text{C}$  in-situ grafted on macroporous carbon electrode as an efficient 3D hydrogen evolution cathode / L. Zou, Y. Qiao, S. Gu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – T. 712. – C. 103–110.
45. N-Doped Porous Molybdenum Carbide Nanobelts as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction / S. Jing, L. Zhang, L. Luo [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 224. – C. 533–540.
46. Hierarchical Heterostructured  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$  Bouquet-like Nanowire Arrays: An Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction / Y.-Q. Wang, Y. Xie, L. Zhao // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – T. 7, № 7. – C. 7294–7303.
47. Effect of elemental molar ratio on the synthesis of higher alcohols over Co-promoted alkali-modified  $\text{Mo}_2\text{C}$  catalysts supported on CNTs / R.M. Kiai, T. Nematian, A. Tavasoli, A. Karimi // Journal of Energy Chemistry. – 2015. – T. 24, № 3. – C. 278–284.
48. Reactive Spark Plasma Synthesis of Porous Bioceramic Wollastonite / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – T. 65, № 2. – C. 263–270.

49. Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders / O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev, E.K. Papynov [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – T. 102. – C. 105725.
50. Rapid spark plasma sintering to produce dense UHTCs reinforced with undamaged carbon fibres / L. Zoli, A. Vinci, L. Silvestroni [et al.] // Materials & Design. – 2017. – T. 130. – C. 1–7.
51. Ultra-low temperature synthesis of  $A_4SiC_4$  powder using spark plasma sintering / S.-H. Lee, H.-C. Oh, B.-H. An, H.-D. Kim // Scripta Materialia. – 2013. – T. 69, № 2. – C. 135–138.
52. Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg–Cu–Gd metallic glasses / B. Zheng, D. Ashford, Y. Zhou [et al.] // Acta Materialia. – 2013. – T. 61, № 12. – C. 4414–4428.
53. Synthesis of High-Density Pellets of Uranium Dioxide by Spark Plasma Sintering in Dies of Different Types / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.Y. Mironenko [et al.] // Radiochemistry. – 2018. – T. 60, № 4. – C. 362–370.
54. Sol-gel (template) synthesis of osteoplastic  $CaSiO_3/HAp$  powder biocomposite: “In vitro” and “in vivo” biocompatibility assessment / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.I. Apanasevich [et al.] // Powder Technology. – 2020. – T. 367. – C. 762–773.
55. Spark Plasma Sintering of Special-Purpose Functional Ceramics Based on  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_3O_4/\alpha-Fe_2O_3$  / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, M.A. Medkov [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – T. 44, № 6. – C. 632–640.
56. Synthesis of amorphous  $KAlSi_3O_8$  for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / S.B. Yarusova, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // Ceramics International. – 2022. – T. 48, № 3. – C. 3808–3817.
57. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, A.S. Portnyagin [et al.] // Ceramics International. – 2015. – T. 41, № 1. – C. 1171–1176.
58. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / E.K. Papynov, A.S. Portnyagin, E.B. Modin [et al.] // Materials Characterization. – 2018. – T. 145. – C. 294–302.
59. Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis of SiC and SiC–HfB<sub>2</sub> Ceramics Based on Natural Renewable Raw Materials / N.P. Shapkin, E.K. Papynov, O.O. Shichalin [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – T. 66, № 5. – C. 629–637.
60. Spark plasma sintering-reactive synthesis of  $SrWO_4$  ceramic matrices for 90Sr immobilization / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev // Vacuum. – 2020. – T. 180. – C. 109628.
61. Synthesis of Perovskite-Like  $SrTiO_3$  Ceramics for Radioactive Strontium Immobilization by Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis / E.K. Papynov, A.A. Belov, O.O. Shichalin [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – T. 66, № 5. – C. 645–653.

62. Synthesis of Mineral-Like SrWO<sub>4</sub> Ceramics with the Scheelite Structure and a Radioisotope Product Based on It / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – T. 66, № 9. – C. 1434–1446.
63. Impact of a Supersonic Dissociated Air Flow on the Surface of HfB<sub>2</sub>–30 vol % SiC UHTC Produced by the Sol–Gel Method / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.N. Gordeev [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 63, № 11. – C. 1484–1493.
64. Study of the Thermal Behavior of Wedge-Shaped Samples of HfB<sub>2</sub>–45 vol % SiC Ultra-High-Temperature Composite in a High-Enthalpy Air Flow / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.N. Gordeev [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 63, № 4. – C. 421–432.
65. Zhou, P. Comparison between ultrafine-grained WC – Co and WC – HEA-cemented carbides / P. Zhou, D. Xiao, T. Yuan // Powder Metallurgy. – 2016.
66. Sainz, M.A. Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering / M.A. Sainz, S. Serena, A. Cabalero // Ceramics International. – 2023. – T. 49, № 12. – C. 19569–19577.
67. Ceramics/metals joining under the influence of electric field: A review / J. Xia, T. Ding, W. Ren [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – T. 43, № 12. – C. 5061–5077.
68. Ratzker, B. Exploring the capabilities of high-pressure spark plasma sintering (HPSPS): A review of materials processing and properties / B. Ratzker, M. Sokol // Materials & Design. – 2023. – T. 233. – C. 112238.
69. Momma, K. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis / K. Momma, F. Izumi // Journal of Applied Crystallography. – 2008. – T. 41, № 3. – C. 653–658.
70. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ce:YAG and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ce:(Y,Gd)AG composite ceramics for high brightness lighting: Effect of microstructure / D.Y. Kosyanov, X. Liu, A.A. Vornovskikh [et al.] // Materials Characterization. – 2021. – T. 172. – C. 110883.
71. Mendelson, M.I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics / M.I. Mendelson // Journal of the American Ceramic Society. – 1969. – T. 52, № 8. – C. 443–446.
72. Rahaman, M.N. Ceramic Processing and Sintering / M.N. Rahaman. – CRC Press, 2017. – C. 1–875.
73. Manière, C. Simultaneous spark plasma sintering of multiple complex shapes / C. Manière, E. Torresani, E.A. Olevsky // Materials. – 2019. – T. 12, № 2. – C. 1–14.
74. Manière, C. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering / C. Manière, G. Lee, E.A. Olevsky // Scientific Reports. – 2017. – T. 7, № 1. – C. 1–8.
75. Densification mechanism and mechanical properties of tungsten powder consolidated by spark plasma sintering / G. Lee, J. McKittrick, E. Ivanov, E.A. Olevsky // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – T. 61. – C. 22–29.
76. The spatial distribution of temperature and oxygen deficiency in spark-plasma sintered superconducting Bi-based materials / E. Govea-Alcaide, J.E. Pérez-Fernández, I.F. Machado, R.F. Jardim // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – T. 455. – C. 35–38.

77. Numerical simulation of heat transfer during spark plasma sintering of zirconium diboride / M. Sakkaki, F. Sadegh Moghanlou, M. Vajdi [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Т. 46, № 4. – С. 4998–5007.
78. Song, X. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering / X. Song, X. Liu, J. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Т. 89, № 2. – С. 494–500.
79. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering / G. Lee, E.A. Olevsky, C. Manière [et al.] // Acta Materialia. – 2018. – Т. 144. – С. 524–533.
80. Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions / G. Antou, G. Mathieu, G. Trolliard, A. Maître // Journal of Materials Research. – 2009. – Т. 24, № 2. – С. 404–412.
81. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z.Y. Hu, Z.Y. Zhang, X.W. Cheng [et al.] // Materials and Design. – 2020. – Т. 191. – С. 108662.
82. Garay, J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials / J.E. Garay // Annual Review of Materials Research. – 2010. – Т. 40, № 1. – С. 445–468.
83. Liu, X. Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering / X. Liu, X. Song, J. Zhang, S. Zhao // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Т. 488, № 1-2. – С. 1–7.
84. Liu, X. Spark plasma sintering densification mechanism for cemented carbides with different WC particle sizes / X. Liu, X. Song, S. Zhao, J. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Т. 93, № 10. – С. 3153–3158.
85. Tokita, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications / M. Tokita // Elsevier. – 2013. – Вып. 2. – С. 1149–1177.
86. Olevsky, E.A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / E.A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen // Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102, № 11. – С. 114913.
87. Choi, J.-S. Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides / J.-S. Choi, G. Bugli, G. Djéga-Mariadassou // Journal of Catalysis. – 2000. – Т. 193, № 2. – С. 238–247.
88. Ham, D. Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells / D. Ham D., J. Lee // Energies. – 2009. – Т. 2, № 4. – С. 873–899.
89. Liang, C. Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized by carbothermal hydrogen reduction / C. Liang, W. Ma, Z. Feng, C. Li // Carbon. – 2003. – Т. 41, № 9. – С. 1833–1839.
90. Synthesis of higher alcohols from syngas over K/Co/ $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts / M. Xiang, D. Li, W. Li [et al.] // Catalysis Communications. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 503–507.
91. Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes / A.A. Buravleva, A.N. Fedorets, A.A. Vornovskikh [et al.] // Materials. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 1091.

# **Глава 3. ТУГОПЛАВКИЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ ТВЕРДЫЙ СПЛАВ WC-4TiC-3TaC-12Co, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭИПС МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ: МИКРОСТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

---

---

**И.Ю. Буравлев, О.О. Шичалин, А.А. Белов, А.А. Буравлева,  
А.Н. Сахневич, Н.П. Иванов, А.Н. Драньков, Е.К. Папынов**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**С.В. Чуклинов**

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Москва, Россия*

**Аннотация.** В работе изучены структурные особенности и физико-механические свойства композитного тугоплавкого твердого сплава системы WC-4TiC-3TaC-12Co, полученного методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) из предварительно механически активированной порошковой смеси. Показано, что предварительная механическая активация в планетарной мельнице способствовала измельчению агломератов и формированию мономодального распределения частиц по размерам с преобладанием субмикронной фракции, что интенсифицирует процессы уплотнения при последующей консолидации методом ЭИПС. Кинетический анализ процесса ЭИПС показал двухстадийный характер спекания с интенсивным уплотнением при температуре выше 790 °C за счет перегруппировки частиц WC, TiC, TaC и плавления кобальтового связующего. Установлено, что метод ЭИПС не приводит к образованию нежелательных вторичных фаз во всем диапазоне температур спекания. Оптимальной для достижения наилучшей структурной однородности, плотности и механических характеристик является температура спекания 1200 °C, при которой обеспечивается оптимальное распределение карбидных фаз и кобальтового связующего. Микроструктура образца, полученного при температуре 1200 °C, представляет собой тугоплавкий скелет из зерен WC с равномерно распределенными в объеме частицами карбидов TiC и TaC. При повышенной температуре спекания карбид тантала TaC демонстрирует склонность к более диффузному распределению. Улучшение текучести расплавленного кобальта

*тового связующего и его мобильного перераспределения способствует повышению компактности структуры и снижению пористости материала. Образцы, спеченные при температуре 1200 °C, обладают высокими физико-механическими характеристиками: относительная плотность – 99,99 %, твердость – HV30 1623,2, прочность при изгибе – 1125,1 МПа, вязкость разрушения – 10,5 МН · м<sup>1/2</sup>. Разработанный метод ЭИПС с предварительной механической активацией позволяет получать высокопрочные тугоплавкие твердые сплавы системы WC-4TiC-3TaC-12Co с улучшенными эксплуатационными характеристиками для применения в качестве инструментальных и функциональных материалов.*

**Ключевые слова:** твердые сплавы, карбид вольфрама (WC), карбид титана (TiC), карбид tantalа (TaC), кобальтовое связующее, электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС), механическая активация.

## **Введение**

Твердые материалы всегда были, остаются и будут еще долгое время востребованы промышленностью, неизменно вызывая к себе повышенный интерес [1]. Несмотря на то, что ближайшее будущее, вероятно, выдвинет на первый план материалы нового поколения, созданные на основе, например, высокоэнтропийных систем (высокоэнтропийные сплавы и керамики) [2, 3], твердые сплавы по-прежнему сохраняют свою актуальность [4–7]. Современная наука продолжает активно исследовать различные комбинации карбидных компонентов, варьируя их стехиометрический состав и рецептуры, поскольку эту работу нельзя считать законченной [8–10]. Более того, изобилие различных методов консолидации порошков карбидов все еще оставляет широкое пространство для разработки новых перспективных подходов к их синтезу, что открывает дополнительные возможности для улучшения свойств и расширения области применения этих материалов [11, 12].

За последние десять лет (2014–2024) в реферативной базе научных публикаций Scopus было зарегистрировано 670 источников, включающих оригинальные научные статьи, обзорные статьи и главы книг, связанные с темой «твердый сплав» (дата обращения: 15.02.2024). Большая часть этих публикаций относится к областям материаловедения и инженерии. Из всех источников наибольшее количество публикаций (61) отмечается в издании «Russian Engineering Research». Чаще всего авторы публикаций связаны с Российской академией наук. Из имеющихся данных 358 источников связаны с российскими исследовательскими коллективами, а 132 – с китайскими коллективами. Заметно отсутствие четкого тренда на увеличение количества публикаций в год. Их годовое число не превышает 90; это, вероятнее всего, связано с тем, что основные особенности твердых сплавов уже изучены и исследователи сфокусировались на углублен-

ном анализе и оптимизации существующих материалов и методов. Эти данные предоставляют обширную информацию о различных типах соединений, методах их синтеза и областях применения. В целом эти данные представляют сложную систему, однако отдельные направления все же поддаются систематизации.

На основе проведенного обзора научной литературы нами выявлено отсутствие информации о синтезе композитного тугоплавкого твердого сплава на основе карбидов вольфрама (WC), титана (TiC) и tantalа (TaC) со связующей фазой из кобальта (Co), полученного методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). В составе такого сплава карбиды WC, TiC и TaC формируют твердую, износостойкую и тугоплавкую основу, обеспечивая высокие эксплуатационные характеристики материала. Карбид вольфрама является преобладающей твердой фазой, обеспечивающей максимальную твердость, износостойкость и прочность сплава. Карбид титана TiC выступает как дополнительная твердая фаза, повышающая прочность, износостойкость и термическую стабильность, способствует повышению плотности и снижению пористости. Карбид tantalа TaC также относится к твердым фазам, обеспечивая материалу рост твердости, тугоплавкости и коррозионной стойкости и улучшая термическую стабильность и плотность. Связующая металлическая фаза из кобальта придает сплаву необходимую пластичность, вязкость разрушения и формуемость, снижая хрупкость и повышая прочность на изгиб и термостойкость. Кобальт выполняет роль цементирующего агента, связывая отдельные твердые карбидные частицы в единую композитную структуру.

В настоящей работе с целью получения сбалансированных свойств твердого сплава, сочетающего высокие показатели твердости, прочности и износостойкости с достаточной пластичностью и термической стабильностью, выбрана композиция твердого сплава с составом WC-4масс.% TiC-3масс.% TaC-12масс.% Co. Подход к выбору такой конкретной композиции основан на многолетнем опыте разработки и производства твердых сплавов в промышленности. Сплавы на основе систем в составе с карбидами WC, TiC, TaC и кобальтовым связующим широко вос требованы в промышленности благодаря их универсальности и превосходным эксплуатационным характеристикам. Эти материалы в различных комбинациях и с различными концентрациями компонентов находят применение при решении различных задач металлообработки, включая все виды резания, строгания, фрезерования и сверления металлов, а также поковки, штамповки и других операций, зачастую в экстремальных условиях, таких как обработка заготовок с оболочками, содержащими песок, шлак и неметаллические включения, с неравномерным срезом и воздей-

ствием ударных нагрузок. Несмотря на высокую стоимость производства по сравнению с некоторыми другими сплавами, а также ограниченный выбор технологических операций обработки из-за требований к чистоте и чувствительности к дефектам структуры, снижающим прочность, система WC-4масс.%TiC-3масс.%TaC-12масс.%Co вызывает значительный интерес исследователей. Выбор данного состава обусловлен стремлением получить оптимальное сочетание твердости, износостойкости и прочности, характерное для сплавов на основе карбида вольфрама, с улучшенными показателями термической стабильности и пластичности.

Карбид вольфрама выбран в качестве основной твердой фазы материала, поскольку он обладает высокими показателями твердости, износостойкости и прочности, что является ключевыми требованиями к твердым сплавам. Популярность в выборе карбида вольфрама в качестве основной твердой фазы обусловлена хорошо известными свойствами этого соединения, позволяющими ему играть ключевую роль в различных инженерных приложениях. Материалы на основе также WC отличаются высокой универсальностью, что позволяет им широко использоваться в металлообработке для изготовления режущего инструмента [13–15] (в том числе алмазного [16–18]), в составе покрытий различного назначения [19–21], для изготовления компонентов деталей и изделий, эксплуатируемых в экстремальных средах (высокие температуры, тепловые удары и пр.) [22–24], в том числе при термоядерных реакциях [25, 26]. Таким образом, содержание WC традиционно составляет основную часть стартовой смеси, превышающую суммарное содержание других карбидов и связующей фазы.

Введение 4 масс. % TiC и 3 масс. % TaC в качестве дополнительных твердых фаз позволяет повысить прочность, износостойкость и термическую стабильность сплава. Эти соединения выступают в роли твердых упрочняющих фаз, при этом их относительно малое содержание не позволяет им доминировать в структуре и свойствах материала. TiC известен как допиравший агент, эффективно модифицирующий физико-химические, механические и эксплуатационные характеристики WC-твердых сплавов [27–29]. Введение TaC способно приводить к улучшению прочностных и эксплуатационных характеристик, как при нормальных, так и, что наиболее важно, при повышенных температурах. TaC в сплавах уменьшает ползучесть, значительно увеличивает предел усталости при циклической нагрузке и повышает термостойкость и стойкость к окислению на воздухе.

Выбор 12 масс. % Co в качестве связующей металлической фазы определяется необходимостью обеспечить достаточную пластичность, вязкость разрушения и формируемость сплава. Кобальт традиционно используется в качестве связки в твердых сплавах на основе WC для снижения хрупкости и повышения прочности на изгиб. Содержание 12 масс. %

является типичным для многих промышленных сплавов данного класса. Среди прочих металлических связующих кобальт отличается свойствами, наиболее удовлетворяющими созданию твердых сплавов [30–32]. Такой сбалансированный подход к формированию состава направлен на достижение комплексных улучшений физико-механических свойств и расширение областей практического применения данных сплавов.

В настоящей работе для консолидации порошковых смесей выбрана технология электроимпульсного плазменного спекания, обладающая рядом преимуществ перед традиционными методами спекания [33–38]. Данная технология позволяет получать образцы высокой плотности за счет одновременного нагрева и приложения внешнего давления прессования, при этом обеспечивая незначительный рост зерна WC благодаря спеканию при более низких температурах и высокой скорости нагрева [31, 39, 40]. Учитывая такие преимущества ЭИПС, как возможность достижения высокой плотности и управления размером зерен, можно предположить, что этот метод также может быть перспективным для получения сплавов на основе системы WC-TiC-TaC-Co. Однако для окончательного подтверждения этого предположения требуются дополнительные экспериментальные исследования.

В данной работе для получения материала с улучшенными физико-механическими свойствами при более низких температурах спекания, что обеспечивается применением метода ЭИПС, использован этап механической активации исходной порошковой смеси. Целью механической активации является повышение реакционной способности компонентов смеси, интенсификация процессов массопереноса и уплотнения при последующей консолидации, что позволяет усовершенствовать характеристики получаемого материала.

Механическая активация в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к диспергированию и пластической деформации обрабатываемых порошков, способствуя увеличению их реакционной способности и более интенсивному твердофазному спеканию при последующей консолидации [41]. За счет накопления энергии дефектов и повышения удельной поверхности частиц активированные порошки обладают большим запасом свободной энергии, что обеспечивает активизацию процессов массопереноса и уплотнения при спекании, позволяя получить более плотную и однородную микроструктуру материала при более низких температурах консолидации по сравнению с традиционными методами. Кроме того, обработанные порошки, обладающие высокой энергией дефектов, обеспечивают более интенсивное твердофазное спекание и лучшее уплотнение при ЭИПС, способствуя повышению плотности, твердости, прочности и износостойкости получаемых твердых сплавов. Меха-

ническая активация также позволяет исключить образование нежелательных фаз, таких как полукарбид W<sub>2</sub>C и интерметаллидные соединения, за счет предварительной гомогенизации исходной порошковой смеси на стадии активации. Механическая активация выступает эффективным инструментом управления процессами структурообразования и фазовых превращений, предоставляя возможность контролировать размер зерен и распределение карбидных фаз в структуре спеченного материала, что имеет важное значение для достижения оптимальных эксплуатационных характеристик твердых сплавов.

Целью настоящего исследования являлось изучение закономерностей влияния метода ЭИПС на структуру и физико-механические свойства композитного тугоплавкого твердого сплава системы WC-4TiC-3TaC-12Co в целях создания высокопрочных материалов.

### **3.1. Схема экспериментальной работы, материалы и методы исследования**

Экспериментальная работа состояла из реализации 7 последовательных исследовательских этапов (рис. 3.1): *этап 1* – исследование исходных порошков WC, TiC, TaC и Co на фазовый состав и распределение частиц по размерам; *этап 2* – активация композитной порошковой смеси WC-4TiC-3TaC-12Co перемешиванием / размолом в условиях шаровой планетарной мельницы с последующей сушкой получившейся смеси и характеристикой фазового и гранулометрического составов; *этап 3* – термомеханическая консолидация стартовой порошковой смеси ЭИПС и анализ дилатометрических кривых процесса уплотнения; *этап 4* – подготовка проб спеченных образцов для исследований (распиливание в поперечном срезе, шлифование и полировка); *этап 5* – исследование структурных особенностей полученных твердых сплавов методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической микроскопией (металлография) и растровой электронной микроскопией (РЭМ) с оценкой степени гомогенности элементного состава сплава методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС); *этап 6* – оценка физических (относительная плотность) и механических характеристик образцов: твердость по шкале Роквелла, микротвердость (HV0.5), предел прочности на изгиб, вязкость разрушения; *этап 7* – оценка устойчивости к абразивному износу.

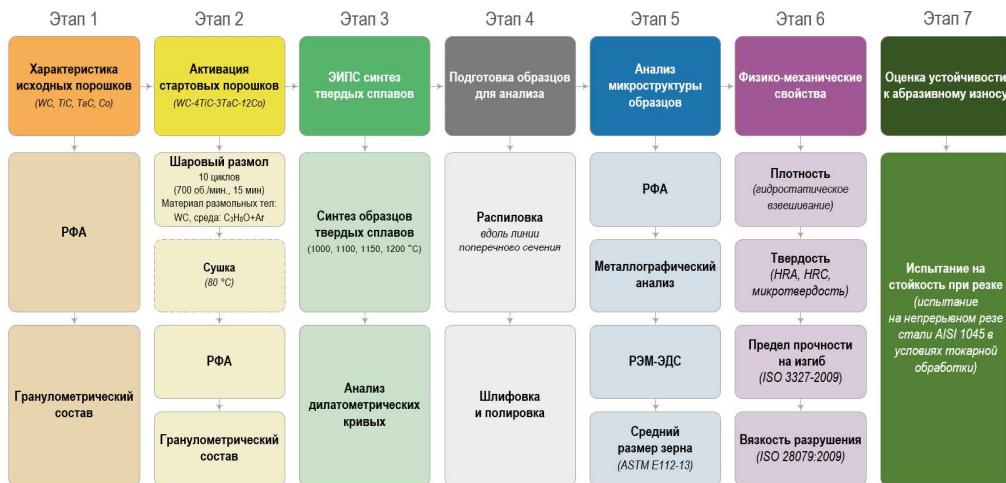


Рис. 3.1. Схема экспериментальной работы по получению твердого сплава WC-4TiC-3TaC-12Co методом ЭИПС с предварительной активацией процесса уплотнения высоконергетическим шаровым размолом композиционных порошковых смесей

### ***Изготовление стартовой композиционной смеси состава WC-4TiC-3TaC-12Co***

Для изготовления стартовой смеси использованы коммерческие порошки WC, TiC, TaC и Co с массовой долей основного компонента 99,99 %. Смесь состава WC-4TiC-3TaC-12Co получена механическим перемешиванием/активацией на вертикальной планетарной мельнице Tencan XQM-0.4A (КНР). Использовались размольные контейнеры, выполненные из карбида вольфрама; в качестве размольных тел использовались шары WC диаметром 10 мм. 50 г порошка (WC – 40,5 г; TiC – 2 г; TaC – 1,5 г; Co – 6 г) смешивали в присутствии 15 шаров общей массой 125 г. Активацию проводили при скорости вращения размольных контейнеров 700 об./мин в течение 10 циклов; каждый цикл состоял из 15 мин измельчения с последующим 15-минутным охлаждением размольного стакана. Чтобы предотвратить возможное окисление порошковых материалов, размол проводили мокрым методом в безводной среде изопропанола ( $C_3H_8O$ ). Для предотвращения окисления порошковых материалов изопропанол предварительно обрабатывали аргоном для удаления растворенного кислорода, а в размольный контейнер дополнительно закачивали аргон для вытеснения воздуха. После окончания измельчения размольные контейнеры разгерметизировали и вместе с содержимым помещали в сушильный шкаф при температуре 80 °C для удаления изопропанола.

## **Консолидация стартовых смесей в плотные компакты по технологии ЭИПС**

Электроимпульсное плазменное спекание образцов проводилось на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB<sup>TM</sup>, Япония) при постоянном давлении прессования 57,3 МПа со скоростью нагрева 87,5 °C/мин. Максимальная температура спекания не превышала 1200 °C.

Спекание проводили по следующей схеме: 8 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10,5 мм), прессовали (20 МПа), затем заготовку помещали в камеру спекания, вакуумировали ( $10^{-5}$  атм.) и спекали. Температура процесса ЭИПС контролировалась оптическим пирометром Hitachi IR-AHS (Япония), направленным на отверстие, расположение в середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5,5 мм. Спеченные образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 10 мин, а затем охлаждали в течение 45 мин до комнатной температуры. Спекаемый материал нагревался униполярным импульсным током с принудительной подачей низковольтных импульсов в режиме On/Off в пакетах 12/2 (длительность пакета импульсов 39,6 мс / пауза 6,6 мс). Максимальный ток во время спекания составлял 600 А, напряжение – 4 В.

### **Подготовка образцов для исследования**

Исследование образцов проводили с предварительно отполированной поверхности их поперечного сечения. Образец распиливали алмазным диском при охлаждении раствором водной эмульсии на автоматическом высокоскоростном прецизионном отрезном станке Metkon Micracut 201 (Турция). Далее проводили тонкую полировку образцов с использованием наждачной бумаги на основе карбида кремния US CAMI 400, 600, 800 и 1200 SiC с последующей полировкой коллоидной алмазной суспензией 9, 3, 1 мкм и 0,04 мкм (Allied High Tech Products, Inc.) на шлифовально-полировальной станции PRESI MECATECH 234 (Франция).

### **Характеристика исследовательских методов**

*Дифракционные исследования* порошков и сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре Colibri (Буревестник, Россия). CuK<sub>α1</sub>-K<sub>α2</sub> излучение – 40 кВ, 10 мА, средняя длина волны  $\lambda$  – 1,5418 Å. Сигнал регистрируется детектором Muthen2, снабженным Kβ Ni-фильтром, диапазон углов съемки – 20–100°, шаг сканирования – 0,0185° с выдержкой в одной точке, равной 244 с.

*Гранулометрический состав* порошков определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (FRITSCH, Германия). Каждый образец измеряли 12 раз; затем результаты усреднялись.

*Микроструктура* образцов исследовалась на металлографическом микроскопе Nikon ECLIPSE MA200 и сканирующем электронном микро-

скопе (СЭМ) ULTRA 55+ (ZEISS, Йена, Германия), работающем при 2 кВ, который также использовался для записи картирования химических элементов с помощью системы X-Max 80 EDS (Oxford Instruments, Abingdon, UK) при 20 кВ. Средний размер зерен образцов рассчитывали методом линейных пересечений [42, 43]. Для каждого измерения анализировали не менее 300 зерен.

*Относительную плотность* спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer<sup>TM</sup> OHAUS Corporation (США). Расчет относительной плотности (RD) от теоретического значения плотности для образцов сплава проводили по формуле

$$RD(\%) = \frac{100}{\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}}, \quad (3.1)$$

где  $\omega$  – массовая доля компонента;  $\rho$  – теоретическая плотность компонента.

*Твердость* образцов измерялась в соответствии с ISO 6507-1:2018 на универсальном твердомере OMNITEST по методам Роквелла и Виккерса (при нагрузке HV30).

*Микротвердость* образцов измеряли при нагрузке HV0,5 (4,903 Н) на микротвердомере Shimadzu HMV-G-FA-D (Киото, Япония).

### 3.2. Результаты и их обсуждение

#### *Изготовление стартовой композиционной порошковой смеси WC-4TiC-3TaC-12Co*

Снижение размера частиц и достижение гранулометрической однородности по фракционному составу являются ключевыми аспектами для получения высококачественных изделий методом порошковой металлургии. Уменьшение среднего размера частиц порошка при одновременной гомогенизации их распределения по размерам положительно влияет на повышение плотности уплотненных заготовок. Увеличение удельной поверхности и снижение интегрального количества межчастичных пор будут способствовать формированию целевой микроструктуры спеченного твердого сплава за счет повышения химической реактивности поверхностей компонентов [44]. Учитывая склонность используемых в настоящей работе тонких порошков WC, TiC, TaC и Со к агломерации, для повышения однородности распределения порошков в прессовке и обеспечения их гранулометрической однородности проводили предварительную обработку порошковой композиции в условиях механического размола (механической активации).

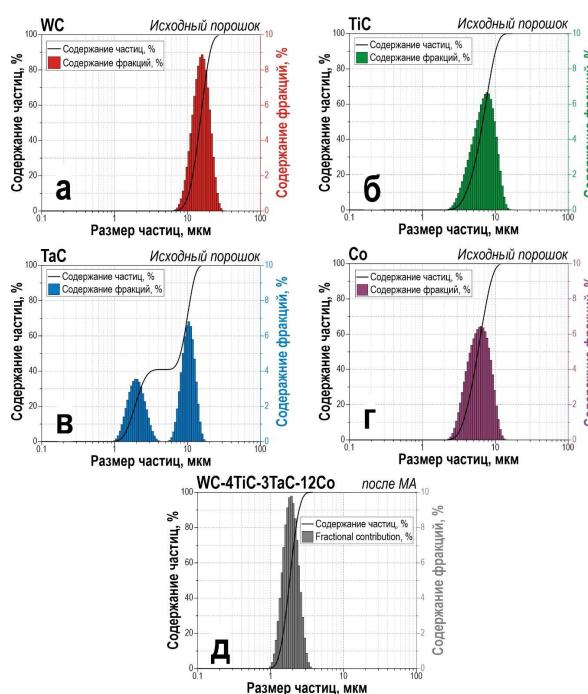


Рис. 3.2. Распределение частиц по размерам в исходных порошках карбидов: а – WC; б – TiC; в – TaC; г – металлического кобальтового связующего; д – гранулометрический состав механически активированной смесевой композиции WC-4TiC-3TaC-12Co

чение композиции осуществляется за счет взаимодействия и взаиморазмывающего эффекта между твердыми карбидными фазами WC, TiC и TaC. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что в активированной порошковой смеси фазовых преобразований и новообразований не происходит (рис. 3.3). Согласно базе данных кристаллических структур неорганических веществ, состав соотносится с соединениями: WC гексагональной структуры (номер ICSD 043380, пространственная группа Р-6m2); TiC кубической структуры (номер ICSD 001546, пространственная группа Fm-3m), TaC кубической структуры (номер ICSD 044497, пространственная группа Fm-3m), Со гексагональной структуры (номер ICSD 076633, пространственная группа Р63/mmc). Отсутствие фазовых изменений подтверждает, что процесс измельчения реализуется без существенных химических превращений. В процессе механической активации за сравнительно короткое время обработки достигается равновесное состояние распределения частиц по размерам, которое может продолжать эволюционировать при более длительной обработке. Влияние

В результате механической активации порошковой смеси композиции WC-4TiC-3TaC-12Co достигается существенное смещение распределения частиц по объему в сторону более мелких размеров со снижением среднего объемного размера частиц до 2 мкм (рис. 3.2). Механическая активация способствует эффективному измельчению агломератов и формированию узкого мономодального распределения частиц по размерам с преобладанием мелкой субмикронной фракции. На кривой распределения наблюдается образование одного отчетливого пика, что указывает на мономодальность порошковой фракции. Значительное измельчение

высокоэнергетического шарового размоля на измельчение и изменение морфологии частиц композиции WC-TiC-TaC-Co в условиях планетарной мельницы подробно рассматривалось ранее в работе [32].

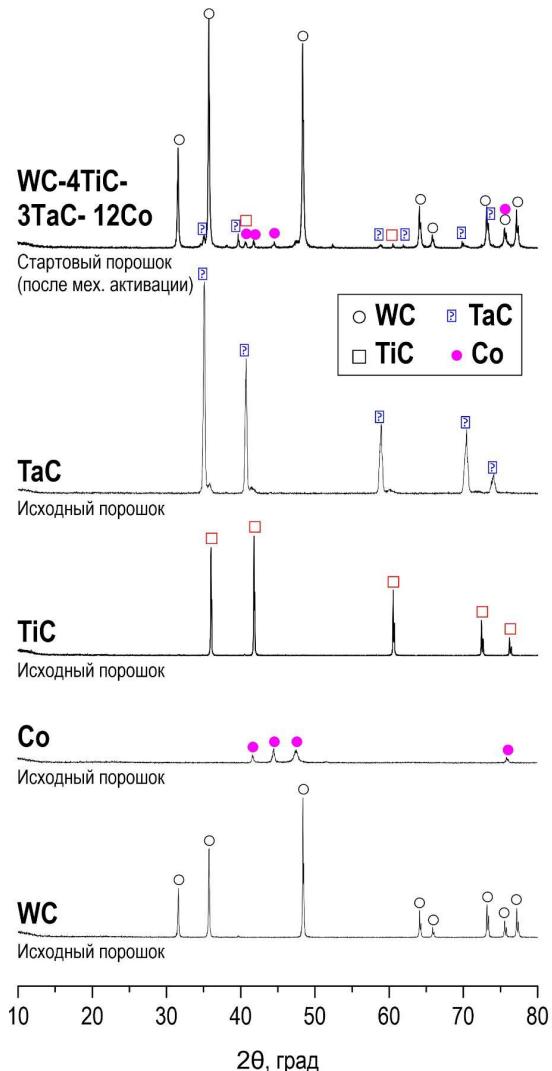


Рис. 3.3. Фазовый состав исходных порошков WC, TiC, TaC, порошка Со и их смесевой композиции WC-4TiC-3TaC-12Co, полученной высокоэнергетическим шаровым размоловом в планетарной мельнице

#### *Анализ кинетики консолидации порошковых смесей при ЭИПС*

Анализ кривых уплотнения порошковой композиций WC-4TiC-3TaC-12Co в процессе ЭИПС указывает на двухстадийный характер спекания этой смеси (рис. 3.4).

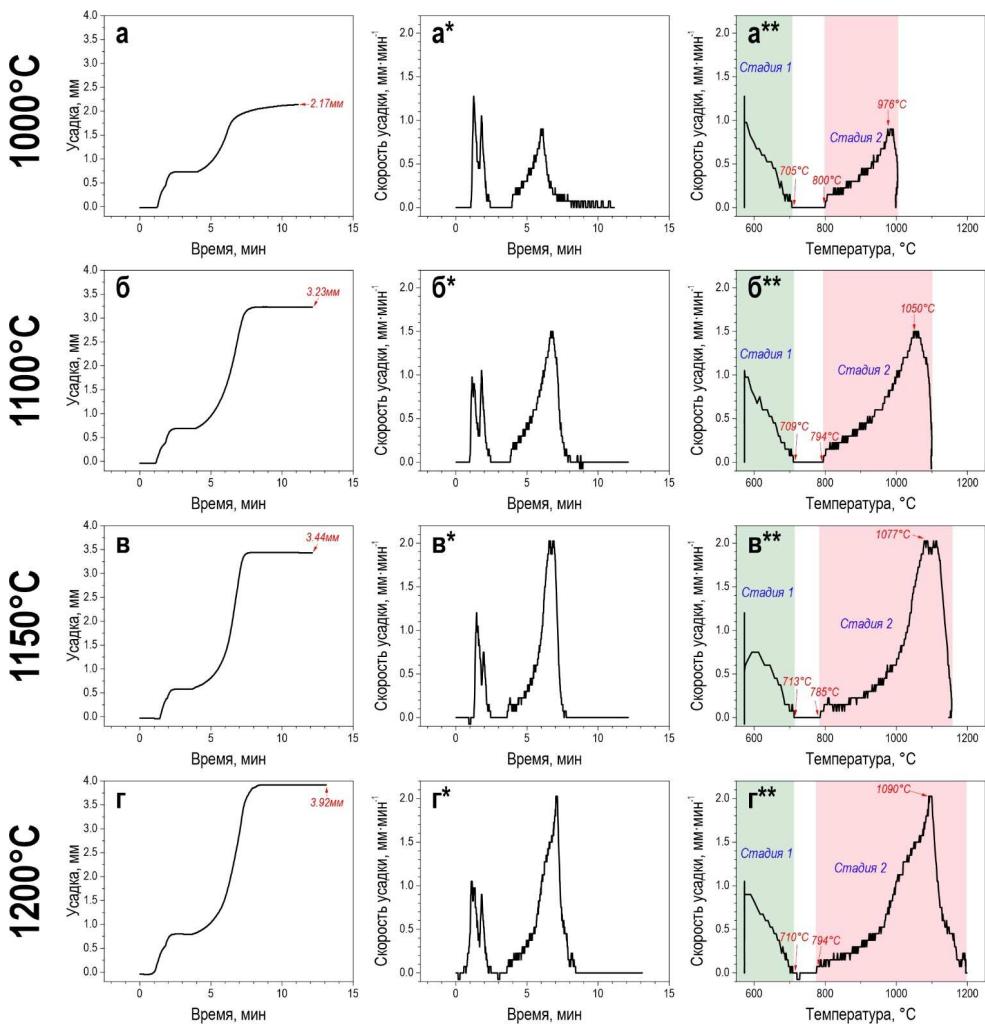


Рис. 3.4. Кинетика консолидации порошковой активированной композиционной смеси WC-4TiC-3TaC-12Co при ЭИПС с температурами спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C: а–г – зависимость усадки от времени процесса; а\*–г\* – зависимость скорости усадки от времени; а\*\*–г\*\* – зависимость скорости усадки от температуры процесса

На начальной стадии консолидации при спекании для смешанной порошковой системы характерно интенсивное уплотнение, в процессе которого происходит разрушение агломератов и частиц, их перегруппировка и уплотнение под действием внешнего давления прессования [45]. На этой стадии (стадии прессовки порошковой засыпки) скорость уплотнения аномально высока, что является эффектом, обусловленным не только диффузионными (в том числе термически активируемыми) поатомными механизмами, но и рядом других «активных» механизмов: разрушение агломератов, перегруппировка частиц, их пластическая деформация и вязкое течение в зонах контактов под действием локальных напряжений.

Важную роль играют также кооперативные эффекты активных механизмов переноса массы на микроуровне. Эти механизмы действуют преимущественно на начальной стадии спекания, в то время как диффузионные механизмы определяют кинетику консолидации на более поздних, дальнейших стадиях процесса, когда активные механизмы себя уже исчерпывают. В зависимости от локальных напряжений, создаваемых в зонах контакта между частицами внешним давлением прессования, структура этих зон, а также кинетика самого процесса спекания и припекания частиц могут определяться различными механизмами высокотемпературной пластической деформации.

На второй стадии спекания порошковой композиции WC-4TiC-3TaC-12Co интенсивное уплотнение начинается при температурах около 790 °С. Уплотнение вызвано тепловым воздействием, которое активирует не только локальный нагрев, но и диффузионные процессы, пластическую деформацию, сращивание частиц в зонах их контакта. В результате происходит объемная пластическая деформация и уплотнение всей порошковой системы. Таким образом, основными механизмами уплотнения в процессе спекания являются перегруппировка частиц WC, увеличение диффузии, вязкого потока и перераспределение жидкой фазы за счет начала плавления кобальтового связующего, которое усиливается в период второй стадии с момента начала плавления Со.

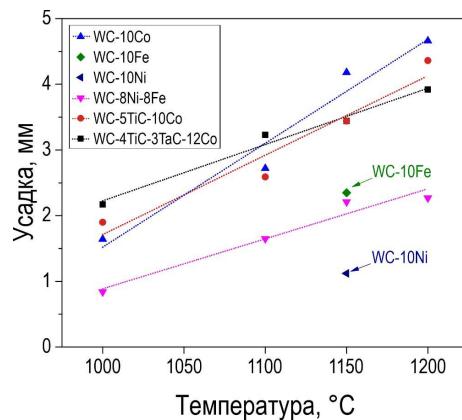


Рис. 3.5. Величина уплотнения порошковой композиции WC-4TiC-3TaC-12Co в сравнении с образцами, полученными в тех же условиях при тех же режимах для случаев однокарбидных систем WC-10Co [30], WC-10Fe и WC-10Ni [32], двухкарбидной системы WC-5TiC-10Co [46], а также системы с комбинированным связующим WC-8Ni-8Fe [31]

На рисунке 3.5 показано влияние температуры спекания на величину уплотнения порошковой композиции WC-4TiC-3TaC-12Co в сравнении с ранее полученными в тех же условиях при тех же режимах образцов

однокарбидных систем WC-10Co [30], WC-10Fe и WC-10Ni [32], двухкарбидной системы WC-5TiC-10Co [46], а также системы с комбинированным связующим WC-8Ni-8Fe [31]. Как видно из диаграммы, величина максимального уплотнения WC-4TiC-3TaC-12Co (3,92 мм) сравнительно близка к уплотнению WC-5TiC-10Co (4,36 мм) и WC-10Co (4,66 мм).

Таким образом, кобальтовое связующее выступает ключевым фактором эффективности уплотнения порошковых композиций твердых сплавов, на что указывает существенно более низкая степень консолидации систем, содержащих альтернативные связующие фазы, такие как железо или никель. Высокая степень уплотнения образцов в присутствии кобальтового связующего обусловлена несколькими факторами. Во-первых, хорошей смачиваемостью поверхностей частиц WC, TiC и TaC жидкой фазой кобальта, что способствует интенсивному перераспределению расплава в порах между частицами и заполнению пустот на стадии плавления связки. Во-вторых, высокой растворимостью тугоплавких карбидов в жидком кобальте, что приводит к активному растворению-переосаждению, интенсивной диффузии и изменению морфологии фаз. В-третьих, близкими значениями коэффициентов термического расширения карбидов и кобальтовой связки, что снижает внутренние напряжения и препятствует растрескиванию при спекании. Комплексное действие данных факторов обуславливает высокую эффективность консолидации порошковых композиций в присутствии жидкой фазы кобальта.

### Структурные особенности сплавов

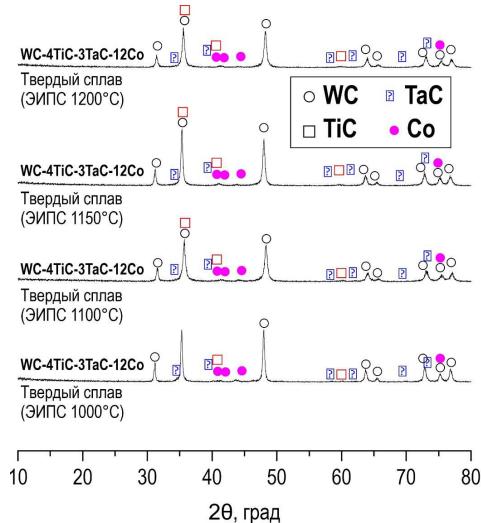


Рис. 3.6. Фазовый состав твердых сплавов WC-4TiC-3TaC-12Co, полученных ЭИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C

При ЭИПС композиций WC-4TiC-3TaC-12Co в диапазоне применяемых температур не наблюдается образования нежелательных фаз полукарбида  $W_2C$  (не происходит обезуглероживания) и промежуточных фаз  $Co_3W_3C$  и  $Co_6W_6C$  (рис. 3.6). Отсутствие таких фазовых превращений, которые могут ухудшить свойства материала, указывает на оптимальный подбор не только температурных режимов, но и других параметров спекания (скорость нагрева, давление прессования, время выдержки). Таким образом, исходные порошки не претерпевают существенного изменения своего фазового состава при

переходе в высокоплотный материал. Положения рефлексов на кривых РФА остаются неизменными при различных температурах спекания, что также подтверждает отсутствие фазовых изменений при консолидации порошковых композиций.

На рисунке 3.7 представлены снимки микроструктуры образцов системы WC-4TiC-3TaC-12Co, полученные на оптическом микроскопе (см. рис. 3.7а–г) и СЭМ (см. рис. 3.7а\*–г\*).

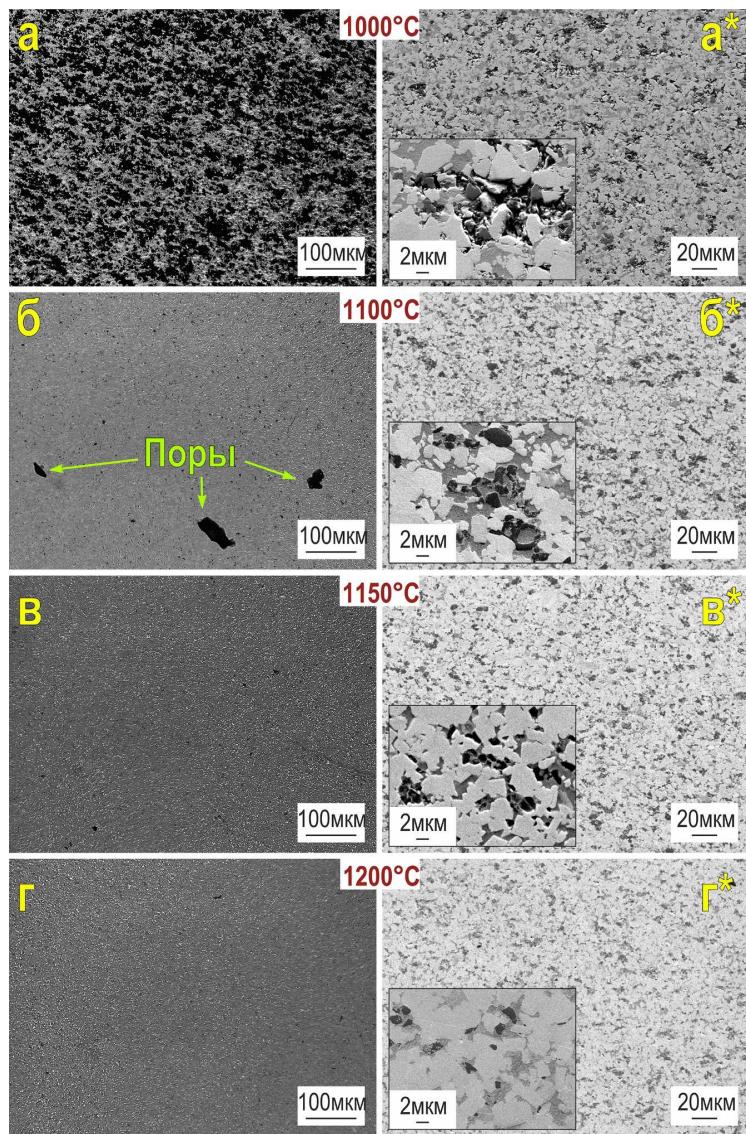


Рис. 3.7. Морфология поверхности поперечного среза образцов WC-4TiC-3TaC-12Co, полученных ЭИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C:  
а–г – металлографические снимки; а\*–г\* – РЭМ-изображения

Анализ изображений, полученных методами оптической микроскопии при увеличении 200 крат для образцов, спеченных при разных температурах (см. рис. 3.7а–г), показал, что в компактах, полученных при температуре  $\leq 1150^{\circ}\text{C}$ , присутствуют крупные дефекты в виде пор размером 40–80 мкм (см. рис. 3.7б). Оптимальным по компактности упаковки структурных элементов в материале следует считать образец, полученный при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$ . Наличие таких пор свидетельствует о неполном уплотнении материала при этой температуре. Оптимальной по компактности упаковки структурных элементов следует считать микроструктуру образца, полученного при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре композиция WC-4TiC-3TaC-12Co имеет плотную бездефектную структуру, лишенную видимых пор, что указывает на высокую степень его уплотнения. На изображениях поверхности поперечного среза этого образца, полученных методом РЭМ, прослеживается гомогенное распределение зерен основных компонентов системы (WC, TiC, TaC) в пропорциях, соответствующих их долевому содержанию в исходной порошковой смеси.

Увеличение температуры спекания композиции WC-4TiC-3TaC-12Co приводит к уменьшению площадей «островков» нераспределившегося кобальтового связующего и увеличению числа непосредственных контактов карбидных частиц друг с другом через смачивающий слой кобальта. Это указывает на лучшее растекание связующей фазы при повышенных температурах. РЭМ-анализ поверхности шлифов подтверждает достижение однородного распределения кобальтового связующего в объеме материала при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$ . Кобальт хорошо заполняет тупиковые зоны между карбидными компонентами, что способствует формированию прочной каркасной структуры. Учитывая, что температура плавления Со равна  $1495^{\circ}\text{C}$ , столь качественное растекание и перераспределение связующего в междузеренном пространстве объясняется достижением температур, близких к  $1495^{\circ}\text{C}$ , в локальных межконтактных областях карбидной компоненты и кобальта. Согласно физической модели, представленной в работах [47, 48], в комбинированной частице WC-Со большая часть частиц WC нагревается за счет тепловой энергии, передаваемой от контактирующего Со. В результате быстрого плавления и соединения Со происходит быстрое образование межчастичных контактов, причем локальная фактическая температура в зонах контакта может достигать эвтектической температуры системы WC-Со даже при относительно более низких расчетных температурах традиционного спекания. Описанный локальный перегрев контактных областей обеспечивает не только высокую мобильность кобальтового раствора, но и интенсивное растворение–переосаждение и спекание частиц карбидной фазы WC.

При низких температурах спекания наблюдается склонность частиц TiC к образованию скоплений и неоднородному распределению в микро-

структуре. Однако эта тенденция снижается по мере увеличения температуры спекания, обеспечивая более гомогенное распределение данной фазы. В образце, спеченном при оптимальной температуре 1200 °C, отчетливо видно равномерное распределение субмикронных частиц TaC размером менее 1 мкм в виде включений в карбидно-cobальтовой матрице (см. рис. 3.7г\*, врезка). Качественное распределение TiC и TaC при повышенных температурах обеспечивается улучшением смачиваемости частиц кобальтовым расплавом и его высокой подвижностью, что способствует более равномерному растеканию и проникновению связующей фазы между частицами основных карбидов, препятствуя их агломерации. Таким образом, оптимальная для данной композиции температура 1200 °C обеспечивает однородную микроструктуру с хорошим распределением всех карбидных фаз и связующего. Исходя из данных ЭДС (рис. 3.8) TaC имеет склонность распределяться в объеме образца более диффузно, чем TiC, образуя плотную структуру из частиц TaC, связанных между собой непрерывной матрицей из кобальта.

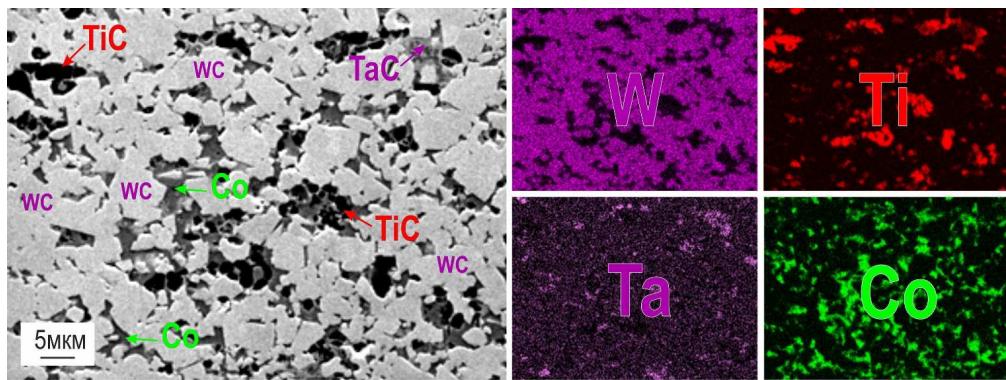


Рис. 3.8. ЭДС карты распределения химических элементов металлов на поверхности поперечного среза образца WC-4TiC-3TaC-12Co, полученного ЭИПС при температуре спекания 1200 °C

### *Физико-механические свойства*

Механические свойства образцов композита WC-4TiC-3TaC-12Co, спеченных при различных температурах (табл. 3.1), коррелируют с данными по эволюции микроструктуры и гомогенности распределения связующего в объеме материала в зависимости от температуры спекания (см. рис. 3.7). При увеличении температуры спекания с 1150 до 1200 °C наблюдается небольшой рост среднего размера зерна WC и повышение плотности вследствие полного уплотнения. Это сопровождается ростом твердости материала и повышением предела прочности при изгибе, а также увеличением  $K_{1c}$ . Подобная положительная зависимость механиче-

ских характеристик от плотности и микроструктуры обусловлена стандартными механизмами упрочнения композитов.

Таблица 3.1

**Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов твердых сплавов композиции WC-4TiC-3TaC-12Co**

Температура спекания, °C	RD от теоретической, %	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HRA	Твердость, HV30	$K_{Ic}$ , МН · м <sup>1/2</sup>	Прочность при изгибе, МПа
1000	88,45	2,70	67,4	358,2	—*	146,7
1100	97,06	3,10	86,8	1290,3	8,6	244,2
1150	98,72	3,25	87,4	1504,0	10,3	876,2
1200	99,99	3,34	90,1	1623,2	10,5	1125,1

Примечание: \* – невозможно измерить.

Диаграмма размаха, построенная по данным микротвердости по Виккерсу для образцов, спеченных при разных температурах (рис. 3.9), позволяет оценить механическую микрогетерогенность материала. Установлено, что внутри каждого отдельного образца наблюдается существенная дисперсия значений микротвердости. Широкий размах значений в интерквартильном диапазоне для образца, полученного при температуре 1100 °C, обусловлен наличием в статистической выборке участков индентирования, приходящихся на поры. Для менее плотных образцов при низких температурах спекания этот фактор играет существенную роль. Для образцов, полученных при более высоких температурах спекания, широкий размах значений микротвердости вызван различием характеристик твердости локальных микроструктурных элементов в разных участках индентирования. Повышение температуры спекания приводит к повышению среднего значения твердости материала за счет упрочнения при улучшении уплотнения и микроструктуры, но не приводит к существенному сужению диапазона значений микротвердости, поскольку спекание не сопровождается реакционными эффектами с образованием новых фаз, которые также могли бы вызвать микрогетерогенность.

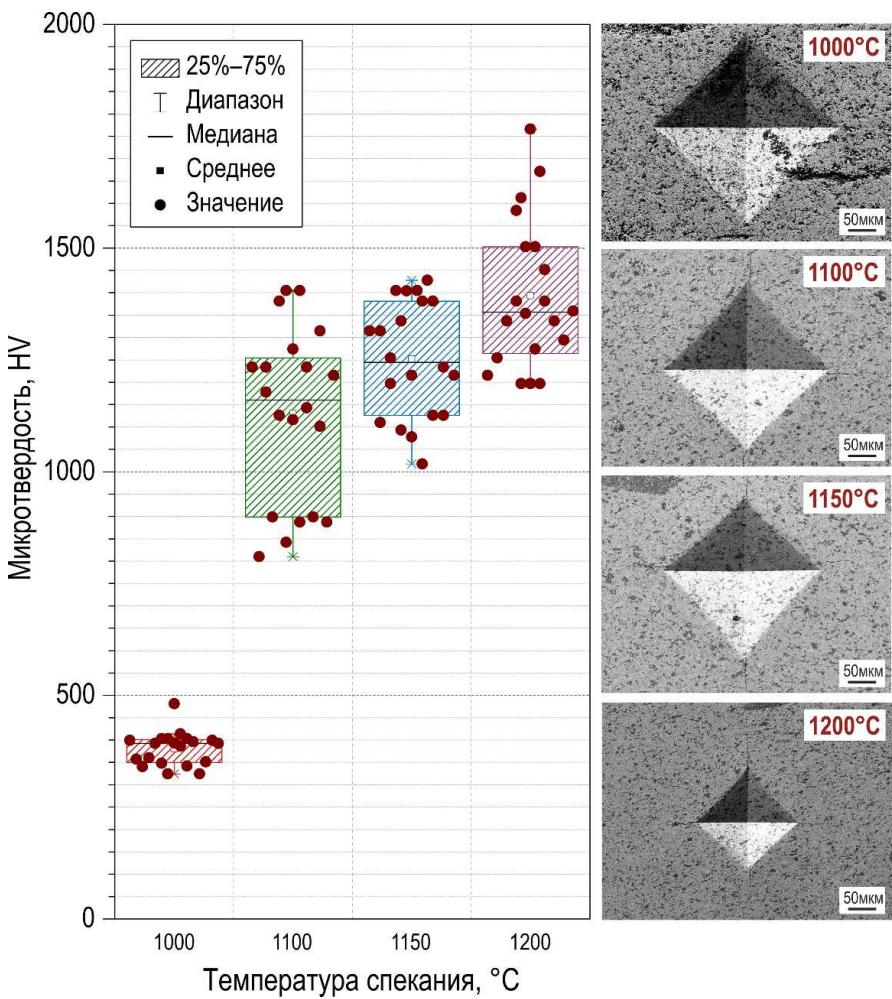


Рис. 3.9. Оценка микроструктурной гетерогенности (диаграмма размаха) по показателям микротвердости поверхности поперечного среза образцов WC-4TiC-3TaC-12Co, полученных ЭИПС при температурах 1000, 1100, 1150 и 1200 °C

#### *Оценка стойкости к абразивному износу*

С целью предварительной оценки эксплуатационных свойств синтезированного материала были проведены испытания на устойчивость при реализации задач резания. Для демонстрации эффективности полученного материала в работе предложен метод испытания образца на стойкость к абразивному износу в процессе точения цилиндрической заготовки из конструкционной стали.

Из образца, полученного при температуре спекания 1200 °C, был изготовлен твердосплавной резец со следующими параметрами: передний угол – 4°, задний угол – 10°, главный угол в плане – 45°, вспомогательный угол в плане – 45°, угол при вершине – 90°, радиус при вершине – 1,5 мм.

Процесс точения осуществлялся со скоростью подачи 0,3 мм/об., глубиной резания 0,5 мм и средней скоростью резания 137 м/мин. В качестве обрабатываемого материала использована заготовка диаметром 80 мм из стали AISI 1045. Износ резца контролировался путем периодических измерений площади изношенной поверхности.

Результаты показали, что после 25 мин непрерывного резания площадь изношенной поверхности составила 0,6  $\text{мм}^2$ . Для сравнения у коммерческого аналога с наноструктурой аналогичный показатель после 25 мин резания составил 0,34  $\text{мм}^2$ .

Таким образом, проведенные испытания показали сопоставимую с промышленным аналогом стойкость к абразивному износу у нового твердого сплава на основе разработанного материала. Это свидетельствует о перспективности использования данного материала в режущем инструменте.

### **Заключение**

Методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) впервые получен твердый сплав системы WC-4TiC-3TaC-12Co из предварительно механически активированной композитной порошковой смеси. Предварительная механическая активация в планетарной мельнице способствовала измельчению агломератов и формированию мономодального распределения частиц по размерам с преобладанием субмикронной фракции, что интенсифицировало процессы уплотнения при последующей консолидации методом ЭИПС. Установлено, что ЭИПС приводит к плотному спеканию образцов без образования вторичных фаз, таких как  $\text{W}_2\text{C}$  или интерметаллиды. Кинетический анализ показал двухстадийный характер процесса спекания с интенсивным уплотнением при температуре выше 790 °C за счет перегруппировки WC, TiC, TaC и плавления Co. Наилучшие структурная однородность и плотность достигаются при оптимальной температуре спекания 1200 °C благодаря оптимальному распределению карбидных фаз и кобальтового связующего. Микроструктура образца, полученного при оптимальной температуре, представляет собой тугоплавкий скелет, сформированный из зерен WC в присутствии распределенных в объеме частиц карбидов TiC и TaC. Установлено, что повышению компактности структурных компонентов сплава и сокращению количества пор способствует улучшение текучести кобальтового связующего за счет повышения мобильности его распределения в расплавленном состоянии с перегруппировкой частиц WC, TiC и TaC. Установлено, что при повышенной температуре спекания карбид тантала TaC имеет склонность к более диффузному распределению в объеме образца.

Показатели физико-механических характеристик образца, полученного при температуре спекания 1200 °C, достигают следующих значений:

относительная плотность – 99,99 %, HV30 = 1623,2, предел прочности на изгиб – 1125,1 МПа и K1c = 10,5 МН · м<sup>1/2</sup>.

Разработанный метод ЭИПС с предварительной механической активацией порошковой смеси позволяет получать высокопрочные тугоплавкие твердые сплавы системы WC-4TiC-3TaC-Co с улучшенными эксплуатационными характеристиками для использования в качестве инструментальных и функциональных материалов.

*Благодарность.* Физико-химические исследования образцов были проведены на оборудовании междисциплинарного центра коллективного пользования ДВФУ (г. Владивосток). Определение механических характеристик прочности образцов были реализованы на испытательном оборудовании в Политехническом институте ДВФУ (г. Владивосток).

*Финансирование работы.* Исследования и производство керамики проводились при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FZNS-2023-0003.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bobzin, K. High-performance coatings for cutting tools / K. Bobzin // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. – 2017. – Т. 18, № 2017. – С. 1–9.
2. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang [et al.] // Progress in Materials Science. – 2014. – Т. 61. – С. 1–93.
3. Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Т. 122. – С. 448–511.
4. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium carbides / Y.L. Krutskii, T.S. Gudyma, I.D. Kuchumova [et al.] // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2022. – Т. 65, № 5. – С. 305–322.
5. Packeisen, A. Turning and Grinding of Hard Alloys / A. Packeisen, W. Theisen // Advanced Engineering Materials. – 1999. – Т. 1, № 1. – С. 35–48.
6. Ren, X. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering / X. Ren, H. Miao, Z. Peng // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Т. 39. – С. 61–77.
7. Mukhopadhyay, A. Recent developments on WC-based bulk composites / A. Mukhopadhyay, B. Basu // Journal of Materials Science. – 2011. – Т. 46, № 3. – С. 571–589.
8. García, J. Cemented carbide microstructures: a review / J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 80. – С. 40–68.
9. Mechanical properties of WC-based hardmetals bonded with iron alloys—a review / O.J. Ojo-Kupoluyi, S.M. Tahir, B.T. Baharudin [et al.] // Materials Science and Technology (United Kingdom). – 2017. – Т. 33, № 5. – С. 507–517.
10. Trends in the P/M hard metal industry / S. Norgren, J. García, A. Blomqvist, L. Yin // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 48. – С. 31–45.

11. An analytical review on Spark Plasma Sintering of metals and alloys: from processing window, phase transformation, and property perspective / M. Abedi, S. Sovizi, A. Azarniya [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2023. – T. 48, № 2. – C. 169–214.
12. Development and Application of WC-Based Alloys Bonded with Alternative Binder Phase / J. Sun, J. Zhao, F. Gong [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2019. – T. 44, № 3. – C. 211–238.
13. Ettmayer, P. History of Hardmetals Elsevier / P. Ettmayer. – 2014. – C. 3–27.
14. Gee, M.G. Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals / M.G. Gee, A. Gant, B. Roebuck // Wear. – 2007. – T. 263, № 1. – C. 137–148.
15. The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review / A. Rizzo, S. Goel, M.L. Grilli [et al.] // Materials. – 2020. – T. 13, № 6.
16. Development of Diamond–Metal Compositions for Diamond Tools / E.N. Kozyrev, V.K. Kumykov, A.S. Kushhabiev [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – T. 14, № 3. – C. 639–642.
17. The Structure and Microhardness of Binding for Diamond Tools Based on Tungsten Carbide Obtained by Impregnation with an Iron–Carbon Melt / P.P. Sharin, M.P. Akimova, S.P. Yakovleva, V.I. Popov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – T. 12, № 6. – C. 1562–1571.
18. Vokhmyanin, D.S. Growth Features of Diamond Films on the Tungsten Carbide Surface with a Copper Sublayer / D.S. Vokhmyanin, S.A. Oglezneva // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2019. – T. 60, № 6. – C. 754–761.
19. Krylova, T.A. Microstructure and properties of WC-Ni<sub>3</sub>Al composite coatings fabricated by non-vacuum electron beam cladding / T.A. Krylova, Y.A. Chumakov, M.P. Vasilyeva // Materials Letters. – 2022. – T. 308. – C. 131117.
20. Effects of Holding Time on the Sintering of Cemented Tungsten Carbide Powder and Bonding with High-Strength Steel Wire / M. Hasan, J. Zhao, Z. Huang [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – T. 28, № 7. – C. 4074–4085.
21. Wear Behavior of Fe-WC/Metal Double Layer Coatings Fabricated by Resistance SeamWeld Method / W. Wang, Z. Wang, Y. Li [et al.] // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica. – 2019. – T. 55, № 4. – C. 537–546.
22. Ablation resistance of tungsten carbide cermets under extreme conditions / S.A. Humphry-Baker, P. Ramanujam, G.D.W. Smith [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – T. 93. – C. 105356.
23. A candidate fusion engineering material, WC-FeCr / S.A. Humphry-Baker, R.W. Harrison, G. Greaves [et al.] // Scripta Materialia. – 2018. – T. 155. – C. 129–133.
24. Sintering of tungsten carbide cermets with an iron-based ternary alloy binder: Processing and thermodynamic considerations / J.J. Pittari, H.A. Murdoch, S.M. Kilczewski [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – T. 76. – C. 1–11.

25. Modelling the power deposition into a spherical tokamak fusion power plant / C.G. Windsor, J.G. Morgan, P.F. Buxton [et al.] // Nuclear Fu-sion. – 2017. – T. 57, № 3. – C. 036001.
26. Design of cemented tungsten carbide and boride-containing shields for a fusion power plant / C.G. Windsor, J.M. Marshall, J.G. Morgan [et al.] // Nuclear Fusion. – 2018. – T. 58, № 7. – C. 076014.
27. The synthesis, structure, morphology characterizations and evolution mechanisms of nanosized titanium carbides and their further applications / B.X. Dong, F. Qiu, Q. Li [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – T. 9, № 8.
28. An investigation on  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  phase precipitation and its effects in laser directed energy deposition of TiC–NiTi composites / D. Zhang, Y. Li, H. Wang, W. Cong // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – T. 809. – C. 140976.
29. Effect of TiC on microstructures and mechanical behaviors of low-density Nb-Ti-Al alloys fabricated by laser solid forming / Z. Sun, F. Bao, F. Zhang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – T. 108. – C. 105955.
30. Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes / A.A. Buravleva, A.N. Fedorets, A.A. Voronovskikh [et al.] // Materials. – 2022. – T. 15, № 3. – C. 1091.
31. SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechano-chemical synthetic tungsten carbide powder / O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev, A.S. Portnyagin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 816. – C. 152547.
32. Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders / O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev, E.K. Papynov [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – T. 102. – C. 105725.
33. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z.Y. Hu, Z.H. Zhang, X.W. Cheng [et al.] // Materials and Design. – 2020. – T. 191. – C. 108662.
34. Garay, J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials / J.E. Garay // Annual Review of Materials Research. – 2010. – T. 40, № 1. – C. 445–468.
35. Munir, Z.A. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process / Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – T. 94, № 1. – C. 1–19.
36. Anselmi-Tamburini, U. Spark Plasma Sintering Elsevier / U. Anselmi-Tamburini. – 2021. – C. 294–310.
37. Munir, Z.A. Perspectives on the spark plasma sintering process / Z.A. Munir, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2021. – T. 56, № 1. – C. 1–15.
38. Fundamentals of Spark Plasma Sintering for Metallic, Ceramic, and Polymer Matrix Composites Production / M. Khoshghadam-Pireyousefan, A. Mohammadtadeh, A. Heidarzadeh, D. Brabazon. – Elsevier Ltd., 2021. – C. 1–17.
39. Production of  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (10–65 vol % SiC) Ultra-High-Temperature Ceramics by Hot Pressing of  $\text{HfB}_2\text{-}(\text{SiO}_2\text{-C})$  Composite Powder Synthesized by the Sol–Gel Method / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, E.K. Papynov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 63, № 1. – C. 1–15.

40. Dvornik, M.I. Variation in Strength, Hardness, and Fracture Toughness in Transition from Medium-Grained to Ultrafine Hard Alloy / M.I. Dvornik, A.V. Zaitsev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2018. – T. 27, № 7. – C. 3610–3618.
41. Mucsi, G. A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill / G. Mucsi // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. – T. 148. – C. 460–474.
42.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ce:YAG and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ce:(Y,Gd)AG composite ceramics for high brightness lighting: Effect of microstructure / D.Y. Kosyanov, X. Liu, A.A. Vornovskikh [et al.] // Materials Characterization. – 2021. – T. 172. – C. 110883.
43. Mendelson, M.I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics / M.I. Mendelson // Journal of the American Ceramic Society. – 1969. – T. 52, № 8. – C. 443–446.
44. Rahaman, M.N. Ceramic Processing and Sintering / M.N. Rahaman. – CRC Press, 2017. – C. 1–875.
45. Upadhyaya, G.S. Materials science of cemented carbides – an overview / G.S. Upadhyaya // Materials and Design. – 2001. – № 22. – C. 483–489.
46. WC-5TiC-10Co hard metal alloy fabrication via mechanochemical and SPS techniques / I.Y. Buravlev, O.O. Shichalin, E.K. Papynov [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – T. 94. – C. 105385.
47. Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering / X. Liu, X. Song, J. Zhang, S. Zhao // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – T. 488, № 1-2. – C. 1–7.
48. Spark plasma sintering densification mechanism for cemented carbides with different WC particle sizes / X. Liu, X. Song, S. Zhao, J. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93, № 10. – C. 3153–3158.

# **Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГОТОВОК И ОБРАЗЦОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ**

---

**М.И. Дворник, Е.А. Михайленко, Н.М. Власова**

*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН  
Хабаровск, Россия*

**Аннотация.** Проведены исследования по формированию и спеканию образцов из нанодисперсного порошка оксида циркония (95 %), стабилизированного оксидом иттрия (5 %). Определены насыпные плотности порошков, смешанных с пластифицирующими добавками. В качестве добавок использовали каучук и полиэтиленгликоль с различной молекулярной массой. Исследовано влияние давления прессования на относительную плотность заготовок, получаемых холодным прессованием изготовленных смесей с различными пластифицирующими добавками, массовая доля которых составляла от 3 до 12 %, и спеченных образцов. Наименьшей насыпной плотностью ( $0,68 \text{ г}/\text{см}^3$ ) обладает смесь оксида циркония и каучука при содержании последнего 6 %. Порошковые смеси с полиэтиленгликолем обладают приблизительно одинаковой насыпной плотностью ( $1,5 \pm 0,04 \text{ г}/\text{см}^3$ ), которая в два раза больше насыпной плотности смесей с каучуком. Относительные плотности спеченных образцов находятся в пределах от 92 до 100 % и зависят как от давления прессования заготовки, так и от вида и содержания пластифицирующей добавки. Исследован фазовый состав исходного порошка и полученных образцов. Полученные образцы преимущественно состоят из тетрагональной фазы оксида циркония. Исследованы микроструктура и твердость полученных образцов.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, порошковые смеси, пластифицирующие добавки, спекание, микроструктура, твердость.

## **Введение**

Керамика на основе диоксида циркония с добавкой оксида иттрия широко используется в технике в качестве инструментальных и функциональных материалов [1–9]. В настоящее время заготовки для керамиче-

ских изделий из стабилизированного диоксида циркония различной формы получают фрезерованием из спеченных цилиндрических блоков [5, 6, 8–13]. Цилиндрические блоки формуют шликерным литьем и затем подвергают холодному изостатическому прессованию. Данный метод характеризуется низкой производительностью, высокими затратами материала и необходимостью использовать специализированное оборудование. Для производства небольших партий изделий сложной формы используют литье под давлением в металлические формы. Для формования заготовок в массовом производстве можно использовать одностороннее прессование, которое широко применяют в порошковой металлургии. Этот метод обеспечивает максимальную производительность при минимальных затратах на единицу изделия [14].

При прессовании происходит уплотнение заготовки в результате упругой и пластической деформации частиц [15–18]. По мере уменьшения размеров частиц порошка резко увеличиваются их удельная поверхность и адсорбционная способность, растет уровень межчастичного и пристеночного трения при прессовании, возрастают силы упругого последействия в прессовках. Значительно возросшие силы межчастичного сцепления ухудшают способность нанопорошков к уплотнению, вынуждая увеличивать давление прессования. При повышенном давлении образуются трещины. Для снижения силы межчастичного взаимодействия и повышения прочности заготовок применяются пластифицирующие добавки из различных полимеров на основе углеводородов и спиртов. Для снижения вязкости при шликерном литье заготовок цилиндрических блоков в порошок оксида циркония добавляют водный раствор полимера (>50 об. %) [2, 10]. Для удаления пор, образовавшихся после литья, применяют холодное изостатическое прессование. Для литья под давлением в порошок также добавляют связку (45 об. %) для снижения вязкости порошка и увеличения прочности заготовок [11, 19]. Из-за большого объема связки снижается плотность заготовок, увеличивается усадка, снижается плотность и прочность изделий. Одностороннее прессование позволяет использовать меньшее количество пластифицирующей добавки или вообще формовать заготовки без нее, к тому же одностороннее прессование имеет более высокую производительность. В качестве пластифицирующей добавки можно использовать раствор полиэтиленгликоля [20, 21], который хорошо смачивает поверхность оксидов, или раствор каучука, который обеспечивает высокую прочность заготовок. Для того чтобы оценить возможность получения изделий из оксида циркония односторонним прессованием, нужно исследовать влияние связки на процесс уплотнения и характеристики получаемых образцов. Целью работы является исследование влияния концентрации пластификатора на плотность заготовок при

прессовании, уплотнение при спекании, плотность, твердость, вязкость разрушения и прочность образцов  $\text{ZrO}_2$ -3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  после спекания.

### Методика

В качестве исходного материала был использован стабилизированный нанодисперсный порошок диоксида циркония марки PGT-S30 (99,99 %), произведенный Нанкинской компанией новых материалов (Китай). Заявленный средний диаметр частиц – 30 нм. Плотность частиц – 5,8 г/см<sup>3</sup>. На рисунке 4.1а видно, что порошок преимущественно состоит из частиц диаметром около 100 нм. Заявленное содержание оксида иттрия – 5,2 % (3 мол. %). Результаты микроанализа подтверждают содержание оксида иттрия (рис. 4.1б). Удельная площадь поверхности порошка составляет  $15 \pm 5 \text{ m}^2/\text{г}$ .

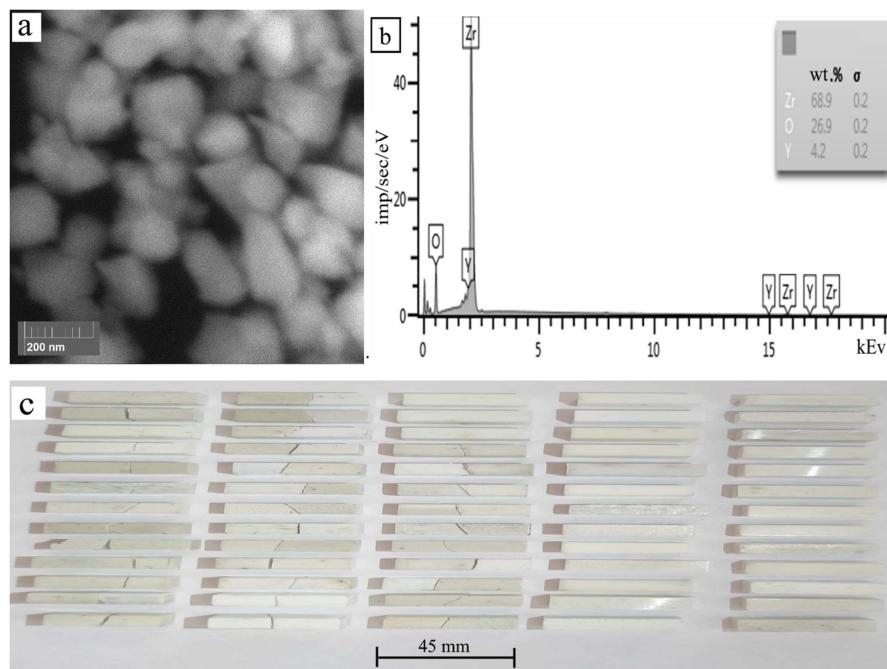


Рис. 4.1. Исходный порошок стабилизированного диоксида циркония 3Y-TZP (а); содержание оксида иттрия (б); спеченные образцы (в)

В качестве пластификатора использовали растворы бутадиенового каучука в органическом растворителе (бензине) в массовом соотношении 1:1 и полиэтиленгликолей ПЭГ-400, ПЭГ-1500 и ПЭГ-4000 в дистиллированной воде в массовом соотношении 1:1. Изготовлены порошковые смеси, содержащие 6, 12 и 18 % каждого пластификатора. Всего было изготовлено 12 порошков по 30 г каждый (табл. 4.1). Во все порошки также добавляли связывающий агент ZCA-N97 в количестве 0,5 % в соответст-

вии с рекомендациями [12]. Смешивание порошков и связки проводили в лопастной мешалке при избытке жидкости (бензина или воды) в течение 2 ч. Для приготовления порошков с заданной концентрацией растворителя сушку проводили, используя анализатор влажности (Shimadzu Moisture balance MOC-120), до достижения порошком определенной массы (см. табл. 4.1). Затем порошки измельчали и получали гранулы с помощью сита с размером ячеек 350 мкм.

*Таблица 4.1*

**Список приготовленных порошковых смесей  
и концентрация пластификатора в них**

№ п/п	Название по- рошка	Массовая концентрация компонентов пластифи- катора в порошковой смеси	Объемная концен- трация связки, %	Насыпная плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Расчетная теоретиче- ская плот- ность, г/см <sup>3</sup>
1	0%	—	0	0,84	5,91
2	6%R	3 % ribbon + 3 % бензина	30	1,57	4,28
3	6%P400	3 % PEG-400 + 3 % H <sub>2</sub> O	26	1,81	4,59
4	6%P1500	3 % PEG-1500 + 3 % H <sub>2</sub> O	26	1,54	4,59
5	6%P4000	3 % PEG-4000 + 3 % H <sub>2</sub> O	26	1,52	4,60
6	12%R	6 % ribbon + 6 % бензина	48	1,53	3,40
7	12%P400	6 % PEG-400 + 6 % H <sub>2</sub> O	42	1,74	3,80
8	12%P1500	6 % PEG-1500 + 6 % H <sub>2</sub> O	42	1,54	3,80
9	12%P4000	6 % PEG-4000 + 6 % H <sub>2</sub> O	42	1,50	3,81
10	18%R	9 % ribbon + 9 % бензина	60	1,33	2,81
11	18%P400	9 % PEG-400 + 9 % H <sub>2</sub> O	54	1,52	3,24
12	18%P1500	9 % PEG-1500 + 9 % H <sub>2</sub> O	54	1,47	3,25
13	18%P4000	9 % PEG-4000 + 9 % H <sub>2</sub> O	54	1,51	3,25

Из каждой партии порошка прессованием при давлении 50, 100, 200, 300 и 400 МПа было получено по 5 образцов массой 5 г, длиной 55±2 мм и шириной 5 мм. Для качественной проверки необходимости использования связки приготовленные смеси использованы для прессования при давлении 300 МПа заготовок цилиндрических стаканов диаметром 5,5 и высотой 4 мм.

После прессования измеряли плотность всех заготовок гидростатическим взвешиванием. Затем удаляли пластификатор при медленном нагревании образцов до 1000 °C в потоке воздуха на начальной стадии спекания в вакуумной лабораторной печи Carbolite STF. При температуре

1000 °C углерод, оставшийся после разложения полимеров, должен полностью удалиться [5]. Дальнейший нагрев и окончательное спекание проводили при максимальной температуре 1450 °C в течение 2 ч в вакууме для ускорения уплотнения [22]. Проведены исследования кинетики уплотнения дополнительных образцов при спекании на дилатометре Dil 402C в течение 1 ч в аргоне. После спекания прямоугольные образцы были отшлифованы для испытания до стандартных размеров (45×3×4). Испытания на прочность при концентрированном изгибе проводили по стандартной методике ASTM C 1161-02c. После испытания на прочность образцы были отполированы. Затем были определены их фазовый состав, плотность, твердость и вязкость разрушения. Для выявления микроструктуры перед исследованием на растровом микроскопе образцы отжигали при температуре 1300 °C в течение 1 ч в той же печи [23]. В результате анализа микроструктуры были определены средние диаметры зерен.

Прессование и измерение прочности проводили на испытательном прессе ИП-250М. Прессовали в разъемной пресс-форме из закаленной стали 45 с твердостью 63 HRC. Плотность образцов определяли с помощью весов Shinko Denshi. Относительную плотность заготовок и спеченных образцов рассчитывали исходя из известных значений плотности стабилизированного диоксида циркония (6,15 г/см<sup>3</sup>), каучука (0,91 г/см<sup>3</sup>), ПЭГ-400 (1,13 г/см<sup>3</sup>), ПЭГ-1500 (1,19 г/см<sup>3</sup>) и ПЭГ-4000 (1,20 г/см<sup>3</sup>). Твердость растворов ПЭГ-400, ПЭГ-1500 и ПЭГ-4000, содержащих 50 масс. % воды, составляет соответственно 1,0797, 1,080 и 1,084 г/см<sup>3</sup>. Фазовый анализ проводили с помощью анализатора ДРОН-7. Твердость полученных образцов определяли с помощью твердомера HVS-50 по методу Виккерса при нагрузке 10 кгс. Вязкость рассчитывали по известной формуле

$$K_{1C} = 0,16H_V a^{\frac{1}{2}} \left( \frac{c}{a} \right)^{\frac{-3}{2}}, \left( \frac{c}{a} \geq 2,5 \right), \quad (4.1)$$

где  $H_V$  – твердость Виккерса, ед. СИ;  $a$  – половина диагональной длины отпечатка Виккера;  $c$  – длина трещины, измеренная от центра отпечатка.

Прочность образцов определяли трехточечным методом (ASTM C1161-13).

### **Результаты и обсуждение**

При прессовании порошка диоксида циркония без пластификатора при давлении более 50 МПа во всех образцах образовывались расслойные трещины. В заготовках, полученных прессованием порошков, содержащих связку, расслойных трещин не наблюдалось. Увеличение плотности образцов со связкой и без нее при увеличении давления прессования хорошо описывается логарифмической закономерностью для всех исследо-

ванных смесей оксида циркония и связки (рис. 4.2а). Увеличение концентрации пластификатора ведет к улучшению уплотняемости и соответственно относительной плотности получаемых образцов. Увеличение объемной концентрации связки ведет к линейному росту относительной плотности заготовок (рис. 4.2б). При высокой концентрации связки (18 масс. %) относительная плотность достигает 100% при давлении около 100 МПа. Логарифмические зависимости плотности от давления основаны на зависимостях прочности на сжатие заготовки от пористости [16, 17]. Можно допустить, что связка снижает предел прочности заготовок эквивалентно пористости ввиду своей низкой прочности на сжатие. Тогда прочность на сжатие будет зависеть от относительной плотности заготовки ( $GD$  и объемного содержания связки в ней ( $V_b$ )):

$$P = \sigma_0 e^{-b(100\% - GD + V_b)}, \quad (4.2)$$

где  $b$  – эмпирическая константа;  $\sigma_0$  – теоретическая прочность уплотненного до 100% плотности материала без связки.

При достижении плотности 100% экспоненциальный рост прочности прекращается. При дальнейшем нагружении заготовка ведет себя как несжимаемая жидкость. При этом она может выдавливаться через щели пресс-формы. С учетом ограничения относительная плотность заготовок ( $GD$ ) зависит от давления и содержания связки следующим образом:

$$GD = \begin{cases} 100\% - \frac{1}{b} \ln \frac{P_0}{P} + V_b, & P < \sigma_0 e^{-bV} \\ 100\%, & P \geq \sigma_0 e^{-bV} \end{cases}. \quad (4.3)$$

т.е. при увеличении давления происходит экспоненциальный рост плотности. Если плотность достигает 100%, то рост плотности прекращается. Представленная закономерность (4.2) хорошо описывает зависимости плотности всех образцов от давления (см. рис. 4.2а) и объема связки (см. рис. 4.2б). Так как в данной закономерности (4.2) связка лишь заполняет поры, то относительная плотность образцов после удаления связки ( $GD_0$ ) перестает зависеть от концентрации связки в исходном прессуемом порошке:

$$GD_0 = \begin{cases} 100\% - \frac{1}{b} \ln \frac{P_0}{P} + V_b, & P < \sigma_0 e^{-bV} \\ 100\%, & P \geq \sigma_0 e^{-bV} \end{cases}. \quad (4.4)$$

Полученная закономерность удовлетворительно описывает относительные плотности всех образцов после удаления связки (рис. 4.2в). Мак-

симальные отклонения экспериментальных значений относительной плотности от теоретических составляют 4 %. Наивысшей плотностью обладают образцы, прессованные из смеси, содержащей 12 % раствора ПЭГ1500 в воде. Данная связка увеличивает плотность заготовок на 3–4 %. Это можно объяснить хорошим смачиванием оксида циркония полиэтиленгликолем и сочетанием высокой прочности образуемой пленки и вязкости. Константа ( $b = 10,7$ ) и предел прочности порошка без связки ( $\sigma_0 = 57$  ГПа), полученные методом подгонки соответствуют ожидаемым значениям. Увеличение концентрации связки выше некоторого значения, при котором  $GD = 100 \%$ , приводит лишь к снижению плотности из-за дальнейшего уменьшения концентрации частиц оксида циркония в прессуемом порошке (рис. 4.2г).

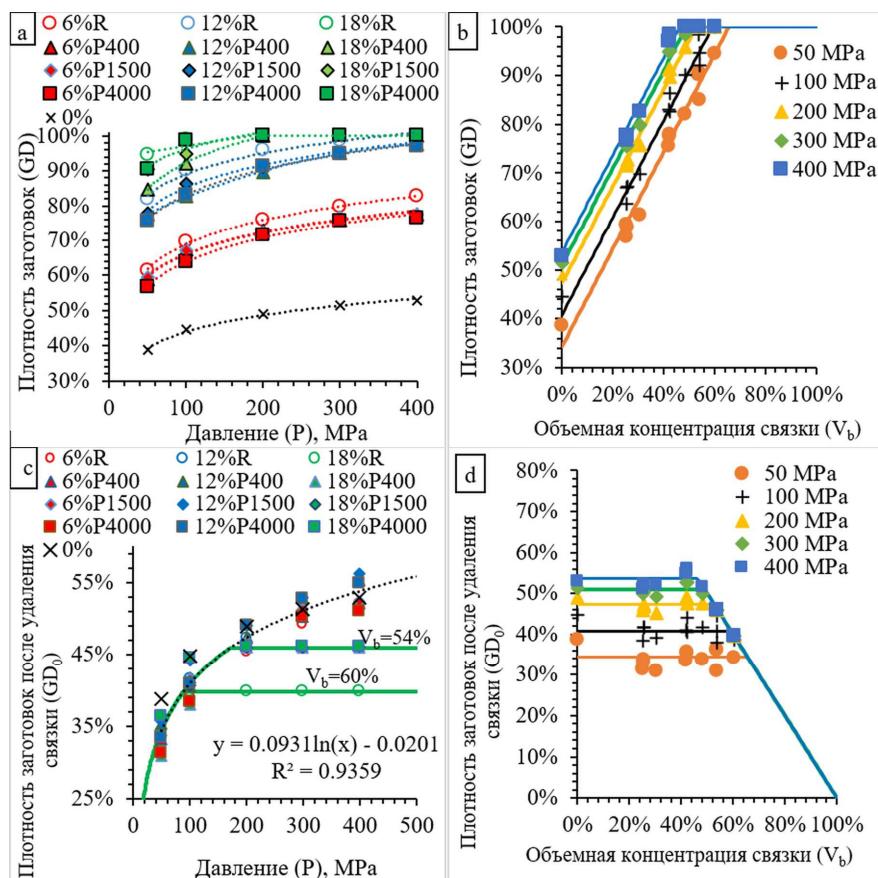


Рис. 4.2. Зависимости плотности заготовок после прессования (а, б) и удаления пластификатора (в, г) от давления (а, в) и объемного содержания пластификатора (б, г)

Усадка образцов при спекании начинается при температуре 1000 °C, становится постоянной при температуре 1200 °C и начинает снижаться

при достижении температуры изотермической выдержки 1450 °C (рис. 4.3а). Плотность всех образцов стремится к 100 %, поэтому заготовки, исходная плотность которых была меньше из-за наименьшего давления прессования (50 МПа), претерпевают большую усадку, чем заготовки, которые были получены при максимальном давлении прессования (400 МПа).

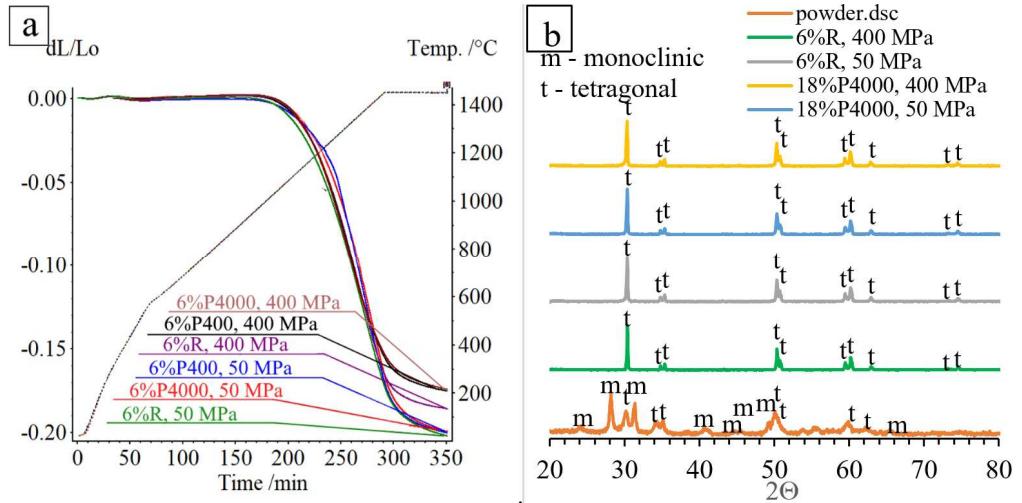


Рис. 4.3. Дилатометрические кривые стабилизированного оксида циркония, полученного при различных давлениях (а); результаты фазового анализа исходного порошка и спеченных образцов (б)

Исходный порошок состоит из моноклинной и тетрагональной фаз. Моноклинная фаза превращается в тетрагональную фазу в процессе спекания и сохраняется за счет наличия оксида иттрия (рис. 4.3б). Порошки, спеченные после прессования смесей с разным содержанием связки, не отличаются друг от друга по фазовому составу и кристаллической структуре. Полученные образцы отличаются только по плотности, т.е. при прессовании с пластификатором не происходит фазового превращения [24].

Исследования показали, что плотность образцов, спеченных из заготовок, полученных прессованием порошков с определенной концентрацией связки, линейно зависит от плотности заготовок после удаления связки (рис. 4.4). Таким образом, увеличение плотности заготовок за счет увеличения давления прессования ведет к увеличению плотности получаемых спеканием образцов. Чем больше концентрация связки в исходном порошке, тем меньше плотность получаемых образцов. Данное снижение плотности можно объяснить наличием скоплений связки, которые не полностью зарастают при спекании. Чем больше в исходном порошке связки, тем больше объем неоднородностей и тем больше пор сохраняется после спекания.

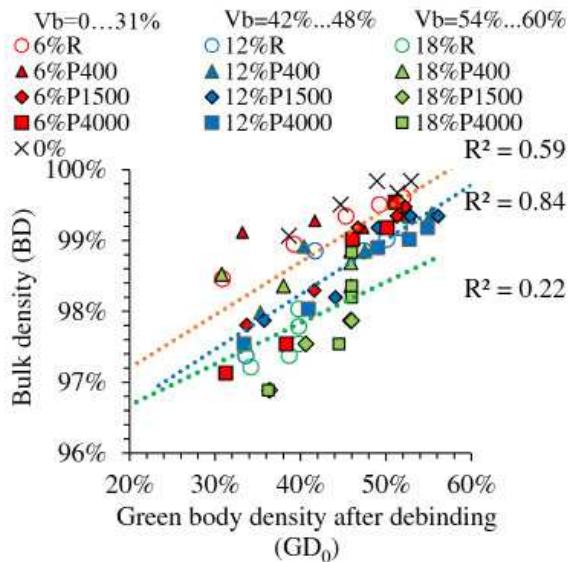


Рис. 4.4. Зависимости плотности спеченных образцов от плотности заготовок после удаления пластификатора

В образцах, полученных без использования связки, после спекания сохранились трещины, образованные при прессовании. Эти трещины хорошо видны на рис. 4.5а. Данные образцы обладают наибольшей относительной плотностью и наименьшей пористостью среди всех исследуемых образцов. Однако наличие трещин не позволяет изготавливать изделия данным методом. При использовании связки такие трещины не образуются (рис. 4.5б). Используемое количество связки достаточно для снижения неравномерности уплотнения образцов. Однако использование связки приводит к снижению относительной плотности и росту пористости.

Микроструктуры всех образцов состоят из зерен оксида циркония и некоторого количества микропор (рис. 4.6а–г). Для представленных на рис. 4.6а, с и рис. 4.6б, г образцов средние диаметры зерен составили  $0,20 \pm 0,04$  и  $0,21 \pm 0,05$  мкм соответственно, т.е. их отличие незначительно. Средние диаметры зерен остальных образцов так же не отличаются друг от друга. Следовательно, содержание и состав связки не повлияли на средний диаметр зерен в полученных образцах оксида циркония. Все отличия в характеристиках спеченных образцов обусловлены лишь пористостью.

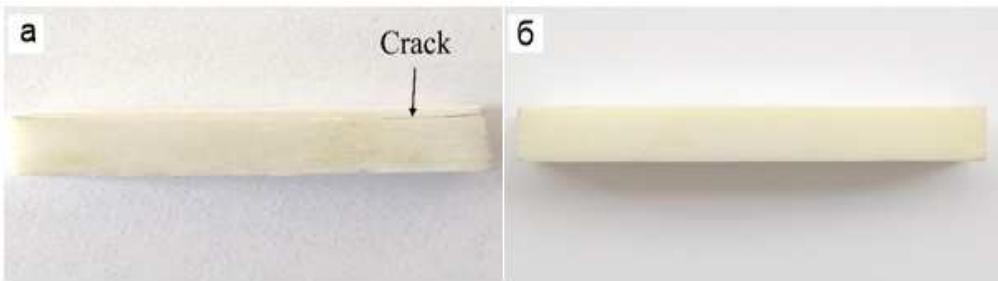


Рис. 4.5. Фотографии образцов, спеченных после прессования без связки (а) и со связкой 6%P1500+6%W (б) при давлении 400 МПа

При увеличении давления прессования наблюдается тенденция к снижению микропористости получаемых образцов (рис. 4.6д–з), что объясняется ростом их плотности по указанным выше причинам (см. рис. 4.2в, 4.4). Пористость образцов, полученных при использовании разных видов связки одинаковой концентрации (6 % (рис. 4.6и–м), 12 % (рис. 4.6н–р) или 18 % (рис. 4.6с–ф)) и одинакового давления (400 МПа), мало отличается друг от друга. Микропористость образцов при увеличении концентрации связки с 6 % (см. рис. 4.6и–м) до 12 % (см. рис. 4.6н–р) и 18 % (см. рис. 4.6с–ф) возрастает. При увеличении концентрации связки с 6 до 18 % увеличиваются максимальные размеры пор в исследуемых микроструктурах с 50 до 500 мкм.

Увеличение микропористости и размера пор при увеличении концентрации связки происходит из-за увеличения объема крупных пор, которые сохраняются в заготовках после удаления скоплений связки с низкой концентрацией частиц оксида циркония. Гранулы с низкой концентрацией частиц неизбежно формируются на стадии смешивания частиц со связкой.

Пористость образцов оказывает значительное влияние на их характеристики. При увеличении пористости происходит экспоненциальное снижение твердости (рис. 4.7а) [25]. Представляя пористость как (1-BD) можно выразить зависимость твердости от плотности в виде экспоненты:

$$HV = HV_0 e^{-c_1(1-BD)}, \quad (4.5)$$

где  $c_1 = 5,89$  – эмпирическая константа;  $HV_0 = 1366$  – значение твердости материала без пор, полученное подгонкой экспериментальных данных; BD – bulk density.

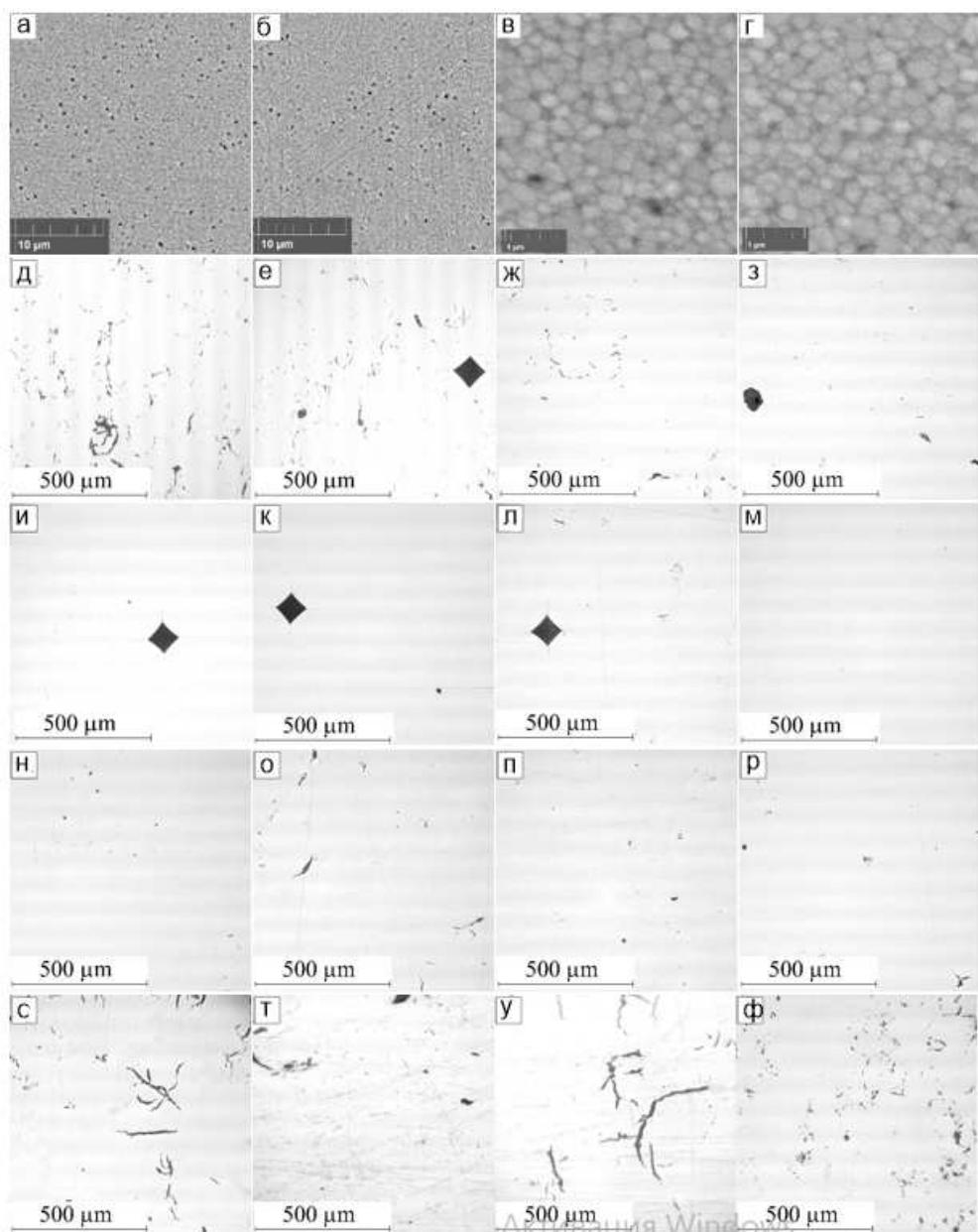


Рис. 4.6. SEM образцов, спеченных после прессования порошка, содержащего 6 % связки (а, в) (6 %R) и 12 % связки (б, г) (12 %P4000) при давлении 400 МПа. Оптическая микроскопия образцов полученных спеканием заготовок после прессования порошка 12 %R при давлении 50 (д), 100 (е), 200 (ж) и 300 МПа (з). Микроструктура образцов, полученных спеканием заготовок после прессования при давлении 400 МПа порошков 6 %R (и), 6 %P400 (к), 6 %P1500 (л), 6 %P4000 (м), 6 %R (н), 12 %P400 (о), 12 %P1500 (п), 12 %P4000 (р), 18 %R (с), 18 %P400 (т), 18 %P1500W (у), 18 %P4000 (ф)

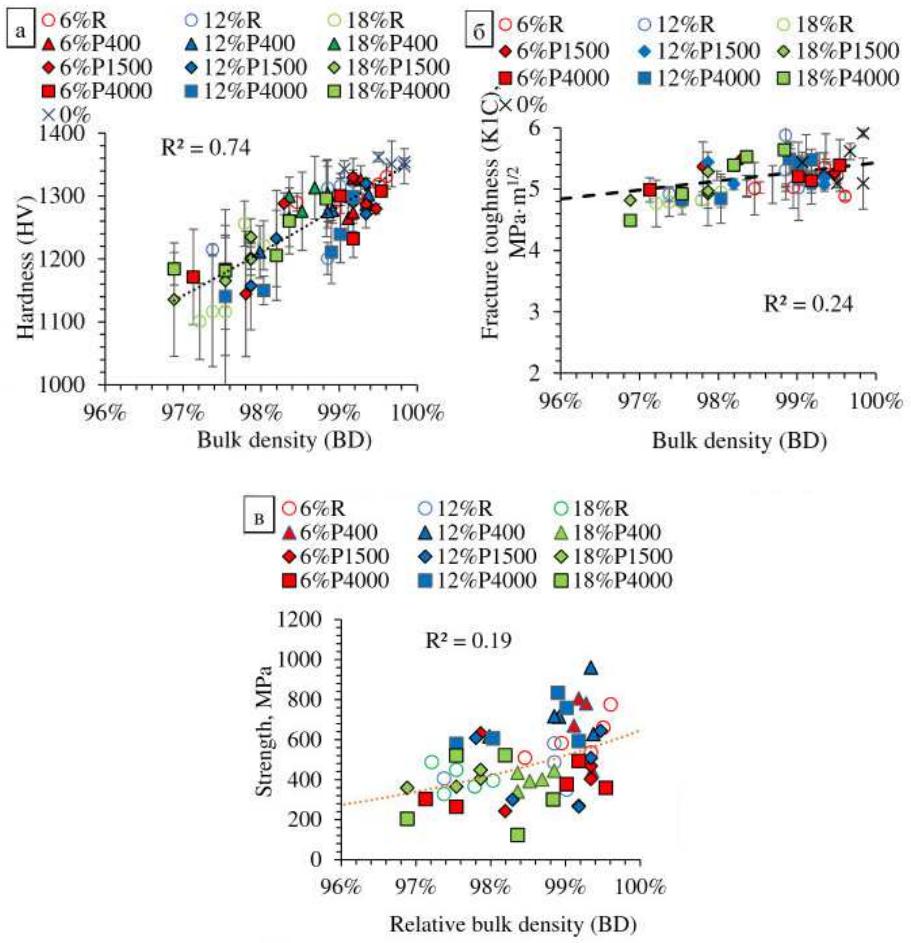


Рис. 4.7. Зависимости твердости (а), трещиностойкости (б) и прочности (в) от плотности спеченных образцов

Закономерность (4.2) хорошо описывает полученные данные. Значение  $HV_0 = 1366$  выше значений твердости тетрагонального оксида циркония, полученных в других исследованиях, из-за меньшего диаметра зерен. Полученное значение соответствует тетрагональному оксиду циркония с размером зерен менее 200 нм [26]. Зависимость вязкости разрушения полученных образцов от плотности хорошо описывается степенной зависимостью, которая применяется для металлооксидной керамики [8]:

$$K_{IC}(\rho) = K_{ICO} \left(1 - \frac{1 - BD}{P_0}\right)^n, \quad (4.6)$$

где  $n = 1,35$  и  $P_0 = 0,49$  – типичные параметры для оксидной керамики;  $K_{ICO} = 5,43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  – вязкость разрушения материала без пор.

Уравнение (4.6) удовлетворительно описывает полученные данные. Рост вязкости разрушения при увеличении относительной плотности с 96 до 100 % относительно мал (с 4,8 до 5,4 МПа·м<sup>1/2</sup>), так как плотность слабо влияет на вязкость. Значение вязкости разрушения всех спеченных образцов (от 4,5 до 5,9) оказалось меньше (рис. 4.7б), чем у мелкозернистых образцов тетрагонального оксида циркония из-за меньшего диаметра зерен. Полученное значение соответствует вязкости разрушения оксида циркония с диаметром зерен менее 200 нм [26]. Прочность, которая зависит от вязкости разрушения и размера критического дефекта можно представить в виде экспоненциальной зависимости от пористости [27, 28]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-c_2(1-BD)}, \quad (4.7)$$

где  $\sigma_0 = 657$  МПа – прочность материала без пор;  $c_2 = 21,0$  – эмпирическая константа.

Можно заметить слабую тенденцию к росту прочности при росте плотности (рис. 4.7в). Рост плотности происходит благодаря уменьшению размеров дефектов, которые косвенно зависят от пористости. Уравнение (4.7) плохо описывает эту закономерность из-за большого разброса данных, обусловленного широким разбросом размеров пор. Относительно низкое значение прочности всех спеченных образцов обусловлено низкой вязкостью разрушения и неоднородным распределением дефектов, которые присутствуют даже в образцах с оклонулевой пористостью. Прочность образцов, прессованных без пластификатора, не была исследована, так как в них сохранились трещины.

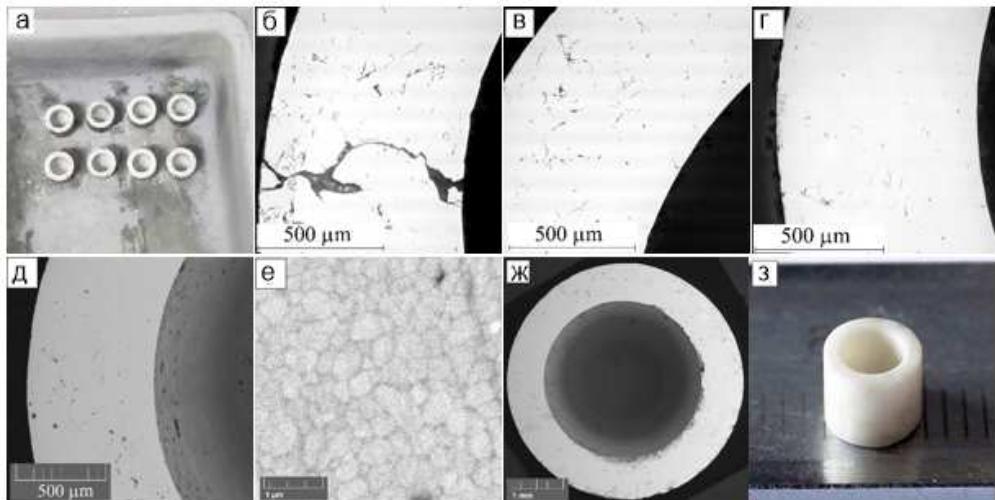


Рис. 4.8. Заготовки цилиндрических стаканов перед спеканием (а) и одного из стаканов после спекания (б); микроструктуры стаканов, полученных спеканием порошков 12 %PEG400 (в), 18 %R (г) и 12 %R (д-з)

Для качественной проверки необходимости применения связки приготовленные смеси были использованы для прессования при давлении 300 МПа заготовок малоразмерных стаканов, которые затем спекались вместе с остальными образцами (рис. 4.8). При прессовании возникали растягивающие напряжения, которые приводили к разрушению заготовок, полученных из порошка без пластификатора (0%) и с содержанием связки 6% (6%R, 6%P400, 6%P1500, 6%P4000). Данные материалы обладали недостаточной прочностью и пластичностью. Все остальные заготовки, прессованные из порошков, содержащих 12 и 18% пластификатора, сохранились (рис. 4.8а). После спекания все стаканы сохранили заданную форму (рис. 4.8б, в). Однако в некоторых образцах, полученных из смесей, содержащих 12% связки (12%P400, 12%P1500, 12%P4000), были обнаружены трещины, как показано на рис. 4.8б. Данные трещины образовались еще в процессе прессования. Наибольшей плотностью и наименьшей пористостью обладал образец (рис. 4.8з), полученный из смеси с содержанием пластификатора 12% на основе каучука (12%R). Образцы, содержащие 18% связки, обладали низкой относительной плотностью (менее 98,5%) и повышенной пористостью, что хорошо видно на микроструктуре одного из них (см. рис. 4.8б). Таким образом, использование смесей стабилизированного диоксида циркония пластифицирующими добавками из растворов ПЭГ в воде и каучука в бензине позволяет прессовать заготовки изделий с удовлетворительными значениями плотности, твердости и вязкости разрушения.

### **Заключение**

1. При отсутствии пластификатора при одностороннем прессовании заготовок из порошка нанодисперсного стабилизированного диоксида циркония образуются расслойные трещины или происходит разрушение заготовок из-за возникновения высоких внутренних напряжений и низкой прочности. При использовании 6–18% пластификатора в виде растворов полиэтиленгликоля в воде или каучука в органическом растворителе удается сформировать образцы без трещин и цельные малоразмерные заготовки сложной формы.

2. Исследование плотностей спрессованных заготовок после удаления из них пластификатора показало, что происходит экспоненциальный рост относительной плотности заготовок с 34 до 54% при увеличении давления прессования. Рост плотности ограничен относительной концентрацией оксида циркония в прессуемой смеси. В данную закономерность удовлетворительно вписываются плотности всех изготовленных прессовок, полученных как без пластификатора, так и с ним. Согласно описанной модели, все применяемые в работе растворы пластификатора заполняют поры и удаляются из них на начальной стадии спекания, когда происходит плавление и удаление растворов пластификатора из заготовок, не ока-

зывают заметного влияния на конечную плотность заготовок. Исследование показало, что оптимальным является использование 12 %-го раствора ПЭГ-1500 в воде. Такие образцы имеют на 4 % увеличенную плотность заготовок для спекания относительно общей закономерности.

3. Усадка образцов при спекании зависит от относительной плотности спрессованных заготовок. Чем выше относительная плотность заготовок, тем меньше усадка образца. При спекании происходит рост плотности вплоть до 6,1 г/см<sup>3</sup>, близкий к теоретическому значению плотности оксида циркония. Плотность спеченных образцов линейно зависит от относительной плотности заготовок, полученных при определенном давлении. При увеличении объемной доли связки происходит уменьшение плотности заготовок и, соответственно, плотности спеченных из них образцов.

4. При увеличении плотности спеченных образцов с 96,9 до 99,6 % за счет увеличения давления прессования и снижения концентрации связующего материала в исходном порошке происходит снижение концентрации микропор в микроструктуре, что приводит к росту твердости с 1100 до 1350 HV по экспоненциальной закономерности и трещиностойкости с 4,5 до 5,9 МПа·м<sup>1/2</sup> по степенной закономерности.

5. Фазовый состав и кристаллическая структура спеченных образцов не зависят от вида используемого пластификатора, его концентрации и давления.

6. Использование 12 %-го раствора пластификатора (каучука и ПЭГ) позволяет избежать формирования расслойных трещин при прессовании заготовок малоразмерных изделий (стаканов диаметром 5 мм и высотой 4,5 мм).

*Финансирование работы.* Работа выполнена в рамках государственного задания ХФИЦ ДВО РАН 075-01108-23-02.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO<sub>2</sub>-based ceramics / H. Guo, T.J. Bayer, J. Guo [et al.] // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 136. – P. 141–148.
2. Порозова, С. Воздействие высоких давлений при прессовании нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры материала / С. Порозова, Л. Сиротенко, В. Шоков // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – №. 3. – P. 49–56.
3. Enhanced mechanical properties of 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> incorporating tourmaline particles / Y. Song, D. Zhu, J. Liang, X. Zhang // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, No. 13. – P. 15550–15556.
4. Sablina, T.Y. Influence of the Grain Size of ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Ceramics on the Hardness, Fracture Toughness and Formation of a Transformation-Deformation Relief in the Indentation Zone / T.Y. Sablina, I. Sevostyanova, G. Shlyakhova // Russian Physics Journal. – 2022. – Vol. 65, No. 4. – P. 635–642.

5. Influence of the synthesis process on the features of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  powders obtained by the solgel method / N. Mamana, A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz [et al.] // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, No. 5. – P. 6421–6426.
6. Preparation of presintered zirconia blocks for dental restorations through colloidal dispersion and cold isostatic pressing / N.F. Amat, A. Muchtar, M.S. Amril [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, No. 6. – P. 6409–6416.
7. Theory and technology of sintering processes, thermal and thermochemical treatment / E. Dudnik, Z. Zuitseva, A. Shevchenko, L. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1995. – Vol. 34, No. 5–6.
8. High fracture toughness of 3Y-TZP ceramic over a wide sintering range / M. Xue, S. Liu, X. Wang, K. Jiang // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 244. – P. 122693.
9. Microstructural Characteristics of 3Y-TZP Ceramics and Their Effects on the Flexural Strength / M.F.R.P. Alves, L.Q.B. de Campos, B.G. Simba [et al.] // Ceramics. – 2022. – Vol. 5, No. 4. – P. 798–813.
10. Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide / J. Hjerppe, P.K. Vallittu, K. Fröberg, L.V. Lassila // Dental materials. – 2009. – Vol. 25, No. 2. – P. 166–171.
11. Lyubushkin, R. Fabrication and properties of zirconium ceramic from zirconium dioxide nanopowder / R. Lyubushkin, V. Sirota, O. Ivanov // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol. 68. – P. 61–64.
12. Injection molding, debinding and sintering of  $\text{ZrO}_2$  ceramic modified by silane coupling agent / L. Deng [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, No. 4. – P. 1566–1573.
13. Akimov, G.Y. Effect of the pressure of cold isostatic pressing and the sintering temperature on the properties of ceramics made of partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  / G.Y. Akimov, V. Timchenko, E. Chaika // Refractories and industrial ceramics. – 1997. – Vol. 38. – P. 310–314.
14. MgO refractory doped with  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles: influence of cold isostatic and uniaxial pressing and sintering temperature in the physical and chemical properties / C. Gómez-Rodríguez, D. Fernández-González, L.V. García-Quiñonez [et al.] // Metals. – 2019. – Vol. 9, No. 12. – P. 1297.
15. Discrete element simulation of powder compaction in cold uniaxial pressing with low pressure / J. Rojek, S. Nosewicz, K. Jurczak [et al.] // Computational Particle Mechanics. – 2016. – Vol. 3. – P. 513–524.
16. Balshin, M.Y. The theory of the process of pressing / M.Y. Balshin // Vestnik Metalloprom. – 1938. – Vol. 18, No. 2. – P. 124–137.
17. Niesz, D.E. A review of ceramic powder compaction / D.E. Niesz // KONA Powder and Particle Journal. – 1996. – Vol. 14. – P. 44–51.
18. Özkan, N. Characterization of die-pressed green compacts / N. Özkan, B.J. Briscoe // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – Vol. 17, No. 5. – P. 697–711.
19. Investigation of the solvent debinding in the injection molding of  $\text{ZrO}_2$  ceramics using LDEP, HDPE and wax binders / M. Zhao[ et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, No. 3. – P. 3894–3901.

20. Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositions / T. Norfauzi, A. Hadzley, U. Azlan [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, No. 6. – P. 5114–5123.
21. Jung, J.-H. Effect of organic additives on microstructure and green density of zirconia granules using H<sub>2</sub>O solvent / J.-H. Jung, S.-J. Lee // Journal of Powder Materials. – 2017. – Vol. 24, No. 2. – P. 147–152.
22. Synthesis, vacuum sintering and dielectric characterization of zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>) nanopowder / R. Pazhani, H.P. Kumar, A. Varghese [et al.] // Journal of alloys and com-pounds. – 2011. – Vol. 509, No. 24. – P. 6819–6823.
23. Preparation and microstructural analysis of high-performance ceramics / U. Täffner, V. Carle, U. Schäfer, M.J. Hoffmann. – 2004.
24. Compacting of highly dispersed ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders / A. Burlachenko, Y.A. Mirovoy, A. Rygin [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2051, No. 1.
25. Luo, J. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics / J. Luo, R. Stevens // Ceramics International. – 1999. – Vol. 25, No. 3. – P. 281–286.
26. Trunec, M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics / M. Trunec // Ceramics-Silikáty. – 2008. – Vol. 52, No. 3. – P. 165–171.
27. Ryshkewitch, E. Compression strength of porous sintered alumina and zirconia: 9th communication to ceramography / E. Ryshkewitch // Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36, No. 2. – P. 65–68.
28. Influence of the total porosity on the properties of sintered materials – A review / F. Ternero, L.G. Rosa, P. Urban [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11, No. 5. – P. 730.

## **Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА NASICON ПИРОЛИЗОМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

---

**Д.Н. Грищенко, М.А. Медков**

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

**Аннотация.** Метод пиролиза органических растворов является перспективным методом синтеза низкоразмерной и однородной по фазовому составу керамики NASICON. Представлены различные способы получения составов семейства  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) и исследованы закономерности фазообразования в зависимости от условий синтеза и состава предшественников. Исследовано влияние сверхстехиометрических количеств натрия, фосфора на фазовый состав продуктов синтеза. Изучено влияние соотношения компонентов на структуру и свойства материала. Синтезированные образцы исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, полнопрофильного анализа по методу Ритвельда. Метод способствует разработке и получению более перспективных каркасных структур с высокой ионной подвижностью и позволяет производить NASICON как в виде объемных керамических материалов, так и тонкослойных покрытий. Преимуществами представленного метода являются: возможность спекания при более низкой температуре, отсутствие необходимости контролировать множество параметров во время синтеза, минимизация длительности и многостадийности процесса. Процесс получения конечного продукта занимает около 8 ч, что является наименьшим из всех альтернативных способов его синтеза.

**Ключевые слова:** NASICON, твёрдый электролит, пиролиз растворов в расплаве, фазовый состав.

К универсальным химическим источникам тока, отличающимся высокой плотностью накапливаемой энергии и эффективным ее сохранением при определенных условиях эксплуатации, относятся Li-ионные проводники. Основными недостатками являются: низкая устойчивость к избыточному заряду и полному разряду батареи; ухудшение работы при высоких и снижение емкости при низких температурах; взрывоопасность при нарушении герметичности корпуса. Достаточные ресурсы натриевого сырья и его относительно невысокая стоимость, в отличие от литиевого,

делает Na-ионные аккумуляторы перспективными кандидатами для замены Li-ионных. Их преимущество заключается в сохранении энергии как при экстремально низких температурах, так и при перепаде температур.

Натриевые суперионные проводники были открыты в 70-х гг. XX в. [1, 2]. Общая формула, предложенная авторами, выглядит следующим образом:  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  (где  $0 \leq x \leq 3$ ). Интерес к изучению твердых электролитов с тех пор не снижается. Составы NASICON могут быть получены в виде поликристаллических керамических компактов, монокристаллов или тонких пленок в зависимости от назначения материала. Основное применение этого типа соединений – твердый электролит в натрий-ионной аккумуляторной батарее. Тонкие или толстые пленки твердого электролита NASICON используются для ионоселективных электродов или газовых сенсорных устройств [3–6]. Кристаллическая структура NASICON меняется при изменении значения  $x$  в общей формуле. В диапазонах  $0 \leq x < 1,8$  и  $2,2 < x \leq 3$  она обладает ромбоэдрической сингонией с пространственной группой  $\bar{R}\bar{3}c$ . В диапазоне  $1,8 \leq x \leq 2,2$  она имеет моноклинную сингонию с пространственной группой  $C2/c$  [7]. Основной функцией электролита является перенос ионов, поэтому первостепенное внимание уделяется ионной проводимости полученных материалов. В структуре ромбоэдрической конфигурации ионы  $\text{Na}^+$  могут занимать две позиции, в моноклинной структуре – три позиции [7], т.е. моноклинная структура имеет больше путей ионной передачи. Известно также [8], что моноклинная структура имеет более низкую энергию активации миграции  $\text{Na}^+$ , чем ромбоэдрическая структура, что определяет более высокую ионную проводимость материала. Таким образом, проводимость композитов имеет самые высокие значения в диапазоне  $1,8 \leq x \leq 2,2$ . Именно в этом интервале сосредоточены основные исследования свойств суперионных проводников. И, как было установлено [9], самой высокой ионной проводимостью, по сравнению с другими типами NASICON из указанного диапазона, обладает состав  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . В базе ICDD PDF-2 этот состав характеризуется данными файла PDF 01-084-1200. Параметры кристаллической решетки, Å:  $a = 15,6513$ ;  $b = 9,055$ ;  $c = 9,2198$ ;  $\beta$  (°) = 123,742, пространственная группа –  $C2/c$ .

Открытие высокой ионной проводимости ионов натрия в составах NASICON вызвало интерес к их всестороннему изучению и разработке новых методов синтеза. Обзор статей, демонстрирующий прогресс в области твердотельных электролитов NASICON для натрий-ионных батарей, включающий их проводящие свойства, механизм ионной диффузии, совместимость электролитов с катодом и анодом, представлен в работе [10]. В настоящее время существует множество методов синтеза NASICON: твердофазный [11–13], золь-гель [14–16], негидролитический [17], соосаждения [18], механохимический синтез [19] и др. Свойства,

состав и структура NASICON зависят от способа его получения. Существуют два основных метода синтеза NASICON: керамический (твердофазный) и золь-гель. Первый метод является наиболее распространенным, поскольку считается более простым и менее материально затратным. Обычно он состоит из стадий, которые повторяют несколько раз для получения однородного по составу продукта. Стадии включают измельчение, прессование и прокаливание при температуре выше 1100 °C. Второй метод заключается в гидролизе и конденсации различных алкоголятов металлов, приводящих к образованию геля. Последующая термическая обработка завершает превращение металлоорганического предшественника в оксиды металлов. Известно, что золь-гель метод позволяет получить NASICON с большей однородностью при меньших температурах прокаливания. Однако процесс, занимающий не менее 20 ч, требует контроля за множеством параметров во время синтеза. Имеют значение pH, скорость добавления компонентов, температура растворов и проч. Керамический метод также имеет ряд недостатков. Основные из них – многостадийность и длительность процесса, который занимает не менее 30 ч. Потенциально нежелательным во время синтеза является образование продукта с крупным размером зерен, что впоследствии приводит к получению менее плотноспеченного материала и негативно влияет на ионную проводимость. Литературные данные указывают на невозможность получения размера зерна менее 1 мкм керамическим методом. Золь-гель более предпочтительный метод, поскольку достигается образование NASICON с зернами около 0,2 мкм. Указанные недостатки влияют на воспроизведимость полученного состава. В твердофазном методе прогнозировать количество непрореагировавших предшественников весьма затруднительно. В золь-гель методе невозможно воссоздать единые условия синтеза, где даже скорость добавления компонентов часто имеет принципиальное значение.

Получить чистый продукт указанными традиционными методами достаточно сложно. Синтез NASICON обычно сопровождается образованием дополнительных фаз:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Чаще всего это  $\text{ZrO}_2$  моноклинной или тетрагональной сингонии. Присутствие примесных фаз может значительно ухудшить характеристики созданных керамических материалов. Считается, что диоксид циркония и различные силикатные фазы снижают ионную проводимость электролитов [20]. Фосфаты и аморфные стеклообразные фазы признаны химически нестабильными [21], и их наличие в NASICON приводит к ограниченной практической применимости материалов. Идентификация вторичных фаз имеет решающее значение для определения их потенциального влияния на характеристики NASICON.

На общую электропроводность материала влияет его микроструктура, а именно: размер зерна и характер поверхности кристалла. Для синтеза низкоразмерной, сложнооксидной керамики используется метод Печини и его разновидность – глицин-нитратный метод [22], где для растворения всех компонентов, а также в качестве «топлива» служат полифункциональные органические молекулы, способные образовывать хелатные комплексы с металлами и сгорать в процессе пиролиза. В этом случае достигается равномерное распределение ионов различных металлов сначала в растворе, а затем в резиноподобном прекурсоре. При сжигании последнего и дальнейшей термообработке образуется однофазная, высокодисперсная, сложнооксидная керамика. При приготовлении исходной многокомпонентной смеси различных по химической природе реагентов для синтеза NASICON методом Печини сталкиваются с проблемой удержания их в растворённом состоянии для последующего пиролиза. Для решения этой проблемы мог бы быть использован экстракционно-пиролитический метод [23], в котором для получения гомогенного раствора к экстрактам карбоксилатов металлов добавлены, например, тетраэтоксисилан и трибутилfosфат. Однако в данном случае использование указанного метода затруднительно, что связано с низкими коэффициентами распределения при экстракции натрия. Наиболее перспективным методом синтеза однородной по фазовому составу низкоразмерной керамики, на наш взгляд, является метод пиролиза органических растворов, содержащих молекулярные предшественники NASICON.

Проведен комплекс исследований по разработке и применению метода пиролиза органических растворов для получения NASICON. Основные стадии процесса синтеза заключаются в следующем. В растворителе в определенной последовательности растворяют все компоненты прекурсора. При нагревании удаляют растворитель. Полученный прекурсор подвергают термической обработке в муфельной печи для формирования аморфного порошка, который затем измельчают ручным сухим способом и подвергают пиролизу. Процесс получения NASICON методом пиролиза органических растворов занимает 6–9 ч в зависимости от состава органической смеси.

В работе [24] в качестве предшественников для получения  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  использованы: дихлорид цирконила восьмиводный ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), олеат натрия ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ ), трибутилфосфат ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ ), тетраэтоксисилан ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ), растворитель – этиловый спирт ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), канифоль (сосновая, марка «А»). В отсутствие канифоли в продукте синтеза образуется фаза  $\text{NaCl}$ , ионы которой при повышении температуры до 1000 °C встраиваются в NASICON с образованием  $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}\text{Cl}_x$ . В присутствии канифоли рентгенофазовый анализ (РФА) не обнаруживает фазы  $\text{NaCl}$  в составе конечного продукта. В расплаве канифоли, пред-

положительно, происходит взаимодействие хлорида натрия с абиетиновой кислотой с образованием резината натрия и выделением в газовую фазу HCl. В свою очередь резинат натрия в процессе обжига участвует в образовании NASICON. Смешивание стехиометрических количеств компонентов не позволяет получить однофазный состав. Отмечено присутствие значительного количества тетрагонального ZrO<sub>2</sub> в полученных образцах. Увеличение количества Na- и P-содержащих компонентов позволяет максимально снизить количество нежелательной фазы ZrO<sub>2</sub>, однако полностью удалить ее не удается (рис. 5.1).

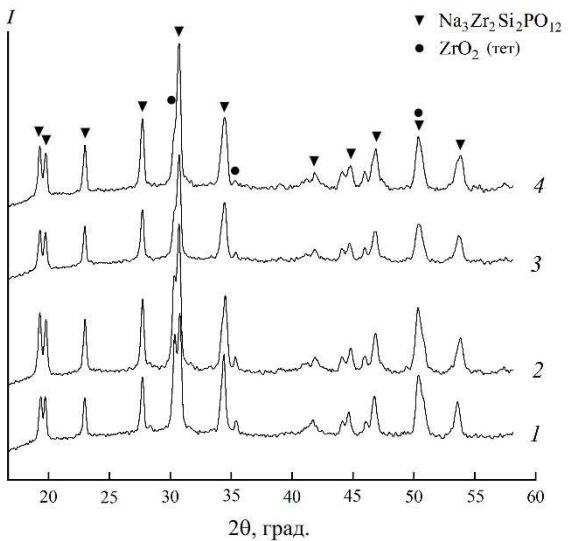


Рис. 5.1. Дифрактограммы синтезированного образца, отожженного при температуре 1000°C, с мольным соотношением компонентов прекурсора: 1 – Na:Zr:Si:P: 3,15:2:2:1,3; 2 – 3,3:2:2:1,3; 3 – 3,45:2:2:1,3; 4 – 3,6:2:2:1,3

Результаты расчета параметров элементарной ячейки свидетельствуют о ее существенном искажении. Высокие значения факторов достоверности ( $R_w$ ,  $R_{wp}$  и  $\chi^2$ ) обусловлены несовпадением кристаллических решеток с образцом сравнения. Морфология образцов не отличается однородностью. В образцах присутствуют крупные частицы с формой кристалла – звездчатый кубооктаэдр со средней длиной ребра 0,8 мкм, а также мелкие со средней длиной ребра 0,2 мкм (рис. 5.2а). Состав частиц, отличающихся дисперсностью, также неодинаков. По данным энергодисперсионных спектров, мелкие и крупные частицы состоят из одного набора элементов, но их количественное содержание различно (рис. 5.2б, в). Таким образом, наличие тетрагонального ZrO<sub>2</sub> в образцах, а также неоднородность состава являются основными недостатками способа, в которых используется дихлорид циркония в качестве Zr-содержащего компонента прекурсора.

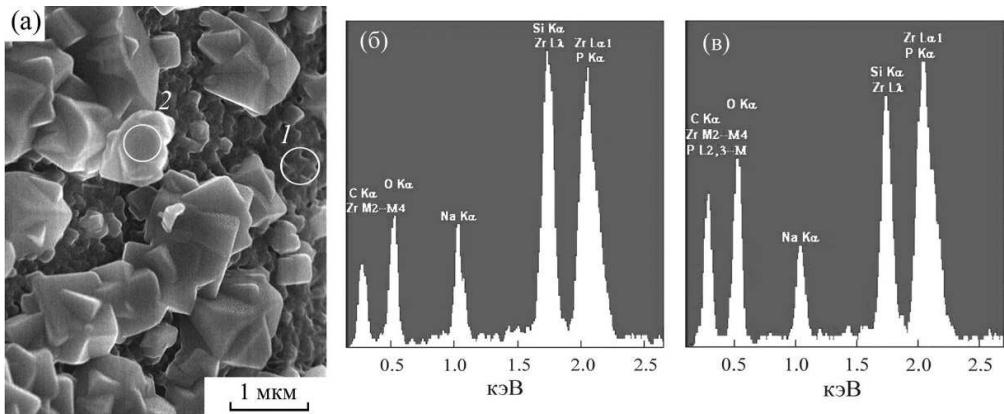


Рис. 5.2. Микрофотография образца, полученного при температуре 1000 °C (а) из прекурсора с мольным соотношением компонентов в расплаве канифоли  $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P} = 3,45:2:2:1,3$ , и его энергодисперсионные спектры в областях сканирования: 1 (б), 2 (в)

В работах [25, 26] для получения  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  методом пиролиза органических растворов использован следующий состав прекурсора: олеат цирконила ( $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_5\text{Zr}$ ), олеат натрия ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ ), трибутилфосфат ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ ), тетраэтоксисилан ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ), органический растворитель – толуол ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Исследования показали, что смешивание исходных компонентов в стехиометрических отношениях ( $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P} = 3:2:2:1$ ) позволяет получить продукт, состоящий из трех фаз: моноклинный  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (PDF 01-084-1200), триклинический  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  (PDF 00-039-0209), тетрагональный  $\text{ZrO}_2$  (PDF 01-079-1769). Опытным путем установлено, что образование максимально чистого целевого продукта ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) происходит при следующих мольных отношениях компонентов: 3,2:2,1:2:1,4. Результаты наших исследований свидетельствуют о возможности образования  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  при смешивании исходных компонентов в диапазоне мольных соотношений 3,2:2,1:2:1,4 – 3,6:2,4:2:1,4, т.е. 20%-е увеличение Zr в системе при одновременном увеличении Na с сохранением отношения  $\text{Na}:\text{Zr} = 1,5$  не влечет образования дополнительных фаз или увеличения фазы  $\text{ZrO}_2$ . Таким образом, дополнительные количества Na в присутствии повышенного содержания P препятствуют образованию фазы  $\text{ZrO}_2$  в NASICON. В результате при температуре обжига 1000–1100 °C получены образцы со средним размером зерна 0,2 мкм и незначительной примесью тетрагонального диоксида циркония. Увеличение длительности обжига несущественно меняет морфологию образцов (рис. 5.3). Исследована электрическая проводимость твердотельных образцов, отличающихся составом прекурсора, значением давления при прессовании и длительностью обжига. Лучшие показатели проводимости имеет образец с составом прекурсора 3,2:2,1:2:1,4, т.е. с минимальными сверхстехиометрическими количествами компонентов. Удельная электро-

проводность составляет  $4,46 \cdot 10^{-5}$  См/см. Значение снято при комнатной температуре ( $23^{\circ}\text{C}$ ) для образца, спрессованного при 300 МПа без последующего обжига. Результат не позволяет сказать о получении хорошего проводника. Лучшие значения электрической проводимости ( $1,2 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-3}$  См/см) показывают образцы NASICON, полученные методом искрового плазменного спекания [27]. Для материалов, изготовленных традиционными методами, характерны следующие ее значения:  $8,57 \cdot 10^{-5} - 1,28 \cdot 10^{-3}$  См/см. Большой разброс данных в основном объясняется разной плотностью и микроструктурой образцов, что напрямую связано с условиями их обработки и прессования. Так, например, в работах [20, 28] материал прессовался при 98 МПа, в работах [29, 30] – при 150 МПа, в работе [18] – при 300 МПа, в работе [16] – при 500 МПа. Длительность спекания полученных твердотельных образцов также существенно различалась и составляла от 6 до 40 ч. А, как известно [15, 16, 18], условия подготовки материала являются ключевым фактором, определяющим показатели проводимости для исследуемых материалов. Скорее всего, сравнительно низкие значения удельной электропроводности NASICON, полученные в нашей работе, связаны с наличием в составе образца некоторого количества  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной сингонии. Хотя принято считать, что общую проводимость керамики снижает в основном моноклинная фаза  $\text{ZrO}_2$  [5]. Кроме этого, параметры элементарной ячейки образца, исследуемого на ионную проводимость, составляют, Å:  $a = 15,6745$ ;  $b = 9,0720$ ;  $c = 9,2053$ ;  $\beta(^{\circ}) = 124,011$ . Они больше соответствуют эталонной структуре  $\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$  с параметрами решетки, Å:  $a = 15,669$ ;  $b = 9,246$ ;  $c = 9,055$ ;  $\gamma(^{\circ}) = 124,120$ ; пространственная группа – B2/b; PDF 01-084-1317. Как известно [9], отклонение от параметров NASICON  $x = 2$ , отрицательно оказывается на значениях электропроводности. Вероятно, на низкую проводимость повлияли и другие факторы, например отсутствие дополнительного обжига спрессованного образца.

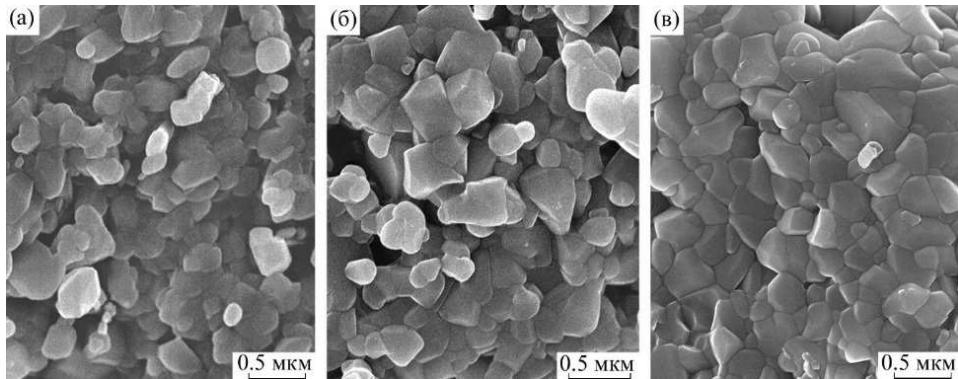


Рис. 5.3. Микрофотографии образца, полученного при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  из прекурсора с мольным соотношением компонентов  $\text{Na:Zr:Si:P} = 3,2:2,1:2:1,4$  с длительностью обжига, ч: 3 (а), 6 (б), 9 (в)

В работе [31] предложен еще один способ синтеза NASICON. Компонентами прекурсора служили: ацетилацетонат циркония ( $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ), олеат натрия ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ ), трибутилfosфат ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ ), тетраэтоксисилан ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ), канифоль (сосновая, марка «А», ГОСТ 19113–84). В качестве растворителя в используемом методе выступил этиловый спирт ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). В указанной работе продемонстрирована возможность получения различных материалов линейки  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  в диапазоне  $0 < x < 3$  пиролизом растворов в расплаве канифоли. В данном случае использование канифоли позволяет избежать дробной кристаллизации или дробного выделения аморфного осадка из смеси компонентов при испарении растворителя, поскольку все составляющие растворяются в расплаве канифоли. В отсутствие канифоли прекурсор после отгонки растворителя представляет собой аморфный осадок, а основным продуктом обжига прекурсора при температуре 1000 °С является паракелдышит ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ ) с примесями NASICON и  $\text{ZrO}_2$ .

Пиролиз органических растворов в расплаве канифоли исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, приводит к получению составов, отличных от заданных, и присутствию примесных фаз. Все образцы имеют двухфазный или трехфазный состав (табл. 5.1). Причиной может служить недостаток элементов Na и P в системе.

*Таблица 5.1*

**Получение NASICON из стехиометрических количеств компонентов при температуре 1000 °С**

№ п/п	Заданный состав	Состав прекурсора, Na:Zr:Si:P, мол.	Состав продукта синтеза
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	2:2:1:2	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{тет}) + \text{ZrO}_2(\text{мон})$
2	$\text{Na}_{2,5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_{12}$	2,5:2:1,5:1,5	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,833}\text{Si}_{1,333}\text{P}_{1,667}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{тет})$
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3:2:2:1	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{тет})^* + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
4	$\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$	3,12:2:2,12:0,88	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
5	$\text{Na}_{3,35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,35}\text{P}_{0,65}\text{O}_{12}$	3,35:2:2,35:0,65	$\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

*Примечания:* \* – незначительное содержание примесной фазы; \*\* – наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

Считается, что Na и P испаряются в процессе высокотемпературной обработки прекурсора. Для сокращения потерь этих элементов предлагают разные стратегии: обжиг в закрытой системе [28], компенсацию введением дополнительных количеств этих компонентов [16], ступенчатый процесс спекания с понижением температуры обжига [32]. Испарение на-

трия маловероятно; он не образует летучих соединений. Скорее всего, дефицит тех или иных компонентов возникает вследствие создания примесей либо участия в образовании рентгеноаморфной фазы. Так, в работе [32] в образцах обнаружен недостаток кремния в образовавшемся NASICON и доказано, что Si является компонентом стеклофазы, образующейся на границах зерен материала. В случае недостатка натрия при твердофазном синтезе в конечных продуктах нередко встречаются непреагировавшие предшественники [11].

В нашей работе используется компенсация недостающих количеств компонентов. Предварительные исследования для состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  показали, что достаточным для компенсации недостатка элементов в системе являются дополнительные количества  $\text{Na} = 5 \text{ мол. \%}$  и  $\text{P} = 20 \text{ мол. \%}$ . Эти же мольные проценты избыточных количеств элементов  $\text{Na}$  и  $\text{P}$  использованы для получения остальных NASICON. В таблице 5.2 представлены составы продукта синтеза при изменении концентраций компонентов прекурсора. Единственный состав, полученный без примесей, –  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (№ 3, см. табл. 5.2), остальные содержат паракелдышиит или тетрагональный  $\text{ZrO}_2$ . Естественно, чем больше примесной фазы находится в продукте синтеза, тем сильнее его дифракционная картина не совпадает с ожидаемым результатом. Получение NASICON желаемого состава требует изменения концентраций компонентов в органической смеси. Известно [26], что содержание примеси  $\text{ZrO}_2$  можно минимизировать, увеличивая количество  $\text{Na}$  в составе прекурсора. Присутствие паракелдышиита является следствием нехватки P-содержащего компонента в составе смеси [25].

*Таблица 5.2*

#### **Влияние избытка $\text{Na}$ и $\text{P}$ на состав продукта синтеза NASICON**

№ п/п	Состав прекурсора, $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P}$ , мол.	Ожидаемый состав	Состав продукта синтеза
1	2,1:2:1:2,4	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{тет})$
2	2,63:2:1,5:1,8	$\text{Na}_{2,5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{2,5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{тет})^*$
3	3,15:2:2:1,2	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
4	3,28:2:2,12:1,056	$\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7^*$
5	3,52:2:2,35:0,78	$\text{Na}_{3,35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,35}\text{P}_{0,65}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3,35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,35}\text{P}_{0,65}\text{O}_{12}^{**} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

*Примечания:* \* – незначительное содержание примесной фазы; \*\* – наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

Согласно этим сведениям, проведена коррекция дополнительных количеств  $\text{Na}$  и  $\text{P}$  для минимизации примесных фаз в составе синтезируемых материалов. Получены следующие результаты. Состав  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$

( $x = 1$ ) не удалось получить без примеси  $\text{ZrO}_2$ . Минимальное содержание  $\text{ZrO}_2$  получено при дополнительных  $\text{Na} = 11$  мол. % и  $\text{P} = 20$  мол. %. Состав  $\text{Na}_{2,5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_{12}$  ( $x = 1,5$ ) получен без примеси  $\text{ZrO}_2$  при содержании сверхстехиометрических количеств  $\text{Na} = 8$  мол. % и  $\text{P} = 20$  мол. %. Состав  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ( $x = 2$ ), как уже было указано, получен без примесей при добавлении  $\text{Na}$  и  $\text{P}$  в количествах 5 и 20 мол. % соответственно. Для получения  $\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$  ( $x = 2,12$ ) необходимо дополнительно 5 мол. %  $\text{Na}$  и 23 мол. %  $\text{P}$ . Состав  $\text{Na}_{3,35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,35}\text{P}_{0,65}\text{O}_{12}$  ( $x = 2,35$ ) без примеси паракелдышиита не получен. Минимального количества  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  можно добиться при содержании сверхстехиометрических количеств  $\text{Na} = 5$  мол. % и  $\text{P} = 27$  мол. %. Составы  $x = 1; 1,5; 2,35$  обладают ромбоэдрической сингонией с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Составы  $x = 2; 2,12$  имеют моноклинную сингонию с пространственной группой  $C2/c$ . Из всего вышесказанного следует, что пиролизом смеси органических растворов при температуре обжига 1000°C можно получить различные составы NASICON без примесей в интервале  $1,5 \leq x \leq 2,12$ . Диапазон ограничен данными используемой базы ICDD. Указанные дополнительные количества  $\text{Na}$  и  $\text{P}$  компенсируют нехватку элементов и позволяют получить желаемый состав (рис. 5.4).

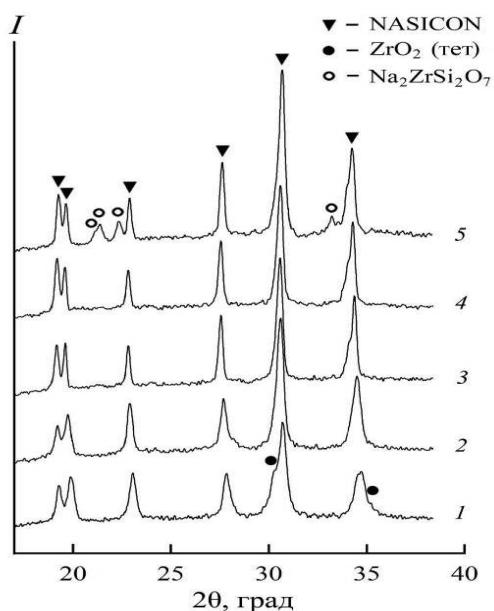


Рис. 5.4. Дифрактограммы составов  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ :  $x = 1$  (1);  $x = 1,5$  (2);  $x = 2$  (3);  $x = 2,12$  (4);  $x = 2,35$  (5)

Изучено влияние дополнительных количеств  $\text{Na}$  и  $\text{P}$ , превышающих компенсирующие. На рисунке 5.5 представлены дифрактограммы ожи-

даемого состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  с дополнительными Na и P в количествах 5 и 20 мол. %; 10 и 20 мол. %; 10 и 30 мол. % соответственно. NASICON на рис. 5.4 (1) идентифицирован как  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . Дифрактограмма рис. 5.5 (2) имеет профиль, типичный для состава  $\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$ , что подтверждает увеличенное изображение. Дифракционные пики на рис. 5.5 (1), (3) идентичны; дифрактограммы соответствуют  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , т.е. дополнительные количества одновременно Na и P позволяют получить продукт с составом кристаллической фазы, практически не отличающейся от состава с компенсирующими количествами. Увеличение только Na способствует получению состава с более высоким значением  $x$ .

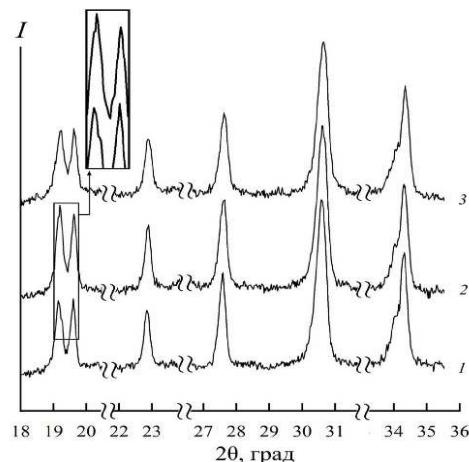


Рис. 5.5. Основные дифракционные максимумы состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (1); 10 и 20 (2); 10 и 30 (3) соответственно

Для всех исследуемых материалов были установлены количества дополнительных компонентов Na и P, при которых формируется тот же самый заданный состав. В таблице 5.3 указаны две различные комбинации сверхстехиометрических значений добавляемых элементов для каждого из исследуемых составов. По данным РФА, повышение концентраций Na и P сверхуказанных максимальных количеств приводит к значительному увеличению рентгеноаморфной фазы в материале. Результаты исследования (табл. 5.3) указывают на необходимость одновременного, непропорционального увеличения содержания Na и P в прекурсоре для сохранения состава, полученного при минимальных дополнительных количествах. Отношение  $\text{Na}/(\text{Si}+\text{P})$  для NASICON с различными  $x$ , где Zr имеет постоянное значение, определяет состав полученного материала. Можно сделать вывод о том, что для получения желаемого состава требуется соблюдение следующего условия: отношение мольных количеств компонентов образца  $\text{Na}/(\text{Si}+\text{P})$  должно соответствовать определенному значению для

каждого конкретного  $x$ . Для всех составов NASICON произведен расчет значений указанного отношения (см. табл. 5.3). Расчеты параметров элементарных ячеек кристаллических решеток экспериментальных образцов с минимальными дополнительными количествами Na и P, выполненные по методу Ритвельда, отражены в табл. 5.4. Для максимальных дополнительных количеств параметры аналогичны.

*Таблица 5.3*

**Варианты получения заданного состава NASICON  
при сверхстехиометрических количествах Na- и P-содержащих  
компонентов**

№ п/п	Состав продукта синтеза	Минимальные дополнительные количества Na и P, мол. %			Максимальные дополнительные количества Na и P, мол. %		
		Na	P	Na/(Si+P)	Na	P	Na/(Si+P)
1	Na <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>12</sub> + ZrO <sub>2</sub> (т)	8	15	0,654	11	20	0,653
2	Na <sub>2,5</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>1,5</sub> P <sub>1,5</sub> O <sub>12</sub>	6	16	0,818	10	25	0,815
3	Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>	5	20	0,984	10	30	1,00
4	Na <sub>3,12</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2,12</sub> P <sub>0,88</sub> O <sub>12</sub>	5	23	1,023	10	35	1,037
5	Na <sub>3,35</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2,35</sub> P <sub>0,65</sub> O <sub>12</sub> + Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5	27	1,108	10	45	1,119

*Таблица 5.4*

**Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток  
экспериментальных образцов NASICON**

Состав прекур- сора, Na:Zr:Si:P, мол.	Состав образца	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
2,16:2:1:2,3	PDF: 01-084-1197	8,9348	8,9348	22,8486	90	90	120
	Na <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	8,947(1)	8,947(1)	22,998(2)	90	90	120
2,65:2:1,5:1,74	PDF: 00-047-0515	8,980	8,980	22,930	90	90	120
	Na <sub>2,5</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>1,5</sub> P <sub>1,5</sub> O <sub>12</sub>	8,994(1)	8,994(1)	23,015(1)	90	90	120
3,15:2:2:1,2	PDF: 01-084-1200	15,6513	9,055	9,2198	90	123,742	90
	Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>	15,660(2)	9,058(1)	9,229(1)	90	123,840(5)	90
3,27:2:2,12:1,08	PDF: 01-084-1317	15,669	9,246	9,055	90	90	124,12
	Na <sub>3,12</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2,12</sub> P <sub>0,88</sub> O <sub>12</sub>	15,674(2)	9,240(1)	9,061(1)	90	90	124,16(4)

Окончание табл. 5.4

Состав прекурсора, Na:Zr:Si:P, мол.	Состав образца	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
3,52:2:2,35:0,82	PDF: 01-078-1240	9,097	9,097	22,680	90	90	120
	$\text{Na}_{3,35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,35}\text{P}_{0,65}\text{O}_{12}$	9,087(1)	9,087(1)	22,793(2)	90	90	120

Доказана возможность получения заданного состава NASICON при различных количествах Na и P в составе прекурсора. Однако, излишне добавленные компоненты, скорее всего, входят в состав рентгеноаморфной фазы, поскольку иных кристаллических структур, кроме NASICON, с помощью РФА выявлено не было. Микроскопия подтверждает наличие незначительного дополнительного количества стеклофазы в образцах с повышенным содержанием указанных элементов. На рисунке 5.6 приведен пример для состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . Средний размер зерна всех исследуемых материалов составляет 0,3 мкм.

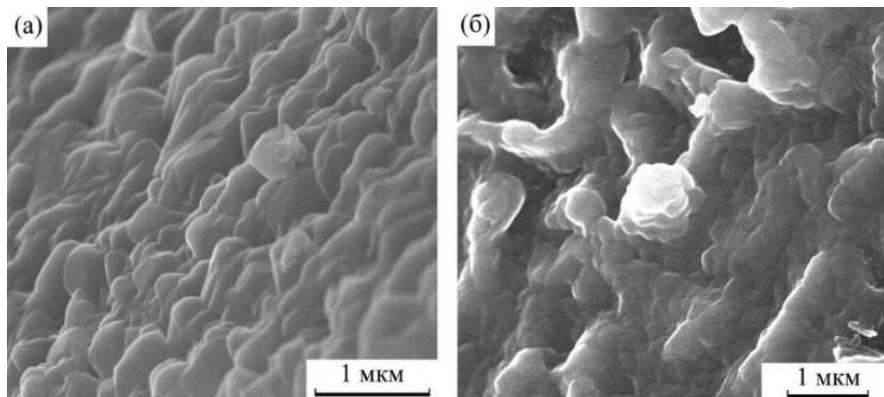


Рис. 5.6. Микрофотографии образцов состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (а); 10 и 30 (б) соответственно

В ряде работ изучено влияние дополнительных количеств натрия на проводимость NASICON ( $x = 2$ ) [30, 32–34]. Исследования однозначно указывают на увеличение ионной проводимости  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  при превышении стехиометрических количеств элемента на 5–10 %. Объясняют этот факт чаще всего увеличением концентрации носителей заряда. Таким образом, с одной стороны, установлено, что состав NASICON ( $x = 2$ ) имеет максимальную ионную проводимость. С другой стороны, доказано, что увеличение Na-содержащего компонента повышает ионную проводимость материала. Однако, как было показано ранее, увеличение натрия в  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  должно сопровождаться изменением соотношения Si/P для

сохранения электронейтральности состава, приводить к увеличению  $x$  и получению NASICON с  $x > 2$ , а следовательно, к уменьшению проводимости. Указанная противоречивая информация дает повод для выяснения причин изменения ионной проводимости материала с увеличением Na- и P-содержащих компонентов. Таким образом, имеет смысл изучить влияние дополнительных количеств натрия и фосфора на состав  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , полученный в условиях пиролиза растворов в расплаве канифоли, и его свойства. Интерес представляет не только изменение состава получаемых продуктов в зависимости от соотношения компонентов смеси, но и от температуры обжига.

Смешивание исходных компонентов в стехиометрических количествах для получения  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  и последующий обжиг ведут к следующим фазовым превращениям (рис. 5.7). При температуре 600 °C образец рентгеноаморфный; при температуре 700 °C образуется кристаллическая фаза тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ ; при температуре 900 °C к имеющейся фазе добавляются NASICON и паракелдышиит ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ ). С увеличением температуры обжига от 900 °C содержание  $\text{ZrO}_2$  в продукте синтеза уменьшается и в интервале температур 1100–1200 °C становится незначительным. Таким образом, тетрагональная фаза  $\text{ZrO}_2$ , скорее всего, является промежуточным продуктом формирования фазы NASICON. Тем не менее присутствие остаточных количеств  $\text{ZrO}_2$  и паракелдышиита свидетельствует о нарушении стехиометрии в прекурсоре. Возможно, образование паракелдышиита происходит по причине частичных потерь фосфора в виде фосфорного ангидрида либо обусловлено другими факторами, например участием в образовании рентгеноаморфной фазы.

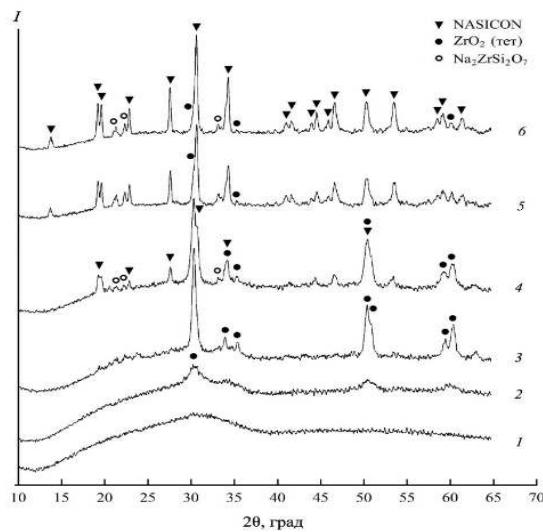


Рис. 5.7. Дифрактограммы образцов со стехиометрическим соотношением компонентов, отожженных при температуре, °C: 600 (1); 700 (2); 800 (3); 900 (4); 1000 (5); 1100 (6)

Для изучения влияния сверхстехиометрических количеств на состав продукта получены образцы, содержащие дополнительные количества Na (5, 10, 15, 20 мол. %) и P (15, 20, 25, 30, 35 мол. %) (табл. 5.5).

*Таблица 5.5*

**Состав прекурсора исследуемых образцов**

Номер состава	Состав прекурсора, Na:Zr:Si:P, мол.	Превышение стехиометрического состава прекурсора, мол. %	
		Na	P
1	3:2:2:1,2	0	20
2	3:2:2:1,25	0	25
3	3,15:2:2:1,15	5	15
4	3,15:2:2:1,2	5	20
5	3,15:2:2:1,25	5	25
6	3,15:2:2:1,3	5	30
7	3,3:2:2:1,15	10	15
8	3,3:2:2:1,2	10	20
9	3,3:2:2:1,25	10	25
10	3,3:2:2:1,3	10	30
11	3,3:2:2:1,35	10	35
12	3,45:2:2:1,3	15	30
13	3,6:2:2:1,3	20	30

Установлено, что некоторые образцы имеют состав NASICON ( $x < 2$ ). Идентификация в диапазоне  $1,5 < x < 2$  методом РФА затруднительна в связи с отсутствием в базе порошковых данных штрих-рентгенограмм, отвечающих формуле  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Наиболее достоверно отражают составы в этом интервале следующие силикофосфаты:  $\text{Na}_{2,88}(\text{Na}_{0,32}\text{Zr}_{1,68})\text{Si}_{1,84}\text{P}_{1,16}\text{O}_{11,54}$  (PDF 01-078-0489,  $x \approx 1,84$ ) и  $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,93}\text{Si}_{1,9}\text{P}_{1,1}\text{O}_{11,91}$  (PDF 01-084-1182,  $x \approx 1,9$ ). Для остальных составов использованы следующие PDF-файлы: 01-084-1200 ( $x = 2$ ), 01-084-1317 ( $x = 2,12$ ) (табл. 5.6).

Таблица 5.6

**Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток  
эталонных структур**

Номер ICDD PDF-2	Химическая формула	Параметры элементарной ячейки				
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
01-078-0489	Na <sub>2,88</sub> (Na <sub>0,32</sub> Zr <sub>1,68</sub> )Si <sub>1,84</sub> P <sub>1,16</sub> O <sub>11,54</sub>	15,6209	9,0326	9,2172	123,673	90
01-084-1182	Na <sub>3</sub> Zr <sub>1,93</sub> Si <sub>1,9</sub> P <sub>1,1</sub> O <sub>11,91</sub>	15,6428	9,0484	9,2214	123,871	90
01-084-1200	Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>	15,6513	9,055	9,2198	123,742	90
01-084-1317	Na <sub>3,12</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2,12</sub> P <sub>0,88</sub> O <sub>12</sub>	15,669	9,246	9,055	90	124,120

Эталонные штрих-рентгенограммы диапазона  $1,8 < x < 2,12$  представлены на рис. 5.8. Как видно из рисунка, дифракционные максимумы для составов с моноклинной сингонией имеют практически одинаковые углы отражения. Тем не менее дифрактограммы образцов различны. На рисунке 5.9 приведены основные дифракционные максимумы некоторых NASICON, полученных в процессе синтеза. Разницу между составами демонстрируют увеличенные фрагменты рисунка. Изменение NASICON в зависимости от содержания Р показано на примере группы образцов 8–11 (рис. 5.10). Профиль, принадлежащий NASICON  $x = 2,12$ , имеет образец 8. Остальные образцы по мере увеличения Р имеют профиль  $2 < x < 2,12$ , что подтверждается уменьшением интенсивности дифракционных максимумов в области  $2\theta \approx 19,2^\circ$ . Поскольку РФА не дает точной информации о принадлежности состава, выполнены расчеты параметров элементарных ячеек материалов, полученных в ходе исследования. Все расчеты произведены по параметрам, соответствующим фазе Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (PDF 01-084-1200). В качестве примера в табл. 5.7 представлены результаты расчетов параметров для образцов, отожженных при температуре 1000 °C. Результаты исследования состава продукта синтеза демонстрирует табл. 5.8. Переменные составы NASICON, являющиеся твердыми растворами, не имеют строго определенных параметров кристаллической решетки. Согласно таблице 5.7 параметры элементарных ячеек меняются плавно, поэтому отнесение экспериментального образца к определенной эталонной структуре, указанной в табл. 5.8, условно.

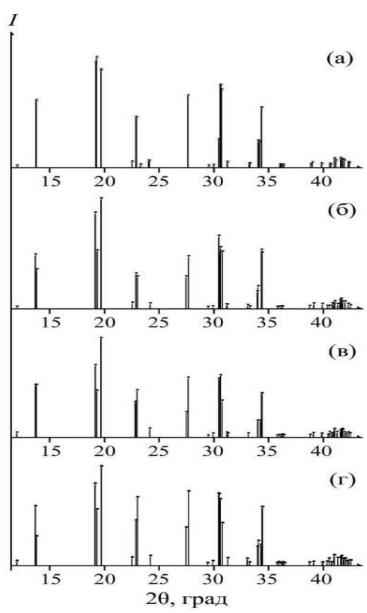


Рис. 5.8. Штрих-рентгенограммы: PDF 01-084-1317 ( $x = 2,12$ ) (а); PDF 01-084-1200 ( $x = 2$ ) (б); PDF 01-084-1182 ( $x \approx 1,9$ ) (в); PDF 01-078-0489 ( $x \approx 1,84$ ) (г)

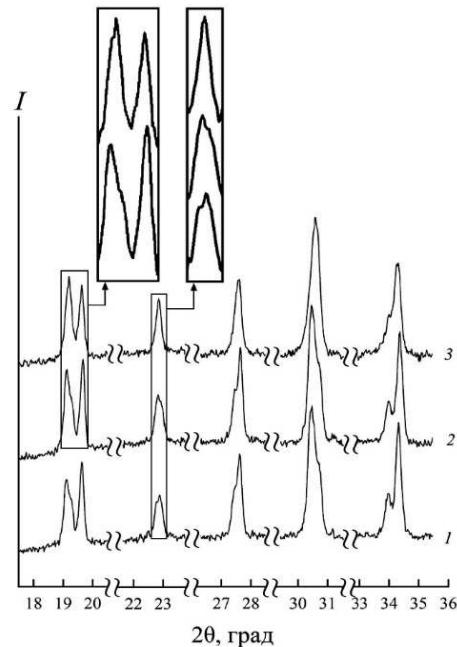


Рис. 5.9. Основные дифракционные максимумы образцов, полученных при температурах обжига, °С: 1200 (состав 4) (1); 1200 (состав 10) (2); 1000 (состав 8) (3)

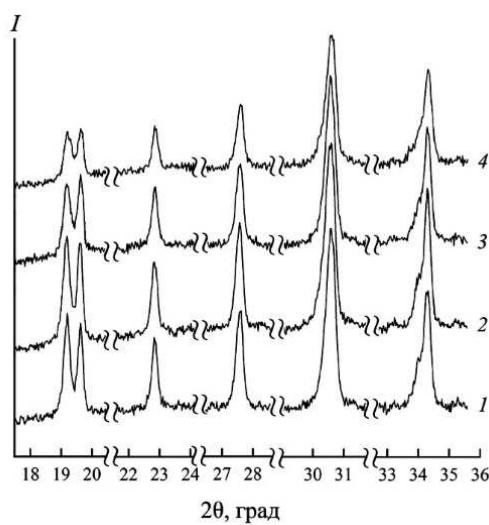


Рис. 5.10. Основные дифракционные максимумы образцов после обжига 1000°С составов: 8 (1); 9 (2); 10 (3); 11 (4)

Таблица 5.7

**Изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки NASICON в зависимости от состава прекурсора при температуре обжига 1000 °C**

Номер состава	Параметры элементарной ячейки			
	<i>a</i> , (Å)	<i>b</i> , (Å)	<i>c</i> , (Å)	$\beta$ , (°)
1	15,6586(14)	9,0513(7)	9,2325(7)	123,814(6)
2	15,6467(13)	9,0464(7)	9,2332(6)	123,741(6)
3	15,6653(16)	9,0597(8)	9,2305(7)	123,885(8)
4	15,6601(16)	9,0579(7)	9,2286(8)	123,840(5)
5	15,6544(15)	9,0566(8)	9,2365(8)	123,834(5)
6	15,6569(14)	9,0467(7)	9,2334(7)	123,810(6)
7	15,6697(16)	9,0638(8)	9,2211(7)	123,924(7)
8	15,6630(15)	9,0615(8)	9,2260(7)	123,890(7)
9	15,6615(14)	9,0572(7)	9,2268(7)	123,874(8)
10	15,6598(16)	9,0540(8)	9,2291(7)	123,840(4)
11	15,6614(12)	9,0543(7)	9,2322(7)	123,833(7)
12	15,6670(12)	9,0577(7)	9,2283(7)	123,924(8)
13	15,6590(13)	9,0570(7)	9,2264(8)	123,845(7)

Таблица 5.8

**Состав образца после обжига прекурсора при различных температурах**

Номер состава	Фазы при обжиге 1000 °C	Фазы при обжиге 1100 °C	Фазы при обжиге 1200 °C
1	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + ZrO_2$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91} + ZrO_2$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91} + ZrO_2$
2	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91} + ZrO_2$	$Na_{2,88}(Na_{0,32}Zr_{1,68})Si_{1,84}P_{1,16}O_{11,54} + ZrO_2$	$Na_{2,88}(Na_{0,32}Zr_{1,68})Si_{1,84}P_{1,16}O_{11,54} + ZrO_2$
3	$Na_{3,12}Zr_2Si_{2,12}P_{0,88}O_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + Na_2ZrSi_2O_7$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + Na_2ZrSi_2O_7$
4	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$
5	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$
6	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$	$Na_3Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O_{11,91}$
7	$Na_{3,12}Zr_2Si_{2,12}P_{0,88}O_{12} + Na_2ZrSi_2O_7$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + Na_2ZrSi_2O_7$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + Na_2ZrSi_2O_7$
8	$Na_{3,12}Zr_2Si_{2,12}P_{0,88}O_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$
9	$Na_{3,12}Zr_2Si_{2,12}P_{0,88}O_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$
10	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$
11	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$
12	$Na_{3,12}Zr_2Si_{2,12}P_{0,88}O_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$
13	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$

Группы образцов 3–6; 7–11 представляют изменения Р при постоянном Na. Группы образцов 3, 7; 4, 8; 2, 5, 9; 10, 12, 13 представляют изменения Na при постоянном Р. Факт увеличения потерь фосфора с увеличением температуры обжига образца, о котором неоднократно упоминалось в других исследованиях [14, 20], подтверждает образец 3, в котором  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  отсутствует при температуре 1000°C и появляется при увеличении температуры. Сравнение образцов 3 и 7 свидетельствует об увеличении количества паракелдышита с увеличением Na в прекурсоре. Наблюдается изменение состава продукта синтеза с увеличением температуры обжига прекурсора.

Очевидно, что добавочные количества натрия и фосфора должны оказывать влияние как на состав кристаллической фазы получаемых продуктов синтеза, так и на образование кристаллических и аморфных примесей. В интервале концентраций фосфора от 15 до 25 мол. % и натрия от 0 до 5 мол. % доминирует фаза  $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,93}\text{Si}_{1,9}\text{P}_{1,1}\text{O}_{11,91}$ , которая стабилизируется с повышением температуры. При температуре 1000°C в интервале концентраций фосфора от 15 до 25 мол. % при концентрации натрия 10 мол. % образуется главным образом фаза  $\text{Na}_{3,12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,12}\text{P}_{0,88}\text{O}_{12}$ , которая с повышением температуры переходит в  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . В интервале концентраций натрия 10–20 мол. % и фосфора 20–35 мол. % присутствует в основном состав  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . Это свидетельствует о том, что формирование кристаллической фазы  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  при большом избытке натрия и фосфора в исходной смеси происходит в расплаве рентгеноаморфной стеклофазы.

Увеличение Na в прекурсоре сопровождается следующим изменением параметров элементарных ячеек продукта синтеза:  $a$  – увеличивается;  $b$  – увеличивается;  $c$  – уменьшается;  $\beta$  – увеличивается. Увеличение Р изменяет ячейку следующим образом:  $a$  – уменьшается;  $b$  – уменьшается;  $c$  – увеличивается;  $\beta$  – уменьшается. Увеличение Na и Р имеют обратные зависимости. Параметры NASICON эталонных структур в интервале  $1,84 \leq x \leq 2,12$  (см. табл. 5.6) фактически изменяются аналогично увеличению Na и противоположны увеличению Р. Это объясняет получение NASICON состава, отличного от  $x = 2$ , при изменении концентраций Na- и Р-содержащих компонентов в составе прекурсора. Результаты, представленные в табл. 5.7, свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации Na в прекурсоре значение  $x$  полученного состава повышается, а с увеличением концентрации Р – снижается. Таким образом, установлено, что изменение концентраций Na- и Р-содержащих компонентов в составе прекурсора сопровождается изменением  $x$  в общей формуле  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Результаты расчетов показывают, что составы 6, 11, 13, имеющие максимальные Р и Na, не поддерживают закономерность изменения параметров в своей группе образцов. Причиной может служить

невключение сверхизбыточных количеств дополнительных элементов в кристаллическую решетку. Скорее всего, эти количества образуют дополнительную рентгеноаморфную фазу. Увеличение температуры обжига снижает все параметры элементарных ячеек. Закономерности изменения параметров сохраняются для образцов, отожженных при температуре 1100 и 1200 °С. Основные изменения элементарная ячейка претерпевает при увеличении температуры в интервале 1000–1100 °С; в интервале 1100–1200 °С изменения незначительны.

Микрофотографии одного из образцов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 5.11. Аналогичный вид имеют образцы других составов. Температура обжига влияет на морфологию полученных материалов. При температуре 1000 °С NASICON имеет зерна однородной формы и размера (около 0,3 мкм в диаметре). При температуре 1100 и 1200 °С в материале формируются кристаллы NASICON неправильной формы, неоднородных размеров. Наблюдается аморфная фаза вокруг зерен. Размеры кристаллов – 0,3–0,8 мкм. Тем не менее на дифрактограммах этих образцов гало, характерное для стеклофазы, не обнаружено (рис. 5.12). Это свидетельствует о сравнительно небольшом увеличении содержания рентгеноаморфной фазы с повышением температуры обжига материала до 1200 °С.

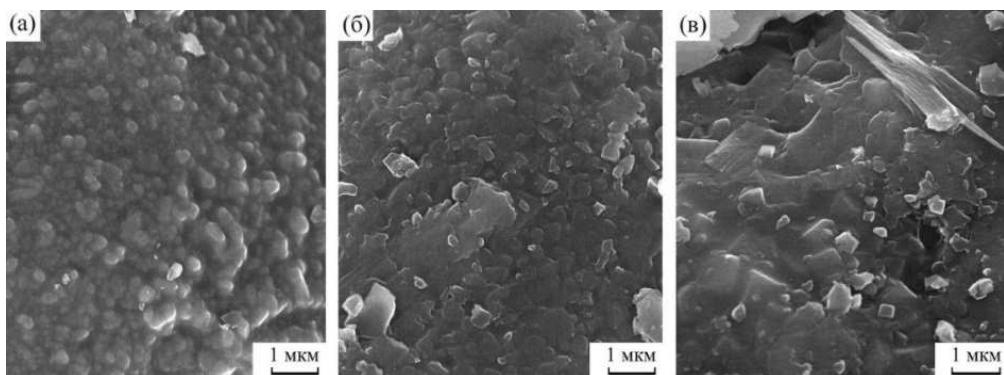


Рис. 5.11. Микрофотографии образцов (состав 10), полученных при температурах, °С: 1000 (а); 1100 (б); 1200 (в)

Периодически в литературе встречается информация о потерях Na в процессе синтеза NASICON вследствие испарения [13, 32]. В действительности соединения натрия не являются летучими. Необходимость добавления его сверхстехиометрических количеств, скорее всего, связана с образованием рентгеноаморфной фазы, а также других соединений, незначительных по содержанию и необнаруживаемых РФА. Так, методом электронной микроскопии в некоторых образцах обнаружено присутствие нетипичных для NASICON кристаллов с формой уплощенных призм,

средние размеры которых  $0,2 \times 0,5 \times 2$  мкм. Наблюдается неравномерность распределения кристаллов в образце; в основном это единичные кристаллы (см. рис. 5.11в), но встречаются и скопления (рис. 5.13а). Энергодисперсионные спектры выявляют существенно большее количество Na в их составе (рис. 5.13б) по сравнению с основной фазой (рис. 5.13в). Приналежность кристаллов к определенному соединению затруднительна ввиду спектрального рассеяния от прилегающих зон. Указанная примесная кристаллическая фаза находится вне пределов обнаружения РФА, поэтому ее количество несущественно. Стоит отметить, что эти кристаллы обнаружены только в образцах, отожженных при температуре 1200°C. Увеличение стеклофазы в образце с повышением температуры обжига материала (см. рис. 5.11) и одновременное уменьшение количества Na и P в кристаллической фазе NASICON, обнаруженное при температуре 1100°C, – еще один аргумент в пользу участия этих элементов в основном в образовании рентгеноаморфной фазы.

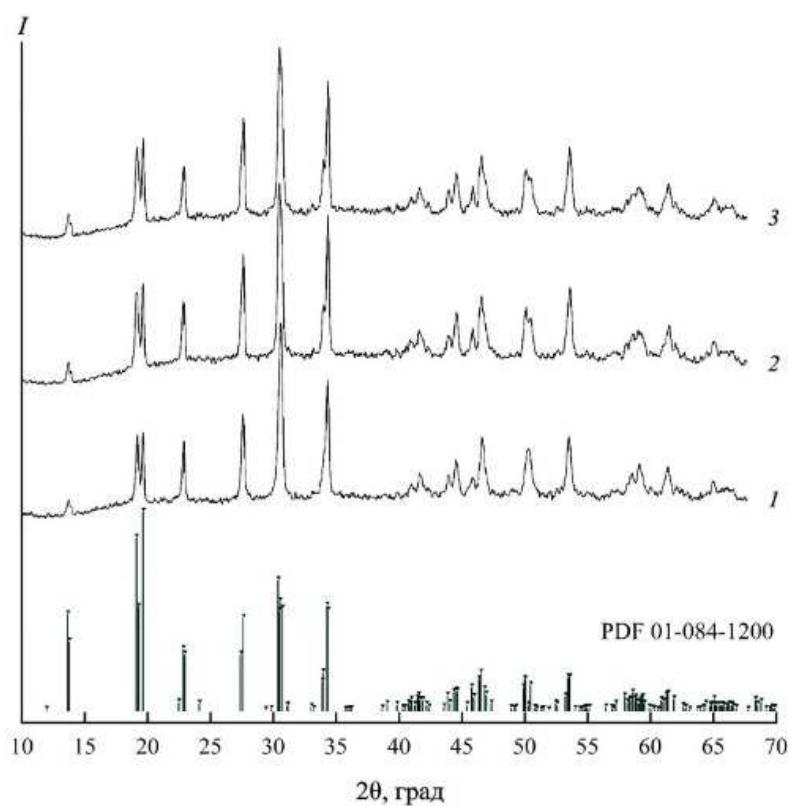


Рис. 5.12. Дифрактограммы образцов (состав 10), полученных при температурах, °С: 1000 (1); 1100 (2); 1200 (3)

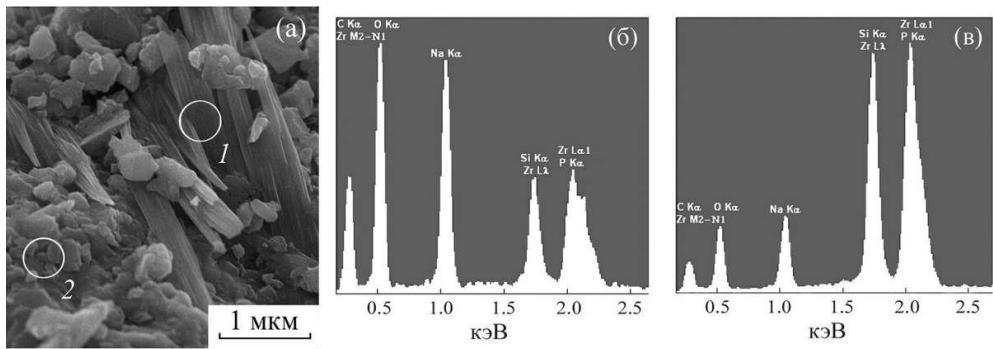


Рис. 5.13. Микрофотография образца 1, полученного при температуре 1200 °C (а) и его энергодисперсионные спектры в областях сканирования: 1 (б); 2 (в)

Известно [9], что состав  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  имеет максимальную ионную проводимость среди составов NASICON с общей формулой  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Для исследования влияния дополнительных количеств натрия и фосфора на изменение ионной проводимости материала выбраны составы 4, 5, 6, отожженные при температуре 1000 °C (параметры элементарных ячеек кристаллических решеток указаны в табл. 5.7, состав – в табл. 5.8) и 2, 5, 9, отожженные при температуре 1100 °C (параметры элементарных ячеек и составы указаны в табл. 5.9).

Ионная проводимость керамики была определена с помощью переменнотоковых измерений импеданса с использованием блокирующих серебряных электродов по двухэлектродной схеме. Для измерений импеданса использовался анализатор частотного отклика SI 1260 (Solartron, Англия); в качестве возбуждающего выступал синусоидальный сигнал амплитудой 0,6 В диапазоне частот 1 Гц – 10 МГц с разверткой 10 точек на декаду. Перед электрическими измерениями порошкообразные образцы формировали в таблетки (диаметр 15 мм, толщина 2–3 мм) методом холодного изостатического прессования при 300 МПа. Для прессования использовали порошок керамики, предварительно отожженный при температуре 600 °C в течение 30 мин. Затем прессованные таблетки подвергались отжигу при температуре 1000 или 1100 °C в течение 3 ч с последующим нанесением серебряной токопроводящей краски. Спектры импеданса, полученные при комнатной температуре (23 °C), были аппроксимированы с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates Inc., США). Для исследуемых образцов рассчитаны удельные значения проводимости зерен ( $\sigma_b$ ) и границ зерен ( $\sigma_{gb}$ ). Удельные значения проводимости рассчитывались по формуле  $\sigma = l/(R \cdot s)$ , где  $l$  – толщина таблетки;  $s$  – площадь электрода;  $R$  – сопротивление, рассчитанное при моделировании экспериментальных данных. Плотность образцов определена методом гидростатического взвешивания на приборе OHAUS Corporation

Adventurer<sup>TM</sup>; для вакуумирования образцов использован Stage Vacuum Pomp VP 125.

Ионная проводимость исследована на двух группах образцов: с изменением Na и изменением P. Результаты исследования отражены в табл. 5.10. Трехчасовая длительность обжига позволяет получить более плотную структуру за счет роста зерен и уменьшения их границ [30], при этом фазовый состав не претерпевает значимых изменений [26]. Как следует из табл. 5.10, плотность близких по составу структур зависит от температурных условий обработки прекурсора. Средняя плотность полученных образцов, отожженных при температуре 1100 °C, составляет 2,88 г/см<sup>3</sup>, а при 1000 °C – 2,46 г/см<sup>3</sup>.

*Таблица 5.9*

**Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток образцов, полученных при температуре 1100 °C**

Номер состава	Параметры элементарной ячейки				Полученный состав
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	
2	15,6225(11)	9,0365(7)	9,2189(8)	123,698(5)	Na <sub>2,88</sub> (Na <sub>0,32</sub> Zr <sub>1,68</sub> ) Si <sub>1,84</sub> P <sub>1,16</sub> O <sub>11,54</sub>
5	15,6396(14)	9,0492(7)	9,2244(8)	123,667(6)	Na <sub>3</sub> Zr <sub>1,93</sub> Si <sub>1,9</sub> P <sub>1,1</sub> O <sub>11,91</sub>
9	15,6552(15)	9,0557(7)	9,2251(8)	123,782(4)	Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>

Согласно исследованиям, увеличение натрия при постоянной температуре обжига 1100 °C (образцы 2, 5, 9) сопровождается повышением ионной проводимости. Увеличение фосфора при постоянной температуре обжига 1000 °C (образцы 4, 5, 6) приводит к ее уменьшению. Как показывают данные, представленные в табл. 5.7–5.9, объясняется это изменением переменного значения *x* в общей формуле Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>*x*</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>. Как и следовало ожидать, максимальную ионную проводимость в каждой из групп имеют образцы 4 и 9 с составом Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>. Проводимость в группе образцов, полученных при температуре 1000 °C, больше, чем в группе образцов, полученных при температуре 1100 °C. Соответственно, у образца 9 проводимость существенно ниже, чем у образца 4, несмотря на аналогичный состав продукта синтеза (см. табл. 5.8). Как видно из табл. 5.5, состав прекурсора сравниваемых образцов различен. Предположительно, дополнительные количества Na и P образовали в межзеренном пространстве рентгеноаморфную фазу, негативно влияющую на проводимость. Снижение проводимости с увеличением температуры обжига материала демонстрирует состав 5. Причина – изменение *x* полученного силикофосфата, а также увеличение рентгеноаморфной фазы при повышении температуры. Удельная электропроводность границ зерен в целом

повторяет изменения электропроводности зерен. Однако образец 6 нарушает зависимость в своей группе. Как было отмечено ранее, этот образец имеет сверхизбыточные количества Р в составе прекурсора, которые не включаются в кристаллическую решетку образца, что, вероятно, влияет на значение проводимости границ зерен за счет изменения состава стеклофазы межзеренного пространства. Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают, что главным условием высокой проводимости является минимальное количество примесей и стеклофазы, а также образование кристаллической фазы, отвечающей составу  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ .

*Таблица 5.10*

**Результаты исследования плотности и электрической проводимости твердотельных образцов**

Номер состава	Температура обжига, °C	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Удельная электропроводность $\sigma_b$ , См/см	Удельная электропроводность $\sigma_{gb}$ , См/см
2	1100	2,860	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$
5	1100	2,901	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$8,20 \cdot 10^{-5}$
9	1100	2,876	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$
4	1000	2,502	$9,58 \cdot 10^{-4}$	$15,5 \cdot 10^{-5}$
5	1000	2,443	$6,92 \cdot 10^{-4}$	$7,83 \cdot 10^{-5}$
6	1000	2,439	$5,86 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-5}$

**Заключение**

Разработан новый способ синтеза NASICON пиролизом смеси органических растворов в расплаве канифоли. Исследован процесс получения  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) и фазообразования в зависимости от условий синтеза. Изучено влияние соотношения компонентов на состав и структуру материала. Установлена прямая зависимость фазового состава продукта синтеза от сверхстехиометрических количеств натрия и/или фосфора в прекурсорах. Однофазный состав продукта можно получить в диапазоне  $1,5 \leq x \leq 2,12$ . Установлено, что для получения NASICON заданного состава требуется превышение стехиометрических количеств Na и P. При прочих равных условиях увеличение натрия в смеси исходных компонентов приводит к получению соединения с более высоким переменным значением  $x$  в общей формуле  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , а увеличение фосфора – с более низким. Мелкодисперсный материал имеет средний размер зерна – 0,3 мкм. Установлено, что причиной изменения ионной проводимости является изменение состава NASICON при увеличении концентраций натрия и фосфора в прекурсоре. Главным условием высокой проводимости

материала является образование кристаллической фазы, отвечающей составу  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , а также минимальное количество примесей и стеклофазы. Проводимость NASICON ( $x = 2$ ), полученного пиролизом органических растворов, при определенных условиях обработки может составлять  $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ См}/\text{см}$ .

Представленный растворный метод синтеза NASICON исключает влияние недостаточной гомогенизации исходных компонентов, характерных для керамических методов синтеза. Время синтеза является минимальным из всех известных методов изготовления материала. Альтернативные способы уступают представленному по длительности процесса, энергоемкости и трудозатратам.

*Финансирование работы.* Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN(0205)-2025-0003.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hong, H.Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  / H.Y-P. Hong // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, № 2. – P. 173. – [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90073-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90073-8)
2. Goodenough, J.B. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures / J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, № 2. – P. 203. – [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
3. Thick-Film  $\text{CO}_2$  Sensors Based on NASICON Synthesized by a Sol-Gel Process / H.J. Kim, J.W. Choi, S.D. Kim, K.S. Yoo // Mater. Sci. Forum. – 2007. – Vol. 544-545. – P. 925. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.925>
4. NASICON thick film-based  $\text{CO}_2$  sensor prepared by a sol-gel method / K. Tetsuya, Y. Miyachi, K. Shimanoe, N. Yamazoe // Sens. Actuators, B. – 2001. – Vol. 80, № 1. – P. 28. – [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00878-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00878-4)
5. Structural and electrical studies of NASICON material for  $\text{NO}_x$  sensing / G. Paściak, W. Mielcarek, K. Prociów, J. Warycha // Ceram. Int., B. – 2014. – Vol. 40, № 8. – P. 12783. – <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.132>
6. Pulsed laser deposition of superionic ceramic thin films: deposition and applications in electrochemistry / M. Meunier, R. Izquierdo, L. Hasnaoui [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 1998. – Vol. 127-129. – P. 466. – [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00674-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00674-0)
7. Guin, M. Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries / M. Guin, F. Tietz // J. Power Sources. – 2015. – Vol. 273. – P. 1056. – <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.137>
8. An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C / F. Lalere, J.B. Leriche, M. Courty [et al.] // J. Power Sources. – 2014. – Vol. 247. – P. 975. – <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051>
9. Fergus, J-W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes / J-W. Fergus // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 227. – P. 102. – <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.019>

10. NASICON: A promising solid electrolyte for solid-state sodium batteries / C. Li, R. Li, K. Liu [et al.] // Interdiscip Mater. – 2022. – P. 1. – <https://doi.org/10.1002/idm2.12044>
11. Solid-state synthesis of NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity / A. Jalalian-Khakshour, Ch. Phillips, L. Jackson [et al.] // J. Mater. Sci. – 2020. – Vol. 55. – P. 2291. – <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
12. Microstructure–conductivity relationship of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  ceramics / S. Naqash, D. Sebold, F. Tietz, O. Guillon // J. Am. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 102, № 3. – P. 1057. – <https://doi.org/10.1111/jace.15988>
13. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$   $\text{Na}^+$ -ion solid-state electrolyte / G. Yang, Y. Zhai, J. Yao [et al.] // Chem. Commun. – 2021. – Vol. 57. – P. 4023. – <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
14. Preparation and Characterization of NASICON With a new sol-Gel Process / S. Zhang, B. Quan, Z. Zhiyong, B. Zhao // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58, № 1. – P. 226. – [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00450-6)
15. Synthesis of NASICON – A Molecular Precursor-Based Approach / P. Porkodi, V. Yegnaraman, P. Kamaraj [et al.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20, № 20. – P. 6410. – <https://doi.org/10.1021/cm800208k>
16. Shimizu, Y. Sol-gel synthesis of NASICON discs from aqueous solution / Y. Shimizu, Y. Azuma, S. Michishita // J. Mater. Chem. – 1997. – Vol. 7. – P. 1487.
17. Zhou, M. Synthesis, processing and characterization of nasicon solid electrolytes for  $\text{CO}_2$  sensing applications / M. Zhou, A. Ahmad // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2007. – Vol. 122, № 2. – P. 419. – <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.011>
18. Synthesis and properties of Nasicon-type materials / A. Ignaszak, P. Pasierb, R. Gajerski, S. Komornicki // Thermochim. Acta. – 2005. – Vol. 426, № 1-2. – P. 7. – <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.002>
19. Submicrometric NASICON ceramics with improved electrical conductivity obtained from mechanically activated precursors / R.O. Fuentes, F. Figueiredo, M.R. Soares, F.-M.B. Marques // J. of the Eur. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 25, № 4. – P. 455. – <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.019>
20. Fuentes, R.O. Synthesis and properties of NASICON prepared from different zirconia-based precursors / R.O. Fuentes, F.M.B. Marques, J.I. Franco // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. – 1999. – Vol. 38, № 6. – P. 631.
21. Reaction of NASICON with water / R.O. Fuentes, F. Figueiredo, F.-M.B. Marques, J.I. Franco // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 139, № 3-4. – P. 309. – [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00683-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00683-X)
22. Глицин-нитратный синтез твердых растворов метатитаната бария-стронция / Д.Н. Бельшева, О.Ю. Синельщикова, Н.Г. Тюрнина [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 12. – С. 2364. – <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48555.11ks>
23. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева // Химическая технология. – 2018. – Т. 19, № 13. – С. 596. – <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-596-602>
24. Влияние условий синтеза и природы прекурсоров на фазовый состав фосфатосиликатов циркония и натрия (NASICON) / Д.Н. Грищенко, Е.Э. Дмит-

- риева, В.Г. Куряный, М.А. Медков // Химическая технология. – 2023. – Т. 24, № 4. – С. 130. – <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-4-130-136>
25. Грищенко, Д.Н. Новый метод получения NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) пиролизом органических растворов / Д.Н. Грищенко, Е.Э. Дмитриева, М.А. Медков // Химическая технология. – 2022. – Т. 23, № 10. – С. 418. – <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-10-418-423>
26. Получение NASICON состава  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  пиролизом органических растворов: особенности фазообразования / Д.Н. Грищенко, В.Г. Куряный, А.Б. Подгорбунский, М.А. Медков // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 1. – С. 17. – <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601043>
27. Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics / J.S. Lee, C.M. Chang, Y.I. Lee [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87, № 2. – Р. 305. – <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00305.x>
28. Influence of microstructure on the electrical properties of NASICON materials / R.O. Fuentes, F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques, J.I. Franco // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 140, № 1-2. – Р. 173. – [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00701-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00701-9)
29.  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  prepared by a solution-assisted solid state reaction / S. Naqash, Q. Ma, F. Tietz, O. Guillou // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 302. – Р. 83. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.004>
30. Enhanced ionic conductivity of a  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  solid electrolyte with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  obtained by liquid phase sintering for solid-state  $\text{Na}^+$  batteries / H. Wang, G. Zhao, S. Wang [et al.] // Nanoscale. – 2022. – Vol. 14, № 3. – Р. 823. – <https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>
31. Грищенко, Д.Н. Получение силикофосфатов NASICON состава  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  пиролизом раствора в расплаве / Д.Н. Грищенко, М.А. Медков // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 8. – С. 1042. – DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600366>
32. Impact of sodium excess on electrical conductivity of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + x\text{Na}_2\text{O}$  ceramics / S. Naqash, F. Tietz, E. Yazhenskikh [et al.] // Solid State Ionics. – 2019. – Vol. 336. – Р. 57. – <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.017>
33. Sintering temperature, excess sodium, and phosphorous dependencies on morphology and ionic conductivity of NASICON  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  / S. Narayanan, S. Reid, S. Butler, V. Thangadurai // Solid State Ionics. – 2019. – Vol. 331. – Р. 22. – <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.003>
34. Rao, Y.B. Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na ion conductivity of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NASICON) based solid electrolytes / Y.B. Rao, K.K. Bharathi, L.N. Patro // Solid State Ionics. – 2021. – Vol. 366-377. – Р. 115671. – <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115671>

## Глава 6. ОРТО- И МЕТАБОРАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

---

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

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
Владивосток, Россия

**Аннотация.** Совместно дopedированные ионами европия, самария, тербия, висмута, иттрия орто- и метабораты лантана получены в оптимальных условиях экстракционно-пиролитического метода при меньших по сравнению с известными способами температуре и времени. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов орто- и метаборатов различного состава. При дopedировании соединений ионами структуры орторомбической модификации арагонита для ортоборатов и моноклинной модификации  $\alpha$ -типа для метаборатов сохраняются. В содержащих иттрий ортоборатах лантана увеличение концентрации иттрия приводит к образованию структурного типа ватерита. Характер спектров возбуждения люминесценции при возбуждении в максимуме люминесценции иона  $Eu^{3+}$   $\lambda_{em} = 615$  нм в рядах орто- или метаборатов остается неизменным, в том числе при изменении концентрации дopedирующих ионов, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона  $Eu^{3+}$ . Наибольшие изменения в спектрах возбуждения люминесценции соединений в перераспределении интенсивностей полос и их положении в зависимости от концентрации дopedирующих ионов в составе соединений наблюдаются в области 360–450 нм при возбуждении в максимуме люминесценции соответствующих ионов. Соединения показывают интенсивную люминесценцию в области 400–750 нм. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах боратов, полученных за 2 ч отжига при температуре пиролиза 750 и 800 °C соответственно. В спектрах люминесценции ортоборатов  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Ln_xBO_3$  при длине волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 260$  нм наиболее интенсивны полосы электродипольного  $^5D_0 - ^7F_2$  и магнитно-дипольного  $^5D_0 - ^7F_1$  переходов, а в спектрах люминесценции метаборатов  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Ln_x(BO_2)_3$  – магнитно-дипольного  $^5D_0 - ^7F_1$  и  $^5D_0 - ^7F_4$  переходов иона  $Eu^{3+}$ . В спектрах люминесценции дopedированных ионами  $Tb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$   $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$  и  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  при длине волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 235$  нм появляется полоса ~545 нм перехода  $^5D_4 - ^7F_5$  в ионе  $Tb^{3+}$ , а при  $\lambda_{ex} = 260$  нм в области 420–450 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса перехода  $^3P_1 - ^1S_0$  в ионе  $Bi^{3+}$ . При возбуждении светом  $\lambda_{ex} = 404$  нм в спектре люминес-

ценции ортоборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Sm_xBO_3$  и метаборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Sm_x(BO_2)_3$  регистрируются как полосы излучения, характерные для иона  $Eu^{3+}$  и относящиеся к переходам  $^5D_o - ^7F_1$ ,  $^5D_o - ^7F_2$  и  $^5D_o - ^7F_4$ , так и дополнительные полосы излучения, соответствующие  $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$  и  $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$  иона  $Sm^{3+}$ . Увеличение концентрации иона  $Y^{3+}$  ( $x \geq 0,1$ ) в составе как ортоборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Y_xBO_3$ , так и метаборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Y_x(BO_2)_3$  приводит к некоторому изменению положения и перераспределению интенсивностей полос переходов, что обусловлено изменением ближайшего окружения иона  $Eu^{3+}$  в соединениях при переходе от одного структурного типа к другому.

**Ключевые слова:** экстракционно-пиролитический метод, орто- и метабораты лантана, допиравание европием, тербием, висмутом, самарием и иттрием, люминесценция.

## Введение

Светоизлучающие материалы, особенно неорганические люминофоры, такие как фосфаты, вольфраматы, халькогениды, молибдаты, галогениды, бораты, силикаты, легированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов  $Ln^{3+}$ , привлекают значительное внимание благодаря их использованию в качестве светодиодов белого света в осветительных системах нового поколения с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, медицине, оптоволокне, термолюминесцентных дозиметрах и флуоресцентных лампах [1–19]. Среди этих соединений легированные бораты разного состава –  $La_3BO_6$ ,  $La(BO_2)_3$  и  $LaBO_3$ ; обладая высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, являются одними из высокоэффективных люминофоров, интерес к которым не ослабевает до настоящего времени [1, 3, 7–9, 11, 12, 15, 16]. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1, 7, 8, 11, 12, 15]. Введение в состав люминофора в процессе синтеза ионов-сенсибилизаторов, например ионов  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , передающих часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам, в частности иону  $Eu^{3+}$ , приводит как к увеличению интенсивности люминесценции иона-активатора, так и расширению спектра излучения [4, 19–27]. При этом может наблюдаться люминесценция не только иона-активатора, но и иона-сенсибилизатора, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет [1, 3, 4, 15].

Явление передачи энергии используется не только для улучшения люминесцентных характеристик люминофоров, но и для расширения спек-

тра возбуждения иона-активатора за счет передачи энергии от иона-сенсибилизатора, имеющего обычно более интенсивное поглощение на определенной длине волн по сравнению с ионом-активатором [22, 25, 28]. Так, ионы тербия  $Tb^{3+}$ , имея большой квантовый выход зеленой люминесценции в области 545 нм могут усиливать излучение других оптически активных ионов, таких как  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  [18, 14, 20, 23–29, 31, 32]. Кроме того, в совместно легированных ионами  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  люминофорах может наблюдаться как зеленая люминесценция иона  $Tb^{3+}$ , так и красная люминесценция иона  $Eu^{3+}$  при длинах волн возбуждения иона  $Tb^{3+}$  [23, 25, 28]. При этом люминесценцию можно регулировать по цвету, меняя соотношение  $Tb^{3+} / Eu^{3+}$  и длину волны возбуждающего света.

Помимо некоторых ионов РЗЭ ион непереходного металла  $Bi^{3+}$ , имея близкий лантаноидам ионный радиус и поглощая в УФ-области при 260–300 нм, может быть эффективным сенсибилизатором люминесценции как иона  $Tb^{3+}$ , так и иона  $Eu^{3+}$  в люминофорах [20, 22, 27, 31, 32]. В этом случае также можно регулировать люминесценцию люминофора, меняя соотношение элементов и длину волны возбуждения. Известны допированные ионом  $Bi^{3+}$  метабораты РЗЭ, имеющие интенсивную управляемую люминесценцию [20, 21, 26]. Сообщается о совместно допированных ионами  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  и содержащих ион  $Bi^{3+}$  боратах иттрия  $YBO_3$  и иттрия-гадолиния  $(Y, Gd)BO_3$ , варьирование концентраций  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в которых позволило получить интенсивную люминесценцию, возбуждаемую УФ-светом с длиной волны 254 нм, что указывает на возможное применение люминофоров в люминесцентных лампах [32]. Висмут в качестве добавки вводят в процессе получения метаборатов РЗЭ с целью повышения устойчивости этих соединений [33].

Динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы орто- или метабораты лантана и легированных другими ионами, продолжается. Это связано прежде всего с влиянием на люминесцентные характеристики люминофоров ряда факторов: морфологии, размера частиц, соотношения концентрации легирующих ионов, что во многом определяется используемым методом синтеза люминофора. При этом следует учитывать также и экономичность метода получения материала.

Одним из первых и широко используемых в технологии получения боратов лантана, в том числе легированных другими РЗЭ, является метод твердофазного синтеза [1–4, 7, 11, 16, 19, 20, 31, 32]. Данный метод сводится по существу к одной основной схеме, заключающейся в тщательном предварительном измельчении и смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксида бора  $B_2O_3$  или борной кислоты  $H_3BO_3$ , оксида лантана  $La_2O_3$  (при получении легированных боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла), прокаливании при тем-

пературе 700–1100 °C в течение 7–12 ч. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [10], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500 °C в течение 2–3 ч [7], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.п. [11].

Использование альтернативных методов синтеза, таких как растворные методы – гидротермальный и золь-гель, дает возможность получить материалы высокой чистоты, а также в некоторых случаях осуществить контроль морфологии и микроструктуры [6, 7, 12, 15, 17, 21]. Так, например, в гидротермальном методе [6] использовали водные растворы нитратов Eu (III) и Tb (III) и оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После полного гомогенного перемешивания добавляли раствор аммиака до получения осадка и выдерживали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210 °C в течение 12 ч. Конечный порошковый продукт промывали и сушили в печи при температуре 80 °C и прокаливали в муфельной печи 4 ч при температуре 900 °C. Золь-гель метод обеспечивает получение однородных люминофоров на основе боратов РЗЭ, в том числе легированных, обладающих высокой кристалличностью и малыми размерами частиц [12, 15, 17, 21]. При реализации золь-гель метода используют процесс полимеризации гидроксикарбоновых кислот (лимонной или винной) с полигидроксильными спиртами (этиленгликолем). Процесс проводят в растворе, содержащем соли РЗЭ, которые включаются в структуру геля (смолы) при комплексообразовании с лимонной или винной кислотами. Полученный прекурсор подвергают длительному нагреванию в течение 24 ч при температуре 80 °C и последующему термическому разложению в интервале температур 800–1000 °C на воздухе в течение 3–4 ч для получения наноразмерных порошков [17]. В некоторых случаях [16] этиленгликоль не добавляют и процесс проводят только в присутствии комплексообразователя, например винной кислоты.

Для синтеза боратов РЗЭ используется также метод осаждения ацетоном из растворов хлоридов РЗЭ в присутствии 10 %-го избытка NaBO<sub>2</sub> [18] и при нагревании при температуре 650–900 °C. Образующиеся неоднородные продукты многократно промывают деионизированной горячей водой для удаления NaCl, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NaBO<sub>2</sub>. Предложен метод сжигания [9], позволяющий получить высокочистый мелкодисперсный порошок бората лантана LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, использованный в дальнейшем для введения добавок Eu<sup>3+</sup>. Исходные компоненты – нитрат лантана La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, борную кислоту H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, нитрат аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и в качестве окислителя мочевину CO(NH<sub>2</sub>) измельчали, смешивали в течение часа на магнитной мешалке и помещали в муфельную печь на 10 мин для сжигания при температуре

450 °C и последующего отжига в течение 4 ч при температуре 600–1000 °C.

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза многоступенчат и поэтому отличается большой длительностью; проводится при высоких температурах и требует размола конечных продуктов. Кроме того, часто не удается получить однофазные материалы, а это отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы позволяют получать материалы при более низких температурах и с высокой фазовой однородностью. Однако и они не всегда позволяют синтезировать люминофоры, имеющие необходимые люминесцентные свойства. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц и, как следствие, функциональные свойства, а также определяет технологичность процесса его получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остаются востребованными.

Для синтеза боратов лантана  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}$  и  $\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$ , совместно дopedированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , предложен экстракционно-пиролитический метод. В методе использовали органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана, европия, тербия, висмута, самария, иттрия. Экстракцию РЗЭ проводили из водных нитратных растворов, содержащих 0,012 моль/л  $\text{La}^{3+}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $6,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-3}$   $\text{Y}^{3+}$ , смешанными растворами 1,95 моль/л ацетилацетона и 0,0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Значение pH водной фазы 7,0–7,5, необходимое для получения насыщенных металлами органических фаз, создавали добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Висмут из нитратного раствора с концентрацией  $9,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Bi}^{3+}$  экстрагировали 0,45 моль/л раствором три-н-октиламина в бензоле. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией таким же раствором три-н-октиламина из водной фазы, содержащей 0,5 моль/л борной и 0,7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы в отношении 1:1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-300 (Южная Корея). Количественный состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным или рентгено-флуоресцентным методами анализа. При синтезе соединений  $\text{LaBO}_3$  и  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  мольные отношения La:В в смешиваемых экстрактах составляли 1:1,2 и 1:4 соответственно. Для получения дopedированных боратов лантана в такой экстракт вводили определенные количества экстрактов, содержащих европий, тербий, висмут, самарий, иттрий в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при темпера-

туре 60–80 °C до образования паст, которые подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч. Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE “BrukerAXS” (Германия) в CuK $\alpha$ -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции люминофоров регистрировали в одинаковых условиях при 300 K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов боратов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 см $^{-1}$ .

Используемый для синтеза боратов экстракционно-пиролитический метод (ЭП) позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала [34, 35]. Определенная комбинация редкоземельных ионов в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик [5].

Ортобораты редкоземельных элементов чаще всего могут кристаллизоваться в структурах типа ватерита, кальцита или арагонита, а иногда псевдоволластонита. Обнаружено, что тип кристаллической решетки зависит от отношения радиусов Ln $^{3+}$  и O $^{2-}$  [18]. Ортобораты лантанидов, имеющие отношение радиусов Ln $^{3+}$  / O $^{2-}$  = 0,71 и выше, кристаллизуются в структуре арагонита. К таким ортоборатам относится LaBO<sub>3</sub>. Кроме низкотемпературной орторомбической фазы (фазы арагонита) для LaBO<sub>3</sub> характерна высокотемпературная моноклинная фаза. При этом оказалось, что температурные фазовые последовательности при твердофазном синтезе из аморфных и микрокристаллических прекурсоров различны [36].

Экстракционно-пиролитическим методом получена орторомбическая фаза LaBO<sub>3</sub>, кристаллические параметры которой полностью совпадают с параметрами ромбической кристаллической решетки ортобората LaBO<sub>3</sub>, синтезированного золь-гель методом, но при более высокой температуре – 900 °C [12]. По данным рентгенофазового анализа, первые признаки кристаллической фазы фиксируются в образце после отжига при температуре 450 °C в виде узких отражений высокотемпературной моноклинной модификации (рис. 6.1, 1). При температуре отжига 550 °C на дифрактограмме образца (рис. 6.1, 2) проявляются отражения высокотемпературной моноклинной (пространственная группа P<sub>nam</sub> (62),  $a$  = 6,348 Å,  $b$  = 5,084 Å,  $c$  = 4,186 Å,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 107,89°,  $\gamma$  = 90°, Z = 2, объем элементарной ячейки 128,564 Å) и орторомбической (пространственная группа P2<sub>1</sub> /m (11),  $a$  = 5,872 Å,  $b$  = 8,257 Å,  $c$  = 5,107 Å,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 90°,  $\gamma$  = 90°, Z = 4, объем элементарной ячейки 247,613 Å) модификаций. Полный переход в орторомбическую фазу арагонита заканчивается при температуре 650 °C (рис. 6.1, 3). Кристаллическая структура LaBO<sub>3</sub> [7, 11, 12] содержит

многогранники LaO<sub>9</sub> со средним расстоянием La-O, равным 2,593 Å, и тригональные [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> группы со средним расстоянием B-O, равным 1,373 Å. Атомы лантана, координированные девятью атомами кислорода, расположены между тригональными [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> группами. При этом за исключением одного атома кислорода все остальные атомы (один атом La, один атом B и второй атом O) лежат в зеркальных плоскостях. Фаза арагонита сохраняется до максимально достижимой используемой в эксперименте аппаратурой температуры отжига, равной 1100 °C. При дальнейшем нагревании, согласно литературным данным, до температуры 1480 °C должен произойти переход арагонита в моноклинную высокотемпературную фазу [36].

Для ортобората лантана, синтезированного предлагаемым экстракционно-пиролитическим методом, наблюдается такая же последовательность перехода структурных фаз, как в методе твердофазного синтеза из микрокристаллического порошка [36]: «орторомбическая фаза арагонита + высокотемпературная моноклинная фаза → орторомбическая фаза арагонита».

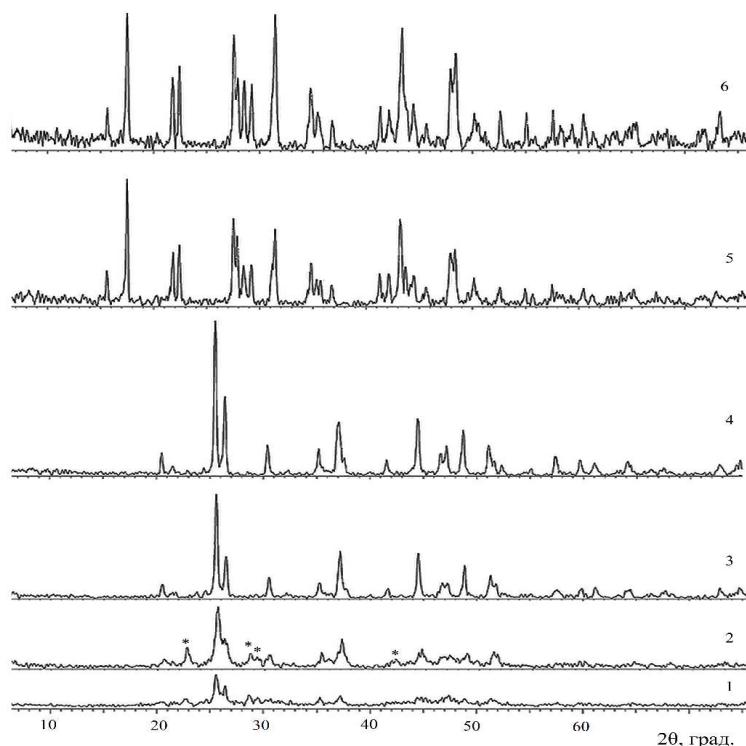


Рис. 6.1. Дифрактограммы соединений, полученных при разных температурах отжига прекурсоров: 1 – прекурсор, 450 °C; 2 – орторомбическая и моноклинная (\*) фазы LaBO<sub>3</sub>, 550 °C; 3 – орторомбическая фаза LaBO<sub>3</sub>, 650 °C; 4 – орторомбическая фаза La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>BO<sub>3</sub>, 750 °C; 5 – моноклинная фаза α-La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 800 °C; 6 – моноклинная фаза α-La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 800 °C

При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000 до 650–750°C [7, 11, 16, 17]. Такое понижение температуры синтеза объясняется, по-видимому, тем, что в экстракционно-пиролитическом методе прекурсор содержит органические компоненты, оставшиеся после упаривания органической фазы при температуре 50–60°C. Подобный эффект понижения температуры отжига при получении ортоборатов РЗЭ методом твердофазного синтеза описан в работах [14, 17, 37], где в прекурсоры вводили диметилформамид [14], этиленгликоль и лимонную кислоту [17], глицин, мочевину и лимонную кислоту [37], которые выполняли роль «топлива», ускоряющего реакцию.

Для метаборатов редкоземельных металлов (III) в зависимости от размера катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и условий синтеза могут быть выделены три модификации:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$  [24]. Отжиг прекурсора в течение 2 ч при температуре 700 °C приводит к появлению на дифрактограмме на фоне широких рефлексов отражений моноклинной фазы  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ . Полный переход в кристаллическую моноклинную модификацию  $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$  [10] (пространственная группа C2/c (15),  $a = 7,956 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,161 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,499 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93,63^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ) заканчивается при температуре 800°C (рис. 6.1, 5). Кристаллическая структура  $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$  [10] построена из чередующейся последовательности тетраэдрических групп  $[\text{BO}_4]^{5-}$ , имеющих четыре общих угла с монодентатными тригональными группами  $[\text{BO}_3]^{3-}$ . Данные последовательности можно рассматривать как цепочки анионов  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ , выстроенные вдоль оси  $c$ . Между цепями в окружении десяти атомов кислорода, образуя искаженные четырехугольные антипризмы, располагаются катионы  $\text{La}^{3+}$ .

Дифрактограммы ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ ) идентичны дифрактограмме орторомбической модификации  $\text{LaBO}_3$ . При этом сохраняется и характерная для ортобората  $\text{LaBO}_3$  температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются орторомбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита (рис. 6.1, 4). Несмотря на то, что ион  $\text{La}^{3+}$  в структуре арагонита  $\text{LaBO}_3$  координирован девятью ионами кислорода [7, 11, 12], а  $\text{EuBO}_3$  кристаллизуется в структуре ватерита и ион  $\text{Eu}^{3+}$  координирован восемью ионами кислорода [3, 6, 9, 17], структура арагонита при введении указанных ионов остается неизменной. Никаких примесных пиков на дифрактограммах не наблюдается, что свидетельствует о том, что ион  $\text{Eu}^{3+}$ , имея близкий ионный радиус, не влияет на кристаллическую структуру образца и замещает ион  $\text{La}^{3+}$  в решетке  $\text{LaBO}_3$ . Однако при увеличении в образцах содержания иона  $\text{Eu}^{3+}$  более 10 моль % на дифрактограммах появляются дополнительные линии примесной фазы, которая может быть характерной для  $\text{EuBO}_3$  фазой ватерита [6, 9, 17].

Образование моноклинной кристаллической фазы  $\alpha$ -типа в соединениях  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  с ионом  $\text{Eu}^{3+}$  начинается при температуре  $700^\circ\text{C}$ , а заканчивается при температуре  $800^\circ\text{C}$ , как и для метабората  $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$  (рис. 6.1, б).

Для дополнительного допирования ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , а также  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  использовали ортоборат состава  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и метаборат состава  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ , которые показывают наиболее интенсивную люминесценцию с максимумом в области  $\sim 615$  нм. При добавлении в состав  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$ , как и совместно  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , структура арагонита, как видно на дифрактограммах полученных соединений, сохраняется (рис. 6.2а, б). Следует отметить, что, как и в случае с  $\text{LaBO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ , для совместно допированных ЭП методом ортоборатов лантана  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,025; 0,05; 0,075$ ), а также  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  ( $y = 0,005; 0,01; 0,02; 0,025; 0,05; 0,075$ ) сохраняется температурная последовательность смены фаз: при  $550^\circ\text{C}$  образуются орторомбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  наблюдается полный переход в фазу арагонита.

Уже отмечено выше, что бораты  $\text{EuBO}_3$  и  $\text{TbBO}_3$  кристаллизуются в структуре ватерита [2, 6, 7]. В этом случае ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  координированы восемью ионами кислорода [4, 8, 28], в то время как в структуре арагонита  $\text{LaBO}_3$  ион  $\text{La}^{3+}$  координирован девятью ионами кислорода [2, 6, 7]. Тем не менее при введении в состав  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  ионов как  $\text{Tb}^{3+}$ , так и  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$  структура арагонита остается неизменной, что свидетельствует о замещении иона  $\text{La}^{3+}$  в решетке  $\text{LaBO}_3$  указанными ионами. Дифрактограммы образцов соединений не содержат никаких примесных пиков, а имеющие близкие ионные радиусы замещающие ионы не влияют на кристаллическую структуру.

Введение в метаборат  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  добавок  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$  в тех же соотношениях, что и для ортобората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ , также не приводит к изменению кристаллической структуры моноклинной модификации  $\alpha$ -типа (рис. 6.2в, г), образование которой в метаборатах с ионами-сенсибилизаторами начинается в ЭП методе при температуре  $700^\circ\text{C}$ , а заканчивается при температуре  $800^\circ\text{C}$ , как и для метаборатов  $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ .

Рентгенофазовый анализ показал, что структура арагонита при добавлении ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в состав  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  в пределах концентраций  $\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075, 0,10$ ) также сохраняется. При этом для совместно допированных ЭП методом ортоборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  наблюдается последовательность смены фаз, как и в случае допирования ортобората лантана ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ : при температуре  $550^\circ\text{C}$  образуются две фазы – орторомбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при температуре  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  происходит полный переход в фазу арагонита.

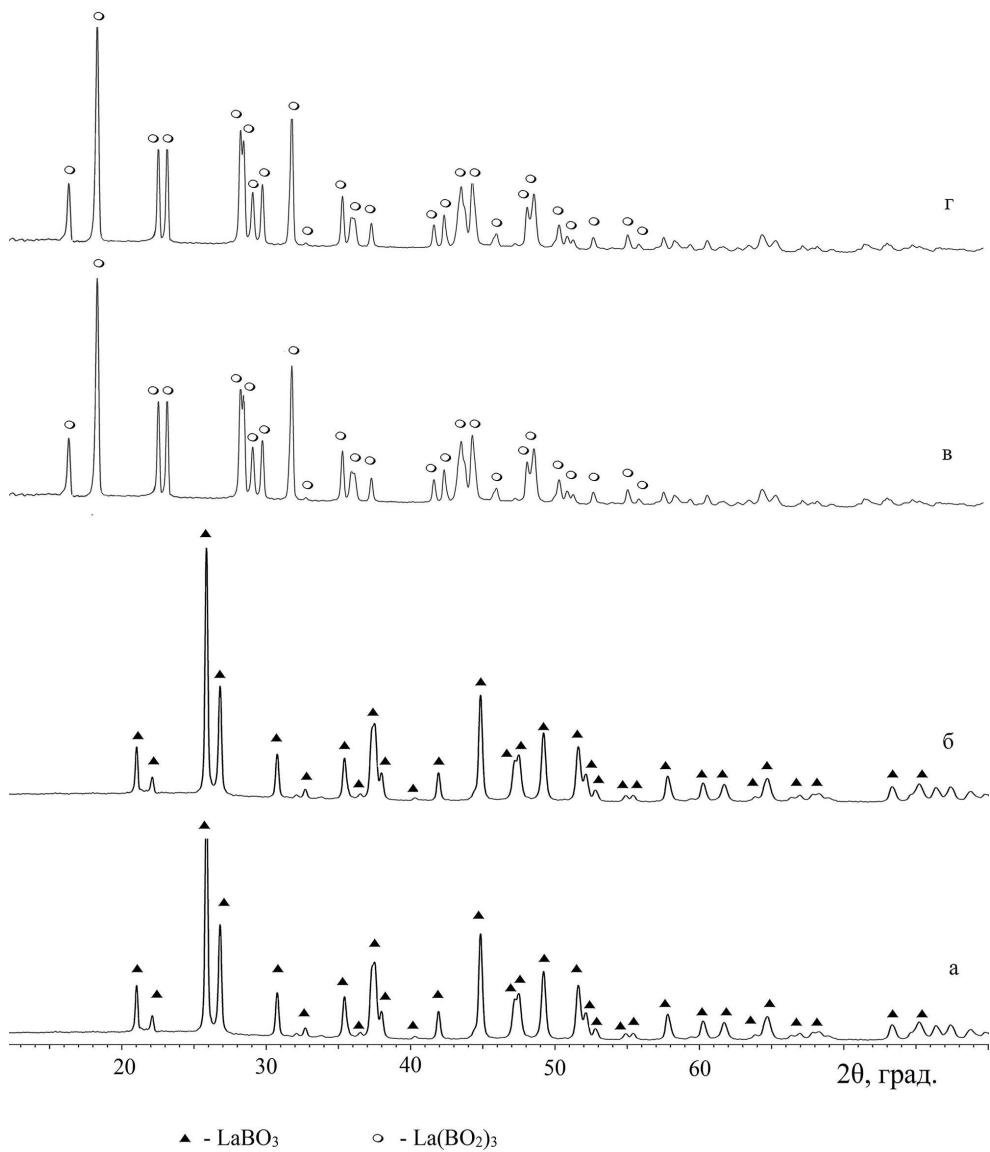


Рис. 6.2. Дифрактограммы: а –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ; б –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ ;  
в –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ; г –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$

Ортоборат европия  $\text{EuBO}_3$  кристаллизуются в структуре кальцита, а  $\text{SmBO}_3$  – в структуре ватерита [1, 4, 7, 9, 12]. С учетом идентичности дифрактограмм образцов соединений можно говорить, как и ранее для допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов лантана, о замещении иона  $\text{La}^{3+}$  в кристаллической решетке ионами  $\text{Sm}^{3+}$ . Следовательно, для всех соединений в пределах используемых концентраций допиравших ионов

имеет место заместительное легирование в структуре  $\text{LaBO}_3$  с сохранением фазы арагонита. Однако известно [4, 6, 17, 27, 38], что при концентрациях допиравущих ионов более 15 % в структуре арагонита возможно кроме заместительного, также интерстициальное легирование: на дифрактограммах появляются характерные для фазы кальцита или ватерита дифракционные линии.

При введении в метаборат  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в тех же концентрациях, как для ортобората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ , кристаллическая структура моноклинной модификации  $\alpha$ -типа также сохраняется при температуре 800 °C, как и для допированного ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  и ионамисенсибилизаторами  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  метабората  $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$ .

Экстракционно-пиролитическим методом синтезированы ортобораты  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  и метабораты  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ ). Ион  $\text{La}^{3+}$  координирован девятью ионами кислорода в структурном типе арагонита  $\text{LaBO}_3$ , который сохраняется для  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ , как показано выше, а также для  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  в пределах концентраций  $\text{Y}^{3+}$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; <0,4$ ): дифрактограммы образцов допированных соединений идентичны и не содержат никаких примесных пиков (рис. 6.3а, б). Следовательно, можно говорить о замещении иона  $\text{La}^{3+}$  в элементарной ячейке ионами  $\text{Y}^{3+}$ . В пределах этих концентраций ионов  $\text{Y}^{3+}$  в ортоборате лантана имеет место заместительное легирование с сохранением структурного типа арагонита.

В интервале концентраций иона  $\text{Y}^{3+}$  от  $0,4 \leq x \leq 0,8$  на дифрактограммах образцов (рис. 6.3в, г, д) наблюдаются дополнительные дифракционные линии. Корректную идентификацию из-за уширения и перекрывания дифракционных линий провести затруднительно. Однако известно [4, 6, 38, 39], что при концентрациях допиравущих ионов более 15 % в структурном типе арагонита возможно кроме заместительного, также интерстициальное легирование с образованием наряду со структурным типом арагонита структурных типов кальцита или ватерита.

Для аналогичных соединений, полученных твердофазным синтезом, в двухфазной области (арагонит + ватерит), как показано в работе [39], происходит количественное изменение соотношения фаз структурных типов арагонита и ватерита. При концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$  от  $x \geq 0,8$  в составе  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  полученные ЭП методом образцы становятся однофазными со структурой ватерита (рис. 6.3е).

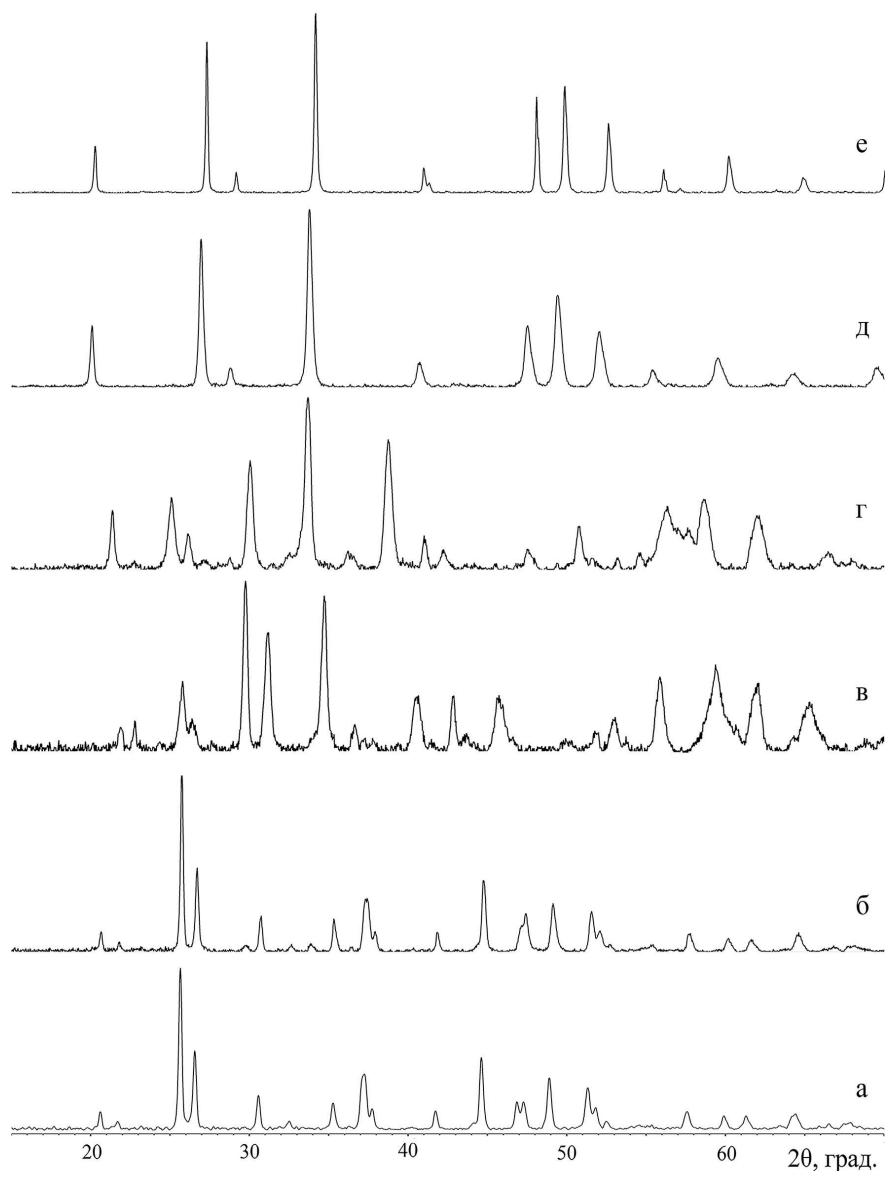


Рис. 6.3. Дифрактограммы ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  при значении  $x$ , равном:  
а – 0,05; б – 0,2; в – 0,4; г – 0,6; д – 0,8; е – 1,0

При введении в метаборат  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  ионов  $\text{Y}^{3+}$  в пределах концентраций  $0 \leq x \leq 0,4$  кристаллическая структура моноклинной модификации  $\alpha$ -типа также сохраняется (рис. 6.4а, б). Образование моноклинной модификации  $\alpha$ -типа в допированных ионом  $\text{Y}^{3+}$  метаборатах лантана-европия начинается в экстракционно-пиролитическом методе при температуре  $700^\circ\text{C}$ , а заканчивается при температуре  $800^\circ\text{C}$ , как и для допированного ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  и ионами-сенсибилизаторами  $\text{Tb}^{3+}$  или

$\text{Bi}^{3+}$  метабората лантана  $\alpha\text{-La(BO}_2\text{)}_3$ . Дополнительные пики на дифрактограммах  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  появляются при концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$   $x \geq 0,4$  (рис. 6.4в, г). Увеличение концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$  в интервале  $x \geq 0,8$  приводит, по данным рентгенофазового анализа, к образованию однофазной системы; образуется, по-видимому, моноклинная модификация (рис. 6.4д, е). Тем более известно, что метаборат иттрия  $\text{Y(BO}_2\text{)}_3$  имеет две модификации: моноклинную ( $\alpha$ ) и ромбическую ( $\beta$ ), причем ромбическая модификация метаборатов лантаноидов  $\beta\text{-Ln(BO}_2\text{)}_3$  образуется в условиях высокого давления [16, 40].

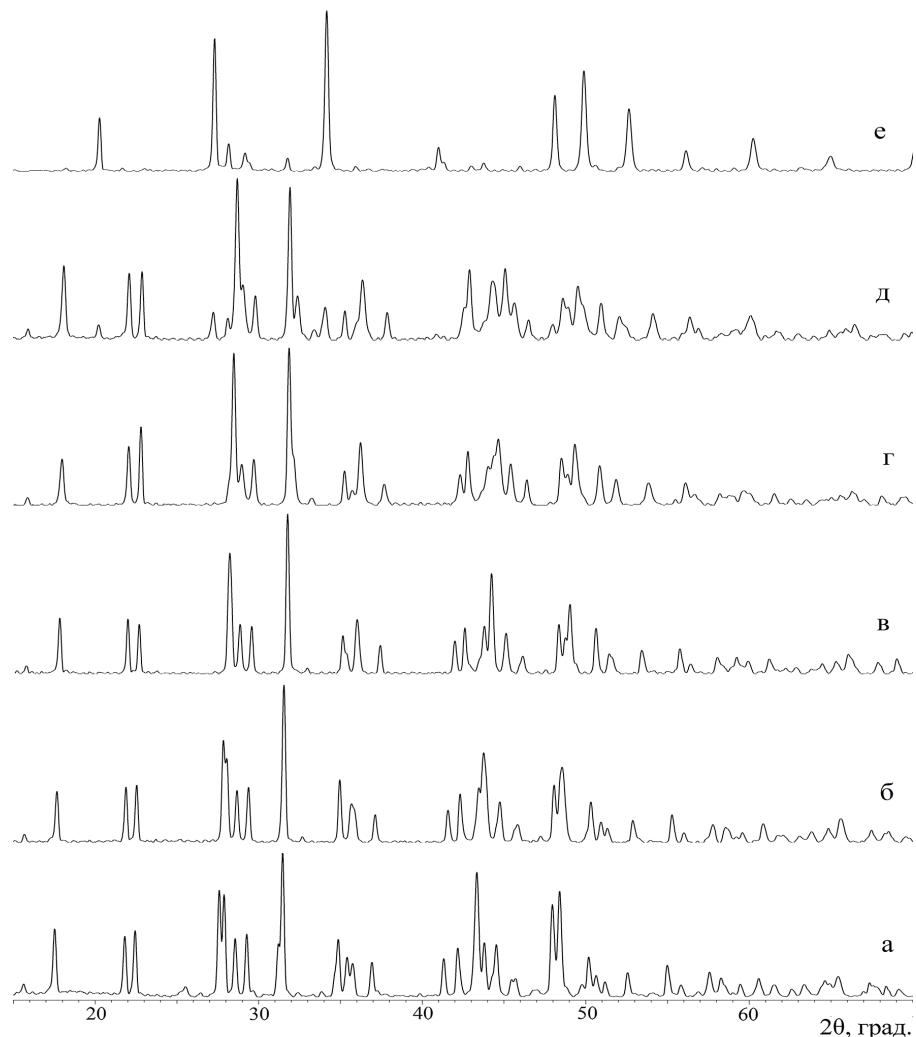


Рис. 6.4. Дифрактограммы метаборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{(BO}_2\text{)}_3$  при значении  $x$ , равном:  
а – 0,05; б – 0,2; в – 0,4; г – 0,6; д – 0,8; е – 1,0

Следует ожидать, что при сохранении структуры при допировании ортобората лантана  $\text{LaBO}_3$  и метабората латана  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  и ионами-сенсибилизаторами  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$ , а также ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  параметры кристаллических ячеек будут изменяться, так как указанные ионы, хоть и незначительно, но отличаются значениями ионных радиусов ( $\text{La}^{3+}$  – 1,14 Å;  $\text{Eu}^{3+}$  – 1,066 Å;  $\text{Tb}^{3+}$  – 1,04 Å;  $\text{Bi}^{3+}$  – 1,03 Å,  $\text{Sm}^{3+}$  – 1,079 Å,  $\text{Y}^{3+}$  – 0,928 Å) [1, 12, 18, 29, 39]. В таблицах 6.1, 6.2 для примера приведены параметры ячеек некоторых из полученных соединений. Как видно из табл. 6.1, при замещении иона  $\text{La}^{3+}$  в ортоборате  $\text{LaBO}_3$  и метаборате  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , имеющими меньший ионный радиус, чем у  $\text{La}^{3+}$ , параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются. Аналогичная зависимость прослеживается при дальнейшем допировании  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  с меньшим, чем у  $\text{La}^{3+}$ , и примерно сравнимым с  $\text{Eu}^{3+}$  ионными радиусами.

*Таблица 6.1*

**Параметры кристаллической решетки образцов орто- и метаборатов различного состава**

Фазовый состав	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	wRp, %
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 2,5 %	5,876(2)	8,248(2)	5,102(1)	90	90	90	3,54
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 5 %	5,858(2)	8,229(2)	5,100(1)	90	90	90	2,98
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 7,5 %	5,852(2)	8,212(2)	5,097(1)	90	90	90	3,71
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 10 %	5,848(2)	8,202(2)	5,094(1)	90	90	90	3,12
$\text{LaBO}_3$ Eu 5 % + 5 % Tb	5,8343(3)	8,1816(3)	5,0823(2)	90	90	90	7,81
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 5 % + 2,5 % Bi	5,8500(4)	8,2081(6)	5,0920(3)	90	90	90	6,51
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 5 % + 2,5 % Bi + 2 % Tb	5,841 (1)	8,210 (2)	5,089 (1)	90	90	90	8,21
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ 5 % + 2 % Tb + 5 % Bi	5,838(1)	8,215(2)	5,087(1)	90	90	90	7,45
$\text{La}(\text{BO}_2)_3$	7,956(3)	8,161(3)	6,499(2)	90	93,630(3)	90	8,36
$\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$ 5 %	7,9425(3)	8,1529(3)	6,4807(2)	90	93,560(3)	90	3,36
$\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$ 5 % + 2 % Tb	7,9287(2)	8,1393(2)	6,4587(2)	90	93,531(2)	90	2,23
$\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$ 5 % + 2,5 % Bi	7,9399(2)	8,1496(2)	6,4787(2)	90	93,555(2)	90	3,21
$\text{La}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}$ 5 % + 2 % Tb + 2,5 % Bi	7,9383(2)	8,1480(2)	6,4664(1)	90	93,521(2)	90	2,84

Таблица 6.2

**Параметры кристаллической решетки образцов орто- и метаборатов,  
допированных ионами самария и иттрия**

Фазовый состав	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	wRp, %	V, Å <sup>3</sup>
LaBO <sub>3</sub> : Eu 5 % + 5 % Sm	5,846(2)	8,206(2)	5,089(1)	90	90	90	4,12	244,16
LaBO <sub>3</sub> :Eu 5 % + 7,5 % Sm	5,842(3)	8,197(3)	5,090(2)	90	90	90	7,84	243,77
LaBO <sub>3</sub> :Eu 5 % + 10 % Sm	5,841(4)	8,197(6)	5,089(3)	90	90	90	6,52	243,66
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 2,5 % Sm	7,934(3)	8,144(3)	6,468(2)	90	93,555(3)	90	5,36	417,15
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 5 % Sm	7,924(2)	8,131(2)	6,454(2)	90	93,553(2)	90	2,23	415,06
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 7,5 % Sm	7,925(2)	8,133(2)	6,450(2)	90	93,549(2)	90	3,21	414,92
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 10 % Sm	7,918(2)	8,128(2)	6,443(1)	90	93,527(2)	90	2,84	413,83
LaBO <sub>3</sub> : Eu 5 % + 2,5 % Y	5,857(2)	8,216(2)	5,094(1)	90	90	90	5,71	245,11
LaBO <sub>3</sub> : Eu 5 % + 5 % Y	5,853(2)	8,209(2)	5,093(1)	90	90	90	4,12	244,74
LaBO <sub>3</sub> : Eu 5 % + 7,5% Y	5,847(3)	8,198(3)	5,091(2)	90	90	90	7,84	244,02
LaBO <sub>3</sub> : Eu 5 % +10 % Y	5,844(4)	8,189(6)	5,089(3)	90	90	90	6,52	243,56
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 2,5 % Y	7,943(3)	8,152(3)	6,474(2)	90	93,544(3)	90	5,36	418,44

Окончание табл. 6.2

Фазовый состав	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	wRp, %	V, Å <sup>3</sup>
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 5 % Y	7,941(2)	8,152(2)	6,467(2)	90	93,519(2)	90	2,23	417,86
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 7,5 % Y	7,936(2)	8,149(2)	6,460(2)	90	93,503(2)	90	3,21	417,04
La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5 % + 10 % Y	7,932(2)	8,146(2)	6,453(1)	90	93,481(2)	90	2,84	416,19

При замещении иона La<sup>3+</sup> в ортоборате LaBO<sub>3</sub> или метаборате La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ионами Eu<sup>3+</sup> объемы элементарной ячейки уменьшаются более значительно (см. табл. 6.1), чем далее при добавлении в состав ортобората La<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>BO<sub>3</sub> или метабората La<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> иона Sm<sup>3+</sup> (см. табл. 6.2) с близким к иону Eu<sup>3+</sup> ионным радиусом (Sm<sup>3+</sup> – 1,079 Å [7]). При дальнейшем увеличении концентрации Sm<sup>3+</sup> в пределах исследуемых концентраций происходит очень медленное, особенно в структуре ортобората, изменение параметров решетки.

Как видно из табл. 6.2, при замещении иона La<sup>3+</sup> в ортоборате La<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>BO<sub>3</sub> или метаборате La<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ионами Y<sup>3+</sup> в однофазных образцах объемы элементарной ячейки уменьшаются, что обусловлено меньшим значением ионного радиуса иона Y<sup>3+</sup> по сравнению с ионом La<sup>3+</sup> (La<sup>3+</sup> – 1,14 Å; Y<sup>3+</sup> – 0,928 Å [29, 39]. При дальнейшем увеличении концентрации иона Y<sup>3+</sup> происходит постепенное уменьшение объемов элементарной ячейки в структурах ортоборатов и метаборатов.

Результаты изучения ИК-спектров (табл. 6.3), полученных экстракционно-пиролитическим методом орто- и метаборатов редкоземельных элементов, идентичны друг другу и согласуются с соответствующими данными рентгенофазового анализа. В ИК-спектрах орторомбической фазы арагонита LaBO<sub>3</sub> и LaBO<sub>3</sub> с ионами-активаторами Eu<sup>3+</sup> и ионами сенсибилизаторами Tb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> проявляются интенсивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп, – 1400–550 см<sup>-1</sup> [18, 29, 37, 41]. В области 1250–1400 см<sup>-1</sup> проявляются интенсивные широкие полосы асимметричных (v<sub>3</sub>) (B-O) и деформационных δ (B-O) колебаний в [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-группах. Две слабые полосы поглощения ~592 и ~613 см<sup>-1</sup> обусловлены внутриплоскостными (v<sub>4</sub>), а интенсивная полоса ~719 см<sup>-1</sup> – внеплоскостными (v<sub>2</sub>) деформационными колебаниями групп (B-O). Полоса ~941 см<sup>-1</sup> (v<sub>1</sub>) относится к симметричным колебаниям (B-O) в [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-группах.

При заместительном легировании боратов  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  ионами  $\text{Y}^{3+}$  в пределах концентраций  $0 \leq x \leq 0,1$  структура аргонита сохраняется и изменений в ИК-спектрах соединений не происходит.

*Таблица 6.3*

**Важнейшие колебательные частоты, см<sup>-1</sup>, в ИК-спектрах орто- и метаборатов лантана**

LaBO <sub>3</sub>	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Отнесение
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$	
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ : Tb	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ : Tb	
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ : Bi	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ : Bi	
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ : Tb + Bi	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ : Tb + Bi	
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ : Sm	Tb + Bi	
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ : Y	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ : Sm	
	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ : Y	
1462	1458	
1377	1375	$\nu_3$ as (B-O) + $\delta$ (B-O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1296	1209	
1271	1171	
	1082	$\nu_1$ s (B-O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	1047	
941	964	$\nu_1$ s (B-O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	894	+ $\nu_2$ (B-O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
719	806	$\nu_2$ (B-O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	673	$\nu_3$ as (B-O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
613	619	+ $\nu_4$ (B-O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
592		
	581	+ $\nu_1$ s (B-O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	528	
	494	+ $\nu_4$ (B-O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
462		

На рисунке 6.5 приведены ИК-спектры некоторых допированных образцов орто- и метаборатов. В структуре ватерита реализуется тетраэдрическое окружение трех атомов бора кислородом с образованием группы

$[B_3O_9]^{9-}$  в виде трехмерного кольца. В ИК-спектрах  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Y_xBO_3$  при концентрации иона  $Y^{3+}$  в пределах  $0.2 \leq x < 0.8$  в области  $800-1200\text{ cm}^{-1}$  проявляются дополнительные полосы поглощения (см. рис. 6.5а), Указанные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями B-O связей кольца группы  $[B_3O_9]^{9-}$  и терминальной связи B-O [39] в структурном типе ватерита. ИК-спектр  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Y_xBO_3$  ( $x \geq 0.8$ ) содержит полосы поглощения, характерные только для ортоборатов структурного типа ватерита.

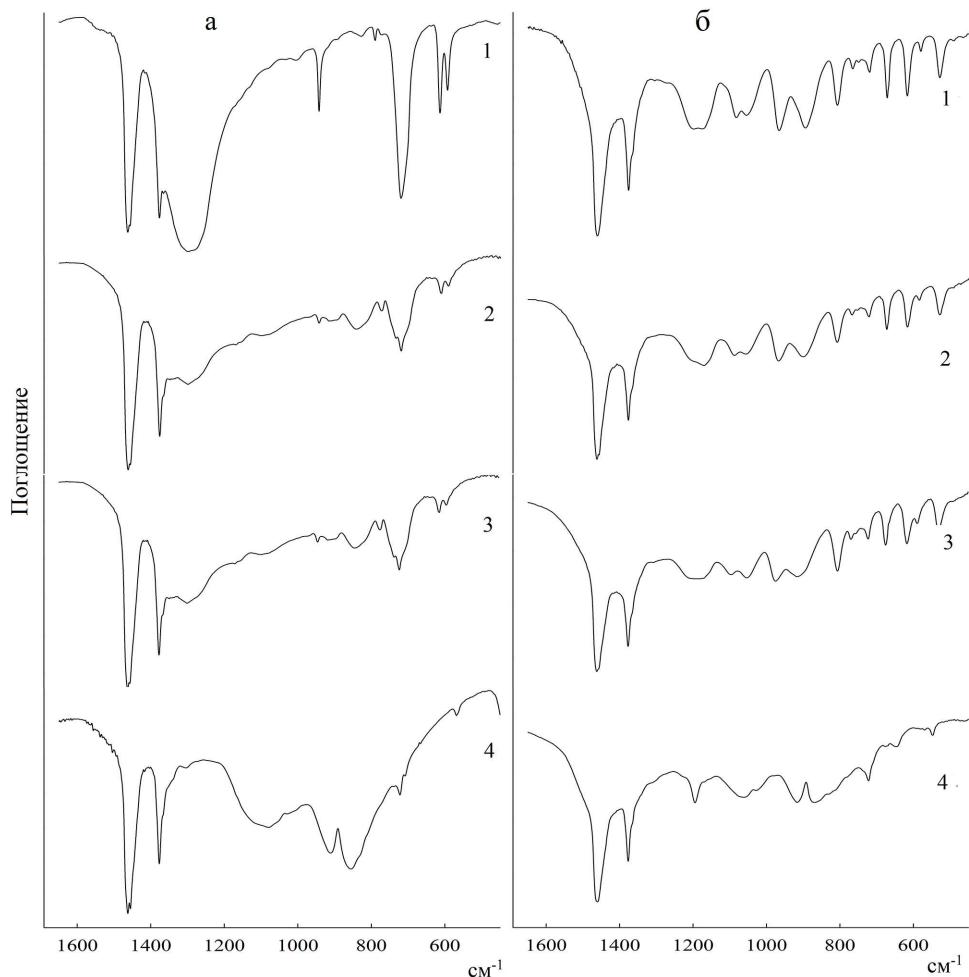


Рис. 6.5. ИК-спектры: а –  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Y_xBO_3$ ; б –  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Y_x(BO_2)_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0,05; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,95

В ИК-спектре  $\alpha$ - $La(BO_2)_3$ , в том числе с добавками других редкоземельных ионов, проявляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических  $[BO_4]^{5-}$  и тригональных  $[BO_3]^{3-}$  групп, из которых построена кри-

сталическая структура моноклинной фазы метабората (см. табл. 6.3). Полосы поглощения в области  $1400\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  ( $v_3$ ),  $\sim 806\text{ см}^{-1}$  ( $v_2$ ),  $\sim 580\text{ см}^{-1}$  ( $v_1$ ) характерны для колебаний (B-O) тригональных  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -групп. Две интенсивные полосы поглощения  $\sim 964\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 895\text{ см}^{-1}$  обусловлены как симметричными колебаниями (B-O) ( $v_1$ ) тригональных  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -групп, так и деформационными колебаниями (B-O) ( $v_2$ ) тетраэдрических  $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп [10, 18, 41]. В области  $1085\text{--}1045\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения симметричных колебаний (B-O) ( $v_1$ ) тетраэдрических  $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп. К колебаниям, характерным для тетраэдрических  $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп, относятся асимметричные колебания ( $v_3$ ) в области  $675\text{--}610\text{ см}^{-1}$ , а также деформационные ( $v_4$ ) колебания в области  $580\text{--}500\text{ см}^{-1}$  [10, 18].

Люминесцентные характеристики полученных образцов ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , в том числе допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и спектрам люминесценции при 300 К, которые регистрировали в идентичных условиях.

Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 615\text{ нм}$ ) полученных ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  схожи между собой. На рисунке 6.6 приведены спектры возбуждения люминесценции ортобората  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  при различных содержаниях  $\text{Eu}^{3+}$  (см. рис. 6.6а) и метабората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  при различной температуре отжига прекурсоров (см. рис. 6.6б). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединений (см. рис. 6.6) наблюдается широкая интенсивная полоса переноса заряда при  $\lambda_{\text{max}} \approx 270\text{ нм}$  в спектре как ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , так и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [17, 29, 42]. В длинноволновой области спектра в интервале длин волн  $310\text{--}420\text{ нм}$  присутствуют узкие полосы, относящиеся к переходам  $f - f$  электронов иона  $\text{Eu}^{3+}$  с основного состояния  $^7F_0$  на возбужденные уровни  $^5D_4$ ,  $^5L_6$ ,  $^5G_{4,5}$  [42]. При изменении концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  и температуры отжига прекурсора значительно меняется интенсивность полосы переноса заряда (см. рис. 6.6). В спектре возбуждения люминесценции образцов состава  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  полоса переноса заряда имеет значительно большую интенсивность, чем в спектрах соединений с другим содержанием допирующего иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Интенсивность полосы переноса заряда в спектрах ортоборатов разного состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  достигает максимума при температуре отжига прекурсоров  $750^\circ\text{C}$ . При этом отношение интенсивностей полосы при  $\approx 270\text{ нм}$  в коротковолновой части спектра к полосе при  $\lambda \approx 385\text{ нм}$  в длинноволновой части спектра возбуждения люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  с одинаковой концентрацией иона  $\text{Eu}^{3+}$  при температуре отжига  $750^\circ\text{C}$  составляет 1: 3, при  $650^\circ\text{C} - 1: 5$ , при  $750^\circ\text{C} - 1: 7$ .

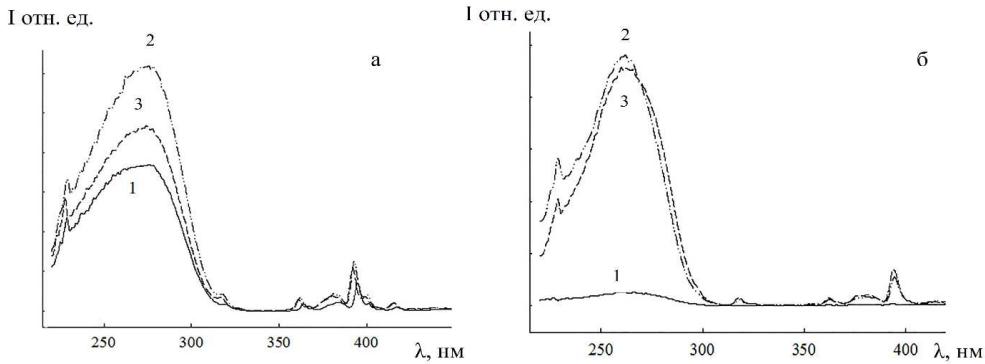


Рис. 6.6. Спектры возбуждения люминесценции: а – образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075, полученных при температуре 750 °C; б – образцов  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ , полученных при различных температурах: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900 °C;  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм, 300 К

В спектрах возбуждения люминесценции образцов метаборатов разного состава  $\text{La}_{x-1}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , интенсивности полос переноса заряда при температуре отжига 800 и 900 °C примерно одинаковы, но при этом значительно больше интенсивности этой полосы в спектре соединения, полученного при температуре 550 °C.

Сопоставление спектров возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , содержащих одинаковое количество иона-активатора, показывает, что положение полос резонансных линий в спектрах этих соединений совпадает (см. рис. 6.6). В то же время в спектрах соединений при изменении концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается небольшое смещение полосы переноса заряда  $\lambda_{\text{max}} \approx 270$  нм в сторону больших длин волн (см. рис. 6.6а). Широкая интенсивная полоса переноса заряда  $\lambda_{\text{max}} \approx 270$  нм появляется в спектре в результате электронного перехода между 2p-орбиталью  $\text{O}^{2-}$  и 4f-орбиталью  $\text{Eu}^{3+}$ , энергия которого зависит от устойчивости полей окружающих ионов  $\text{O}^{2-}$  [17, 42]. Наблюданное наибольшее смещение полосы переноса заряда в спектре образцов составов  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  свидетельствует о том, что ион  $\text{O}^{2-}$  становится менее стабильным и для отрыва электронов требуется меньшая энергия. Такое, по-видимому, возможно, если при замещении  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях  $\text{LaBO}_3$  или  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  происходит некоторое искажение их структуры [3, 17]. К смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн может приводить также уменьшение расстояния между ионами  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$  и, как следствие, уменьшение разницы между электроотрицательностью данных ионов [3, 17, 42].

Выбор длины волны возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции соединений. Спектры люминесценции

ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  регистрируются в области 550–750 нм; состоят из серии полос, соответствующих переходам между мультиплетами  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и характерных для иона  $\text{Eu}^{3+}$  [17, 42] (рис. 6.7). В спектре иона  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях с неорганическими и органическими лигандами в результате снятия  $(2J + 1)$ -кратного вырождения проявляется определенное число полос переходов, зависящее от параметров кристаллического поля [42]. Единичная линия  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  перехода в спектрах  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , а также наличие не более трех компонент  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  перехода в спектрах люминесценции каждого из образцов соединений ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  (одна полоса 593 нм, рис. 6.7а) или ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  (три полосы 588, 592 и 599 нм, рис. 6.7б) указывают на однородность центра люминесценции в каждом из этих рядов соединений. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ортоборатах  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , а также в ряду метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  при увеличении концентрации иона-активатора  $\text{Eu}^{3+}$ , т.е. об индивидуальности полученных соединений, и соответствует данным рентгенофазового анализа.

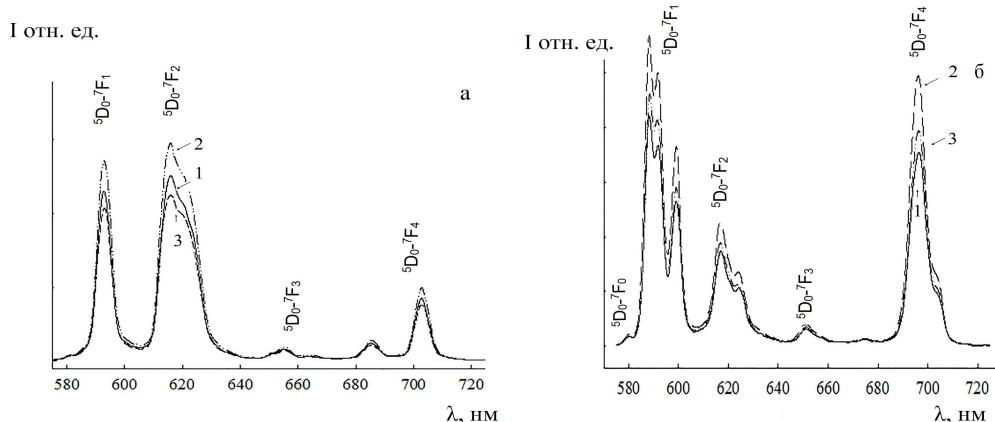


Рис. 6.7. Спектры люминесценции: а – образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ; б – образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , полученных при температурах 750 и 800°C соответственно при значении  $x$ , равном: 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075;  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм, 300 К

Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) в спектрах, показывают бораты лантана, содержащие 5 моль %  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 6.8а). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к снижению интенсивности люминесценции, что объясняется безызлучательным переносом энергии между ионами  $\text{Eu}^{3+}$  – концентрационным тушением [9, 17, 42].

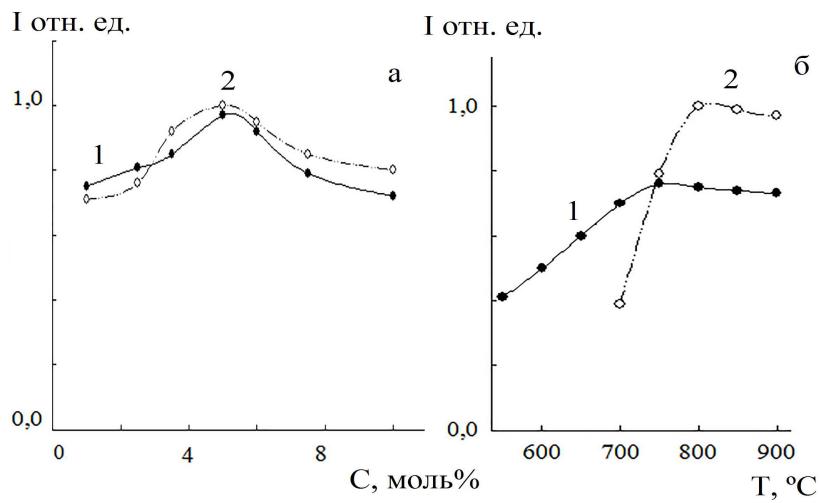


Рис. 6.8. Зависимость интенсивности люминесценции соединений: а – от концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$ : 1 –  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , 2 –  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ ; б – от температуры отжига прекурсоров: 1 –  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ , 2 –  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ нм}, 300 \text{ К}$

Спектры люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  (см. рис. 6.7а) значительно отличаются от спектров  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.7б), что закономерно при изменении кристаллической структуры [3, 42]. В спектрах наблюдаются: изменение в перераспределении интенсивностей по характерным для иона  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  переходам; смещение положения полос переходов; различия в тонкой структуре расщепления полос. В отличие от  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  в спектрах  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  имеется слабая полоса  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  перехода ( $\lambda = 579 \text{ нм}$ ). Основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  приходится на  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переходы. При этом доминирующими являются полосы, соответствующие электродипольному  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переходу ( $\lambda = 618 \text{ нм}$ ) (см. рис. 6.7а), а полоса магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  перехода ( $\lambda = 593 \text{ нм}$ ) в спектре имеет чуть меньшую интенсивность, в то время как в спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.7б) основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится на  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  переходу ( $\lambda \approx 588 \text{ нм}$ ); интенсивность полосы  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  перехода немногим меньше. Отношение интенсивностей полос  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переходов позволяет оценить степень искажения локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . В случае высокой центросимметричности окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  полоса магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  перехода [9, 42].

Следует отметить, что для каждого из образцов ряда арагонита  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  или ряда моноклинной модификации  $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  в интервале температур пиролиза от 650 до 900°C фазовый состав, по данным порошковой рентгенографии, остается неизменным. Постепенное повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции боратов (рис. 6.8б) как в ряду  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , так и в ряду  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ , что связано, согласно данным [17, 43], с увеличением кристалличности образцов. Для синтеза люминофоров ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  экстракционно-пиролитическим методом оптимальными температурами можно считать 750 и 800°C соответственно.

При введении в состав ортобората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и метабората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  добавок ионов-сенсибилизаторов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  и совместно  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) образцов, полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров, в ряду ортоборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  или в ряду метаборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  не изменяются. На рисунке 6.9а для примера приведен спектр возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) ортобората  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ .

Интенсивная широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции при 260–275 нм, регистрируемая при возбуждении в максимуме люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$   $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм (см. рис. 6.9а), характерна для перехода с заполненной 2p-оболочки  $\text{O}^{2-}$  на частично заполненную 4f-оболочку  $\text{Eu}^{3+}$  (полоса переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ) [42, 44]. Следует отметить, что в спектрах возбуждения люминесценции соединений, содержащих ион  $\text{Bi}^{3+}$ , в области длин волн 230–280 нм может наблюдаться широкая интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 262$  нм перехода  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  [20, 21, 31]. Как видно на рис. 6.9а, при добавлении к  $\text{La}_{0,93}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{BO}_3$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  наблюдается сдвиг полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 273$  нм (см. рис. 6.9а, кривая 1) в коротковолновую область (см. рис. 6.9а, кривые 2 и 3). При этом увеличение концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  в соединении  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  в два раза ( $y = 0,025$  и  $y = 0,05$ ) приводит к незначительному сдвигу этой полосы снова в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{max}} = 262$  нм и  $\lambda_{\text{max}} = 264$  нм соответственно (см. рис. 6.9а, кривые 2 и 3)). Этот факт коррелирует с данными параметров элементарной ячейки. Как видно из табл. 6.1, при введении в состав  $\text{La}_{0,93}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{BO}_3$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  параметры элементарной ячейки увеличиваются, а при увеличении концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  уменьшаются. Выше отмечался подобный сдвиг полосы переноса заряда в длинноволновую область при увеличении концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ортоборатах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ . Расчеты параметров элементарных ячеек показали

(см. табл. 6.1), что увеличение концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в указанных соединениях также приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, а значит, к уменьшению расстояния между ионами  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$  и, как следствие, уменьшению разности между электроотрицательностью данных ионов [17, 29, 42].

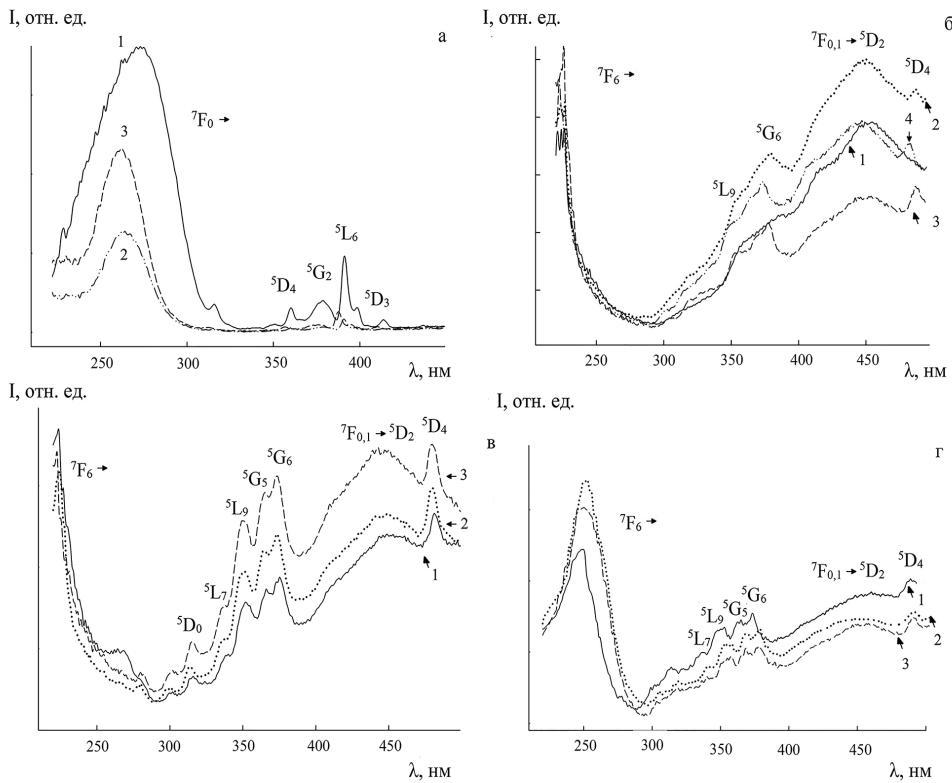


Рис. 6.9. Спектры возбуждения люминесценции: а –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  (1 –  $y = 0$ ; 2 – 0,025; 3 – 0,05),  $\lambda_{\text{эм}} = 615$  нм; б –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  (1 –  $x = 0$ ; 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05),  $\lambda_{\text{эм}} = 545$  нм; в –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$  (1 – 0,01; 2 – 0,025; 3 – 0,05),  $\lambda_{\text{эм}} = 545$  нм; г –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  (1 – 0,005; 2 – 0,025; 3 – 0,05),  $\lambda_{\text{эм}} = 545$  нм

Корреляция сдвига полосы в области длин волн ~260 нм в спектре возбуждения люминесценции образцов ортоборатов  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  в длинноволновую область при увеличении концентрации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  наблюдается также и в спектре возбуждения образцов метаборатов состава  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  (рис. 6.9г): полоса перехода для соединений состава  $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.005}(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.905}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.025}(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.88}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  сдвигается с 250 нм до 253 и 260 нм соответственно.

В спектрах возбуждения люминесценции орто- и метаборатов (см. рис. 6.9г), регистрируемых при  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм и содержащих ион  $\text{Bi}^{3+}$ , в области длин волн 230–280 нм присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом при ~262 нм, которая может быть отнесена, как отмечалось выше, к переходу  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  [20, 21, 31]. Интенсивность данной полосы увеличивается при повышении концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  (см. рис. 6.9а). При этом в области ниже 260 нм на эту полосу накладывается менее интенсивная полоса ~235 нм перехода  $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^7\text{5d}^1$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  (см. рис. 6.9г), которая явно проявляется при  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм (одна из полос люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$ ) в дopedированных указанным ионом ортоборатах (рис. 6.9б) и метаборатах (рис. 6.9в) [6, 17, 18, 32].

Узкие полосы в области 310–420 нм в спектрах возбуждения люминесценции соединений при  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм соответствуют резонансному возбуждению иона  $\text{Eu}^{3+}$  и переходам f-электронов с основного состояния на возбужденные уровни  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{G}_{4;5}$  [17, 28, 32, 42]. В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ , dopedированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , при длине волны  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм в интервале длин волн 300–350 нм наблюдаются также полосы разной интенсивности и ширины, относящиеся к переходам с основного состояния иона  $\text{Tb}^{3+}$   $^7\text{F}_6$  на возбужденные уровни  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_7$ ,  $^5\text{L}_9$ ,  $^5\text{G}_5$ ,  $^5\text{G}_6$  [6, 17, 18, 26].

В длинноволновой области спектров возбуждения соединений (см. рис. 6.9) в интервале длин волн 350–450 нм могут проявляться полосы переходов с основного состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$   $^7\text{F}_0$  на возбужденные уровни  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{G}_{4;5}$  [17, 26, 28, 42]. В области ~450 нм в спектрах возбуждения ортоборатов и метаборатов проявляется широкая полоса, которую можно отнести к переходу с основного уровня иона  $\text{Eu}^{3+}$   $^7\text{F}_0$  на возбужденный уровень  $^5\text{D}_2$  [17, 18, 42].

Спектры люминесценции dopedированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов и метаборатов лантана, регистрируемые при длинах волн возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм или  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм, состоят из серии полос в области 450–750 нм, соответствующих переходам между мультиплетами  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и характерных для иона  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 6.10) [16–19, 22–29, 42]. Характер спектров люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  – положение полос переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и распределение интенсивностей по полосам – при одинаковых длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) в рядах ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  или метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  при изменении концентрации dopedирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  остается неизменным. Этот факт указывает на идентичность и сохранение симметрии ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре соединений (ортоборатов) в исследуемой области концентраций

допиращих ионов. При длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм в спектрах люминесценции допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ , кроме полос переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , появляется полоса перехода  $\sim 545$  нм  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  (см. рис. 6.10а, в, г, д), а при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм в области 420–450 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса перехода  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  (см. рис. 6.10б, д) [19–23, 28, 31].

Для ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  спектры люминесценции образцов в ряду  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  значительно отличаются от спектров образцов в ряду метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$ , что и должно происходить при изменении кристаллической структуры [42]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, различия в тонкой структуре расщепления полос  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переходов (см. рис. 6.10). В отличие от ортоборатов (см. рис. 6.10а, б, в) в спектрах образцов метаборатов проявляется слабая полоса  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  перехода ( $\lambda \sim 580$  нм) иона  $\text{Eu}^{3+}$  (см. рис. 6.10г, д, е). Основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , содержащих допиращие ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , приходится на доминирующий электродипольный  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переход ( $\lambda \sim 625$  нм). Полоса магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  перехода ( $\lambda \sim 595$  нм) имеет чуть меньшую интенсивность. В спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  с такими же допиращими ионами основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится на  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda \sim 595$  нм) и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  ( $\lambda \sim 700$  нм) переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  переходу ( $\lambda \approx 580$  нм); интенсивность полосы  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  перехода немного меньше. Оценка степени искажения ближайшего окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  может быть проведена по отношению интенсивностей полос  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переходов: при низкой симметрии наиболее интенсивной является полоса электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  перехода, а при возрастании центросимметричности – полоса магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  перехода в спектре люминесценции [42].

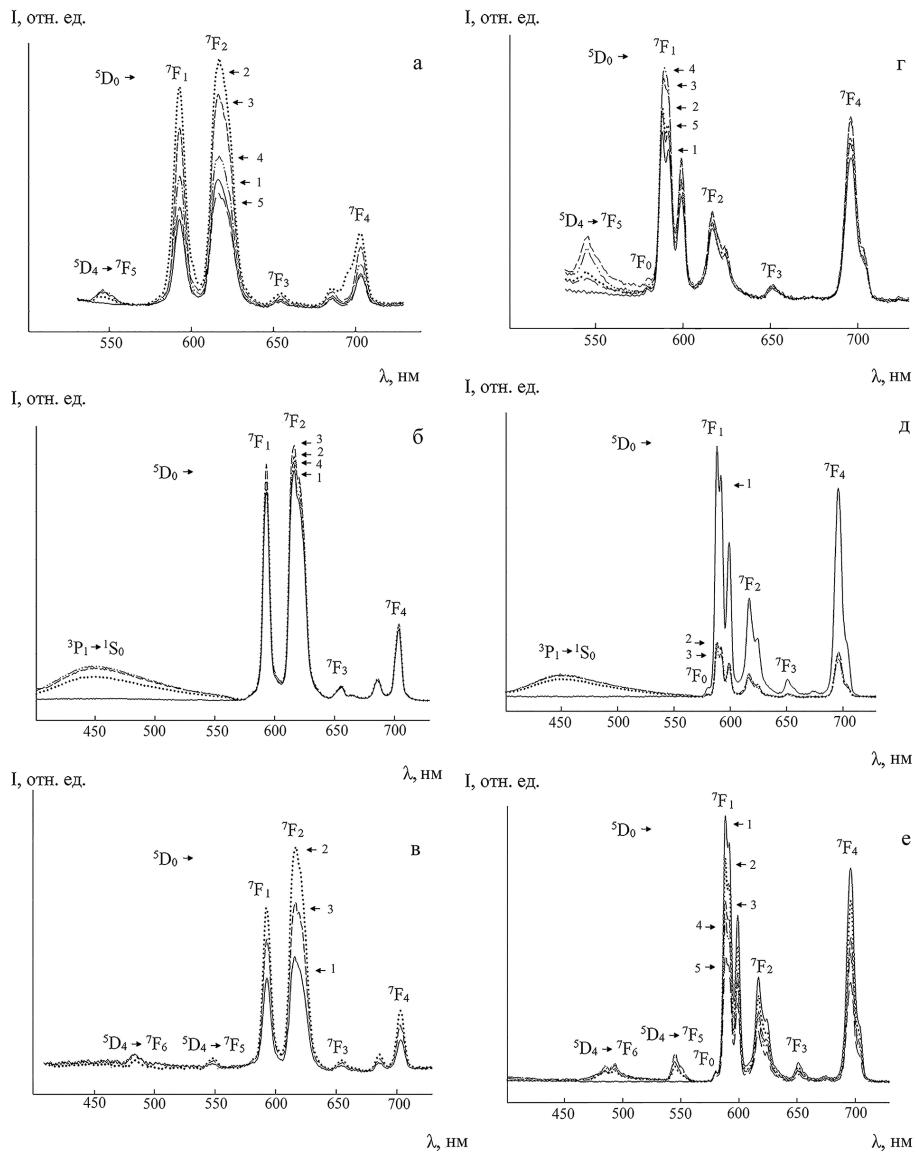


Рис. 6.10. Спектры люминесценции: а –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  ( $1 - x = 0; 2 - 0,01; 3 - 0,025; 4 - 0,05; 0,075$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм; б –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$  ( $1 - x = 0; 2 - 0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,075$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; в –  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  ( $1 - 0,025; 2 - 0,05; 3 - 0,075$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм; г –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,025; 4 - 0,05; 5 - 0,075$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм; д –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $1 - x = 0; 2 - 0,025; 3 - 0,05$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; е –  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  ( $1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,01; 4 - 0,05; 5 - 0,075$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм

Зависимость интенсивности люминесценции, определенной интегрированием площади под полосами в спектрах люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) образцов люминофоров, от концентрации донорирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в пределах исследуемых концентраций носит сложный характер. Введе-

ние в состав  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  приводит к монотонному ослаблению интенсивности люминесценции соединений (см. рис. 6.11а, б, кривые 1), что связано, по-видимому, с безызлучательным переносом энергии между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  – концентрационным тушением [22, 23, 28, 45]. Добавление иона  $\text{Bi}^{3+}$  до 5 моль % в ортоборат  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  приводит к росту интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  (см. рис. 6.11а, кривая 2), что может быть связано с возможностью передачи энергии от иона  $\text{Bi}^{3+}$  к иону  $\text{Eu}^{3+}$ . В то же время при введении  $\text{Bi}^{3+}$  в состав метабората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшается (см. рис. 6.11б, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации иона  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением. Добавление в состав ортобората  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  дополнительно 5 моль % иона  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к росту интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  (см. рис. 6.11а, кривая 3), что предполагает, по-видимому, в соответствии с данными [29], передачу энергии от ионов  $\text{Bi}^{3+}$  через ионы  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в результате разрешенных переходов 4f-5d. Однако для метаборатов состава  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$  и  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  аналогичного увеличения интегральной интенсивности люминесценции, как для ортоборатов состава  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ , не происходит (см. рис. 6.11б, кривая 3).

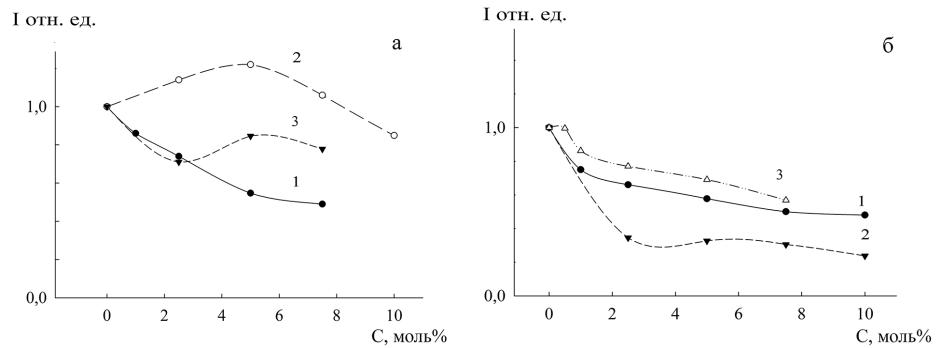


Рис. 6.11. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ : а –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$  (3),  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  (2); б –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$  (1),  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$  (2),  $\text{La}_{0,93-y}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  (3);  $\lambda_{\text{ex}} = 615 \text{ нм}, 300 \text{ К}$

Возможным объяснением данного факта, по-видимому, являются отличительные особенности кристаллических структур исследуемых орто- и метаборатов. Кристаллическая структура ортобората  $\text{LaBO}_3$  и изоструктурных дopedированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов лантана

построена из многогранников LaO<sub>9</sub> (среднее расстояние La-O 2,593 Å) и тригональных [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп (среднее расстояние B-O 1,373 Å) [7, 11, 12]. Редкоземельные ионы координированы девятью атомами кислорода и расположены между тригональными [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-группами. В метаборатах лантана моноклинной модификации  $\alpha$ -типа  $\alpha$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и изоструктурных ей допированных ионами Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> метаборатах лантана кристаллическая структура построена из анионов [B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>]<sup>6-</sup>, состоящих из четырех тригональных групп [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> и двух тетраэдров [BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, которые образуют связанные вместе редкоземельными ионами линейные цепи. При этом редкоземельные ионы располагаются в одномерных цепочках на расстоянии ~4 Å в цепочке, а четыре ближайшие иона расположены в разных цепях на расстоянии ~5 Å [46]. Вероятно, уменьшение интенсивности люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) иона Eu<sup>3+</sup> в метаборатах La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Bi<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и La<sub>0,93-y</sub>Eu<sub>0,05</sub>Tb<sub>0,02</sub>Bi<sub>y</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> происходит вследствие невозможности передачи энергии от иона Bi<sup>3+</sup> и безызлучательного переноса энергии между данными ионами.

Допированные ионом Sm<sup>3+</sup> образцы ортоборатов La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и метаборатов La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, синтезированные при одинаковой температуре отжига прекурсоров, имеют схожие с допированными другими редкоземельными элементами боратами спектры возбуждения люминесценции в области 230–320 нм (рис. 6.12а). При возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu<sup>3+</sup>  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм в спектрах возбуждения люминесценции La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> присутствуют полосы в диапазоне 230–450 нм (см. рис. 6.12а). Регистрируемая в спектре возбуждения образцов ортоборатов интенсивная широкая полоса с максимумом при 260 нм характерна для иона Eu<sup>3+</sup>; является полосой переноса заряда O<sup>2-</sup> → Eu<sup>3+</sup> (переход с заполненной 2p-оболочки O<sup>2-</sup> на частично заполненную 4f-оболочку Eu<sup>3+</sup>) [42–44].

Узкие полосы слабой интенсивности, наблюдаемые в спектрах возбуждения люминесценции образцов La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> в области 310–420 нм, соответствуют переходам f-электронов с основного состояния иона Eu<sup>3+</sup> на возбужденные уровни <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>G<sub>4;5</sub> (см. рис. 6.12а) [1, 17, 21, 42]. Кроме того, в области 360–420 нм спектра возбуждения люминесценции образцов соединений, дополнительно допированных ионом Sm<sup>3+</sup>, при  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм проявляются полосы возбуждения, характерные для иона Sm<sup>3+</sup> и связанные с переходами из основного состояния <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> на уровни <sup>4</sup>D<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, K<sub>11/2</sub>, <sup>6</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>6</sup>I<sub>11/2</sub> [1, 22]. Широкая полоса средней интенсивности в этой области спектра возбуждения люминесценции с максимумом при 405 нм для La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> и с максимумом при 404 нм для La<sub>0,95-x</sub>Eu<sub>0,05</sub>Sm<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> при  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм соответствует переходу <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>P<sub>5/2</sub>.

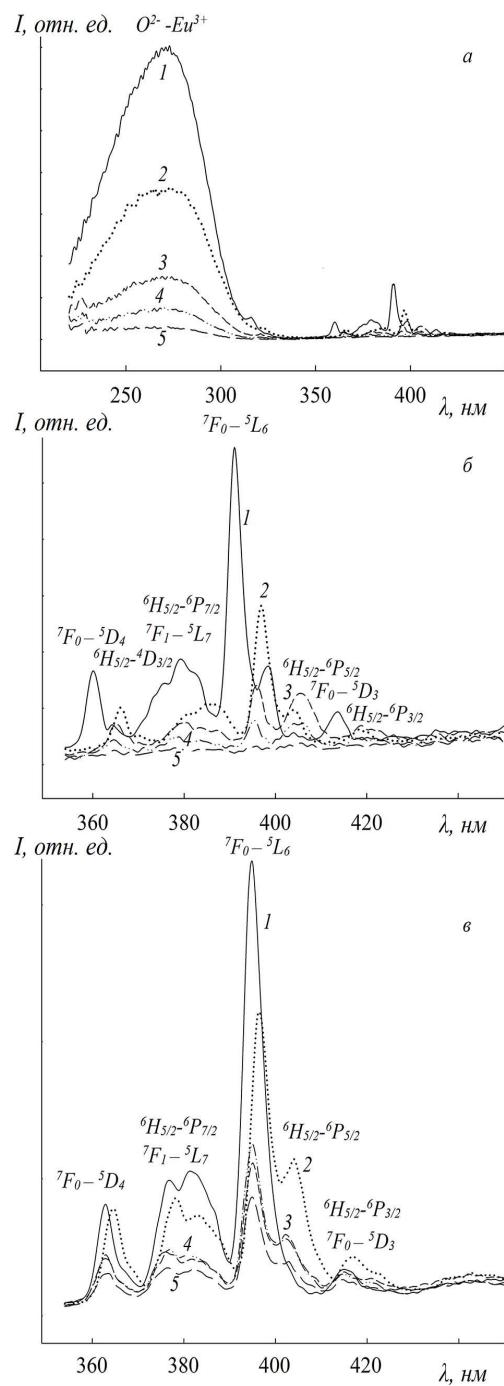


Рис. 6.12. Спектры возбуждения люминесценции: а –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  или  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,10; б –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ ; в –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ; б, в – спектр в области 350–450 нм увеличен;  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}, 300 \text{ K}$

Полоса именно этого перехода является, как правило, самой интенсивной в спектрах возбуждения люминесценции иона  $\text{Sm}^{3+}$  в неорганических люминофорах. Причем, очевидно, что положение этой полосы в спектрах зависит от длины волны возбуждающего света. Так, например, в спектре возбуждения люминесценции неорганического свинцово-фосфатного люминофора, легированного совместно ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и полученным при  $\lambda_{\text{em}} = 596$  нм указанная полоса регистрируется при 402 нм [22]. В зависимости от концентрации  $\text{Sm}^{3+}$  в составе соединений наибольшие изменения наблюдаются именно области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона  $\text{Eu}^{3+}$ , так и иона  $\text{Sm}^{3+}$  (рис. 6.12б, в). При этом при введении в состав соединений  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  или  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  ионов  $\text{Sm}^{3+}$  не только меняется интенсивность полос в спектрах возбуждения люминесценции, но и происходит некоторый сдвиг максимумов полос возбуждения в длинноволновую область (см. рис. 6.12б, в), что коррелирует с уменьшением параметров элементарной ячейки (см. табл. 6.2).

Спектры люминесценции образцов, исследуемых совместно допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  орто- и метабората лантана, регистрировали как при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ ), так и при  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции  $\text{Sm}^{3+}$ ) (рис. 6.13). Необходимо отметить, что четыре типичные широкие полосы в спектрах люминесценции иона  $\text{Sm}^{3+}$  в неорганических соединениях (~565, ~606, ~653 и ~709 нм) охватывают ту же область длин волн от 580 до 720 нм, что и полосы люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  [1, 42]. Следует ожидать, что в спектрах люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  при разных длинах волн возбуждения могут регистрироваться серии полос, относящихся к переходам между мультиплетами  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) иона  $\text{Eu}^{3+}$  и переходам  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$  ( $j = 5, 7, 9, 11$ ) иона  $\text{Sm}^{3+}$  [1, 4, 6, 21, 22, 42].

При длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм, равной длине волны максимума полосы переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , в спектрах возбуждения люминесценции допированных образцов ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.13а) характер спектров люминесценции – положение полос переходов и распределение интенсивностей по полосам при добавлении иона  $\text{Sm}^{3+}$  или изменении его концентрации – не меняется и идентичен спектрам люминесценции ортобората  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  (см. рис. 6.13а, кривая 1) или метабората  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  соответственно (см. рис. 6.13б, кривая 1). Следовательно, проявляющиеся в спектре люминесценции полосы обусловлены переходами  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , а симметрия ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре в рядах указанных соединений сохраняется [42].

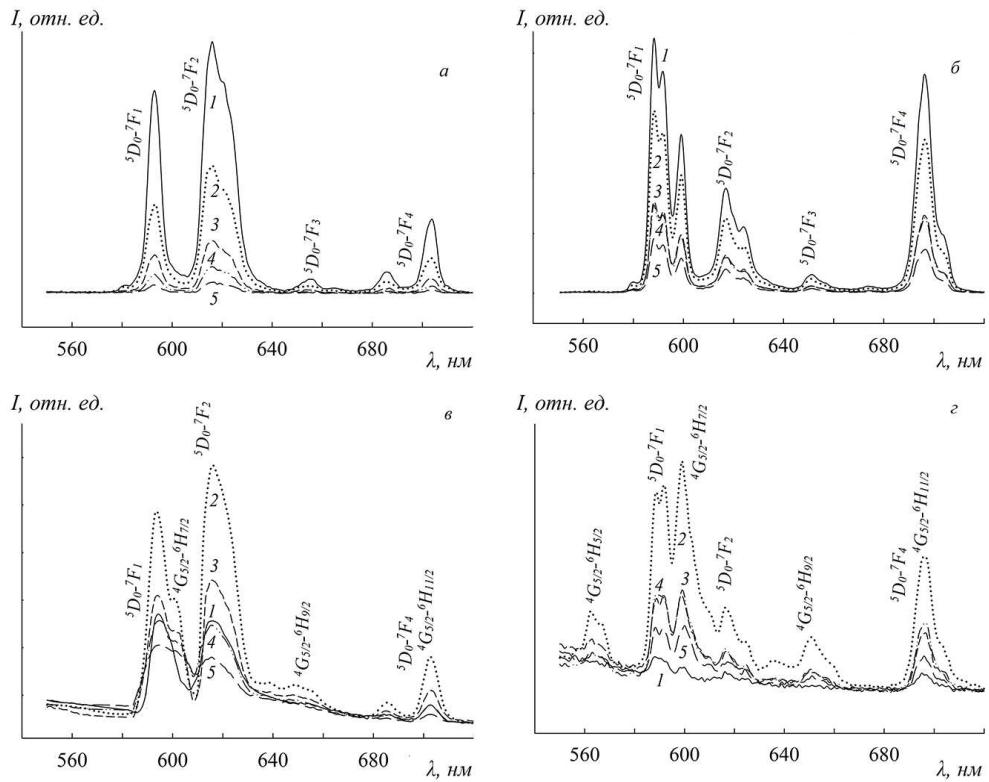


Рис. 6.13. Спектры люминесценции: а –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,10,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; б –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,10,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; в –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,10,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм; г –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  при значении  $x$ , равном: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,10,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм

Такая же закономерность была отмечена выше для допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а также совместно допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  орто- и метабората лантана при изменении концентрации допиравших ионов. Спектры люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  (см. рис. 6.13а) значительно отличаются от спектров  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.13б), что естественно для различающихся кристаллических структур [42]. В спектрах люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  наиболее интенсивны полосы электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda \sim 616$  нм) и магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda \sim 593$  нм) переходов. Наиболее интенсивные полосы в спектрах люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  связаны с магнитно-дипольным  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  переходом (588–592 нм), а также переходом с уровня  $^5\text{D}_0$  на  $^7\text{F}_4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Известно [42], что при возрастании степени искажения локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре соединений наибольшую интенсивность имеют полосы электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$

перехода. Существенные различия отмечаются при сравнении спектров люминесценции ортобората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  (см. рис. 6.13в, кривая 1) или метабората  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.13г, кривая 1) и их допированных образцов –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  (см. рис. 6.13в, кривые 2, 3, 4, 5) и  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.13г, кривые 2, 3, 4, 5) при возбуждения светом  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм. В спектре люминесценции ортобората  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  появляются дополнительные широкие полосы излучения с максимумами при 602, 648 нм, соответствующие  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  иона  $\text{Sm}^{3+}$ , а также полосы переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  иона  $\text{Sm}^{3+}$  в области 703 нм (см. рис. 6.13в) [1, 22, 42]. Помимо этого, в спектре люминесценции регистрируются интенсивные полосы излучения, характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  и относящиеся к  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda = 593$  нм) и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 616, 638$  нм) переходам [42]. Указанные полосы  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda = 593, 589, 593$  нм) и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 616, 637$  нм) переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$  присутствуют также в спектре люминесценции метабората  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.13г). Одновременно в спектре люминесценции наблюдаются полосы в области 563 нм, 606 нм, 651 нм, соответствующие  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  переходам иона  $\text{Sm}^{3+}$ . В области 696 нм в спектре люминесценции метабората находятся полосы переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  иона  $\text{Sm}^{3+}$  [1, 22, 42]. Среди наблюдаемых в спектрах люминесценции полос излучения иона  $\text{Sm}^{3+}$  переходы  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  относятся к электродипольным, а два других перехода  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  носят электродипольный и магнитодипольный характер [1].

Сравнение интегральных интенсивностей полос в спектрах люминесценции при  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм (рис. 6.14) показало, что введение 2,5 моль % иона  $\text{Sm}^{3+}$  в состав  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  (см. рис. 6.14, кривая 1) или метабората  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.14, кривая 2) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Последующее увеличение концентрации иона  $\text{Sm}^{3+}$  также снижает интенсивность люминесценции допированных боратов. При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона  $\text{Sm}^{3+}$   $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм интенсивность люминесценции совместно допированных ионами 5 моль %  $\text{Eu}^{3+}$  и 2,5 моль %  $\text{Sm}^{3+}$  орто- и метаборатов лантана существенно возрастает (см. рис. 6.14, кривые 3, 4).

Следует отметить, что в отличие от иона  $\text{Eu}^{3+}$  ион  $\text{Sm}^{3+}$  эффективно поглощает при  $\sim 404$  нм, при этом в спектре люминесценции соединений при  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  присутствуют, как показано выше, полосы переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Учитывая данный факт, такое увеличение интенсивности люминесценции совместно допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  соединений можно объяснить возможностью передачи поглощенной энергии ионом  $\text{Sm}^{3+}$  иону  $\text{Eu}^{3+}$ . Разница в энергиях между уровнем  $^4\text{G}_{5/2}$  иона-сенсибилизатора  $\text{Sm}^{3+}$  и уровнем  $^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  невелика и составляет  $\sim 145$  нм, что делает

такую передачу энергии вполне возможной [1]. Дальнейшее добавление в состав соединений иона  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к снижению интенсивности люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , так называемым концентрационным тушением [17, 42].

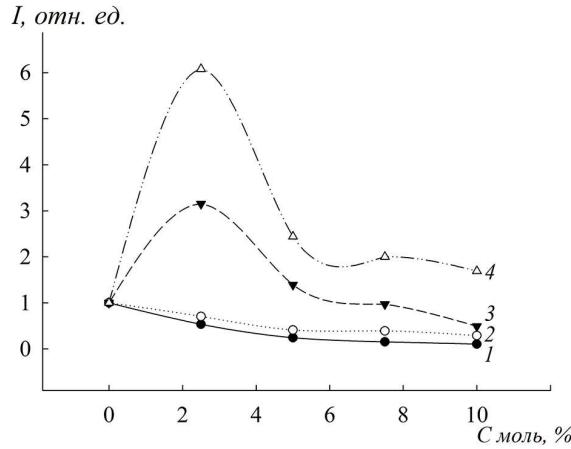


Рис. 6.14. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации иона  $\text{Sm}^{3+}$ : 1 –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; 2 –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; 3 –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм; 4 –  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм, 300 К

Допированные ионом  $\text{Y}^{3+}$  образцы ортоборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$ , синтезированные при одинаковой температуре отжига прекурсоров, имеют идентичные предыдущим соединениям спектры возбуждения люминесценции в области 230–450 нм (см. рис. 6.6, 6.9а, 6.12а, 6.15а). Регистрируемая в спектре возбуждения образцов интенсивная широкая полоса с максимумом при 260 нм характерна для иона  $\text{Eu}^{3+}$ ; является полосой переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  (переход с заполненной  $2p$ -оболочки  $\text{O}^{2-}$  на частично заполненную  $4f$ -оболочку  $\text{Eu}^{3+}$ ). В области 310–420 нм проявляются полосы, соответствующие переходам  $f$ -электронов с основного состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  на возбужденные уровни  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{G}_{4,5}$  (см. рис. 6.4) [1, 16, 27, 38, 39, 42].

Как видно на рис. 6.15, при увеличении концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$  наблюдается увеличение относительной интенсивности этой полосы в интервале концентрации иона  $\text{Y}^{3+} x \geq 0,1$  и сдвиг максимума полосы в область коротких длин волн, что коррелирует с уменьшением параметров элементарной ячейки (см. табл. 6.2).

Спектры люминесценции образцов, совместно допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  образцов орто- и метабората лантана, регистрировали при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ ) в одинаковых условиях (см. рис. 6.15).

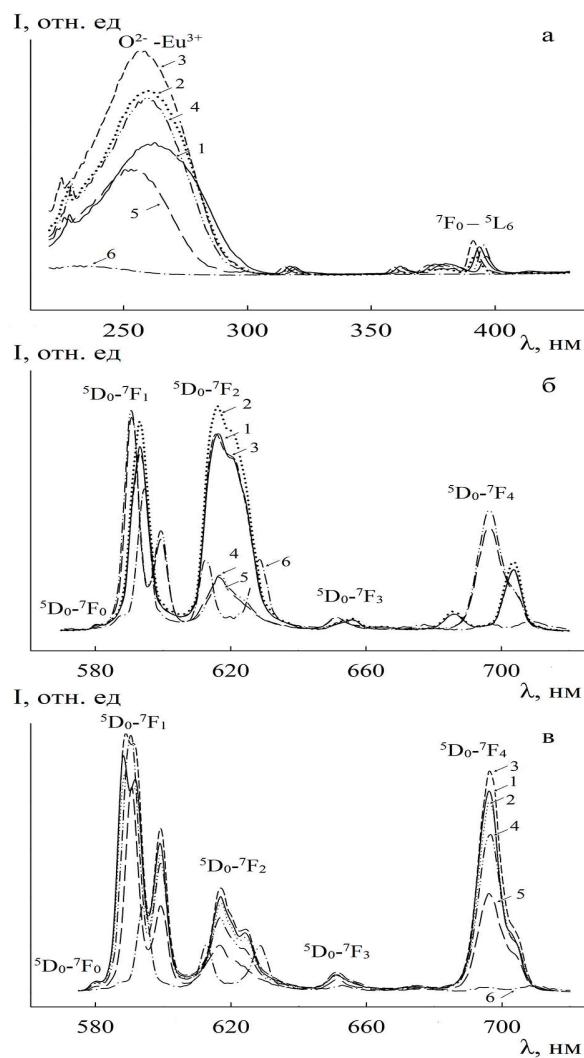


Рис. 6.15. Спектры возбуждения люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  (а); спектры люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  (б) и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$  (в) при значении  $x$ , равном:  
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,8; 6 – 0,95,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм, 300 К

Характер спектров люминесценции – положение полос переходов и распределение интенсивностей по полосам при добавлении иона  $\text{Y}^{3+}$  и изменении его концентрации в пределах  $0 \leq x < 0,1$  – не меняется и идентичен спектрам люминесценции ортобората  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  или метабората  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  соответственно (см. рис. 6.15). Проявляющиеся в спектре люминесценции полосы обусловлены переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) иона  $\text{Eu}^{3+}$ , а симметрия ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре в рядах соединений с указанной выше концентрацией иона  $\text{Y}^{3+}$  сохраняется. Такая же закономерность была отмече-

на выше для допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а также совместно допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  орто- и метабората лантана при изменении концентрации допиравших ионов. При увеличении концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$  в составе как ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$ , так и метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$  уже при  $x \geq 0,1$  в спектрах люминесценции образцов происходит некоторое изменение положения и перераспределение интенсивностей полос переходов (см. рис. 6.15), что обусловлено изменением ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях при переходе от одного структурного типа к другому.

Спектры люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  значительно отличаются от спектров  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.15), что естественно для различающихся кристаллических структур [42]. В спектрах люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$  несколько интенсивнее полосы электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda \sim 616$  нм) и магнитно-дипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda \sim 593$  нм) переходов. Наиболее интенсивные полосы в спектрах люминесценции  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$  связаны с магнитно-дипольным  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  переходом ( $\lambda \sim 590$  нм), а также переходом с уровня  $^5\text{D}_0$  на  $^7\text{F}_4$  ( $\lambda \sim 700$  нм) иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Известно [42], что при возрастании степени искажения локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре соединений наибольшую интенсивность имеют полосы электродипольного  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  перехода.

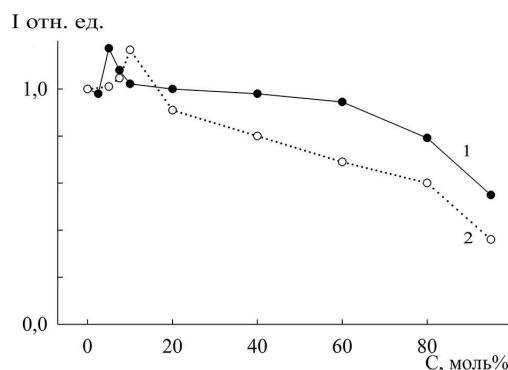


Рис. 6.16. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$ : 1 –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x\text{BO}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм; 2 –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм, 300 К

При сравнении интенсивности люминесценции соединений сопоставлением интегральных интенсивностей полос в спектрах люминесценции, регистрируемых в одинаковых условиях установлено, что введение иона  $\text{Y}^{3+}$  в состав  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  (рис. 6.16, кривая) или метабората  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  (см. рис. 6.16, кривая) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Последующее увеличение концентрации иона  $\text{Y}^{3+}$  до  $x = 0,05$  приводит к росту интенсивности люминесценции допированных боратов. Добавление в состав соединений иона  $\text{Y}^{3+}$   $x \geq 0,4$  приво-

дит к снижению интенсивности люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , так называемым концентрационным тушением [42].

### Заключение

Совместное допирирование ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  ортобората  $\text{LaBO}_3$  и метабората  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  проведено низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом при меньших температуре и времени процесса, чем при твердофазном синтезе.

В интервале используемых концентраций допирирующих ионов (0,005; 0,01; 0,02; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) происходит заместительное легирование ортобората  $\text{LaBO}_3$  или метабората  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  с сохранением фаз структурного типа арагонита или моноклинной модификации  $\alpha$ -типа соответственно. ИК-спектроскопическое исследование соединений подтверждает данный вывод. Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов орто- и метаборатов различного состава. При допирировании ионами, имеющими меньший ионный радиус, чем ион  $\text{La}^{3+}$ , параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются. При этом при увеличении концентрации допирирующих ионов также происходит уменьшение объема элементарной ячейки.

Характер спектров возбуждения люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) в полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров образцах в ряду ортоборатов или в ряду метаборатов, как и характер спектров люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ , – положение полос переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и распределение интенсивностей по полосам – при одинаковых длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) не изменяются. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , содержащих допирирующие ионы, приходится на доминирующий электродипольный  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  переход ( $\lambda \sim 625$  нм) и чуть менее интенсивный магнитно-дипольный  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  переход ( $\lambda \sim 595$  нм). В спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  с такими же допирирующими ионами основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится на  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda \sim 595$  нм) и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  ( $\lambda \sim 700$  нм) переходы. Помимо полос переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм в спектрах люминесценции  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$  или  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ , допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , проявляется полоса  $\sim 545$  нм перехода  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$ , а при  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм в области 420–450 нм – широкая малоинтенсивная полоса перехода  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$ . При возбуждения светом  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  нм в спектре люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$  регистрируются как полосы излучения, характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  и относящиеся к  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  и  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  переходам.

дам, так и дополнительные полосы излучения, соответствующие  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  и  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  иона  $Sm^{3+}$ . Увеличение концентрации иона  $Y^{3+}$  ( $x \geq 0,1$ ) в составе как ортоборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Y_xBO_3$ , так и метаборатов  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}Y_x(BO_2)_3$  приводит к некоторому изменению положения и перераспределению интенсивностей полос переходов, что обусловлено изменением ближайшего окружения иона  $Eu^{3+}$  в соединениях при переходе от одного структурного типа (арагонит) к другому (ватерит). Увеличение концентрации допиравущих ионов более 0,05 моль в составе ортобората  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}BO_3$  или метабората  $La_{0,95-x}Eu_{0,05}(BO_2)_3$  приводит к снижению интегральной интенсивности люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами.

*Финансирование работы.* Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN(0205)-2022-0003.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Optical spectroscopy and magnetic behaviour of  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  cations in  $Li_6Eu_{1-x}Sm_x(BO_3)_3$  solid solution / R. Beihoucif, M. Velazquez, O. Platevin [et al.] // Opt. Mater. – 2017. – Vol. 73. – P. 658. – DOI: 10.1016/j.optmat.2017.09.026
2. Linear release of strontium ions from high borate glasses via lanthanide/alkali substitutions / K. O'Connell, M. Hanson, H. O'Shea [et al.] // J.N.-Cryst. Solids. – 2015. – № 430. – P. 1.
3. Спектральные и структурные особенности соединений  $Lu_{1-x}Re_xBO_3$  / С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 8. – С. 1558. – DOI: 10.1134/S1063783415080326
4. Спектральные характеристики и перенос энергии  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  в соединении  $LuBO_3(Ce, Tb, Eu)$  / С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 1. – С. 105. – DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51839.217
5. Фёдоров, П.П. Морфотропия ортоборатов редкоземельных элементов  $RBO_3$  / П.П. Федоров // Журнал структ. химии. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 713. – DOI: 10.26902/JSC\_id40256
6. Sohn, Y. Photoluminescence imaging of  $EuBO_3$ ,  $TbBO_3$ ,  $Eu$  (III)- $BO_x$ , and  $Tb$  (III)- $BO_x$  nanostructures / Y. Sohn // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40. – P. 2467.
7. Ultraviolet and near-infrared luminescence of  $LaBO_3:Ce^{3+}, Yb^{3+}$  / H.W. Wei, L.M. Shao, H. Jiao [et al.] // Opt. Mater. – 2018. – Vol. 75. – P. 442. – DOI: 10.1016/j.optmat.2017.10.011
8. Structure and crystallization behavior of  $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$  metaborate glasses doped with  $Nd^{3+}$  or  $Eu^{3+}$  Ions / D.S. Pytalev, D. Cauran, O. Majerus [et al.] // J. Alloys Compnd. – 2015. – Vol. 641. – P. 43. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.244
9. Halefoglu, Y.Z. Luminescent properties and characterisation of  $LaB_3O_6:Eu^{3+}$  phosphor synthesized using the combustion method / Y.Z. Halefoglu // Appl. Radiat. Isot. – 2019. – Vol. 148, № 1. – P. 40. – DOI: 10.1016/j.apradiso.2019.03.011

10. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a  $\text{La}_2\text{O}_3$  precursor: Electrical and optical properties / S. Sari, F.T. Senberber, M. Yildirir [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 200. – P. 196. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.056/
11. Synthesis and Luminescence Characterization of  $\text{LaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  Phosphor for Stress Sensing Application / R. Nayar, S. Tamboli, A.K. Sahu [et al.] // J. Fluoresc. – 2017. – Vol. 27. – P. 251. – DOI: 10.1007/s10895-016-1952-7
12. Omanwar, S.K. Spectral downshifting in  $\text{MBO}_3:\text{Nd}^{3+}$  ( $M = \text{Y}, \text{La}$ ) phosphor / S.K. Omanwar, N.S. Sawala // Appl. Phys. A. – 2017. – P. 123. – DOI: 10.1007/s00339-017-1268-8
13. Chen, X. Low temperature sintering and dielectric properties of  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  glass–ceramic/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites for LTCC applications / X. Chen, F. Wang, W. Zhang // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. – 2019. – Vol. 30. – P. 3098. – DOI: 10.1007/s10854-018-00589-y
14. Preparation, luminescence and highly sensitive oxalate sensor of porous  $\text{EuBO}_3$  microwafers / R. Liu, H. Xu, X. Chen [et al.] // Opt. Mater. – 2018. – Vol. 86. – P. 360.
15. Luminescence and luminescence quenching of efficient  $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors / A. Kruopyte, A. Kruopyte, R. Giraitis [et al.] // J. Lumin. – 2017. – Vol. 192. – P. 520.
16. Fuchs, B.  $\beta$ - $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$  – a new member of the structure type  $\beta$ -RE( $\text{BO}_2$ )<sub>3</sub> (RE = Y, Nd, Sm, Gd–Lu) / B. Fuchs, H. Huppertz // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 2019. – Vol. 74, № 9. – P. 685.
17. Szczeszak, A. Photophysical characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  nanopowders synthesized by sol–gel Pechini method / A. Szczeszak, K. Kubasiewicz, S. Lis // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35, № 6. – P. 1297. – DOI: 10.1016/j.optmat.2013.02.001
18. Preparation and characterization of rare earth orthoborates,  $\text{LnBO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) and  $\text{LaBO}_3:\text{Gd}$ , Tb, Eu by metathesis reaction: ESR of  $\text{LaBO}_3:\text{Gd}$  and luminescence of  $\text{LaBO}_3:\text{Tb}, \text{Eu}$  / R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2011. – Vol. 46. – P. 1219. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.04.006
19. White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by YAG:Ce phosphors / Y.W. Xu, J. Chen, H. Zhang [et al.] // J. Mater. Chem. – 2020. – Vol. 8. – P. 247. – DOI: 10.1039/c9tc05311e
20. Synthesis of equal-sized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ , Eu mono-spheres and their color-tunable photoluminescence and thermal quenching properties / C. Ma, X. Li, M. Zhang [et al.] // Ceram. Internat. – 2018. – Vol. 44, № 15. – P. 18462. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.064
21. Color-tunable emissions via energy transfer in  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\beta$ - $\text{LaB}_5\text{O}_9$ : Sol-gel synthesis and photoluminescence / R. Yang, Y. Qi, Y. Gao [et al.] // J. Lumin. – 2020. – Vol. 219. – P. 116880. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116880
22. Effect of acceptor ions concentration in lead phosphate glasses co-doped with  $\text{Tb}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ) for LED applications / A. Górný, M. Sołtys, J. Pisarska [et al.] // J. Rare Earths. – 2019. – Vol. 37, № 11. – P. 1145. – DOI: 10.1016/j.jre.2019.02.005

23. Tunable green to red emission via Tb sensitized energy transfer in Tb/Eu co-doped alkali fluoroborate glass / S. Gopi, S.K. Jose, E. Sreeja [et al.] // J. Lumines. – 2017. – Vol. 192. – P. 1288. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.009
24. Steudel, F. Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  doped barium borate glasses / F. Steudel, B. Ahrens, S. Scheweizer // J. Lumines. – 2017. – Vol. 181. – P. 31. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.08.066
25. Structural and spectroscopic properties of lead phosphate glasses doubly doped with  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions / M. Sołtys, J. Pisarska, M. Leśniak [et al] // J. Molec. Struct. – 2018. – Vol. 1163. – P. 418. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.03.021
26. Facile synthesis of high-pressure polymorph  $\beta$ - $YB_3O_6$  by co-doping  $Bi^{3+}$  and  $RE^{3+}$  ( $RE = Tb, Eu$ ) with color-tunable emissions via energy transfer / Y. Gao, P. Jiang, W. Gao [et al.] // J. Solid State Chem. – 2019. – Vol. 278. – P. 120915. – DOI: 10.1016/j.jssc.2019.120915
27. Implanting bismuth in color-tunable emitting microspheres of  $(Y, Tb, Eu)BO_3$  to generate excitation-dependent and greatly enhanced luminescence for anti-counterfeiting applications / Q. Zhu, Z. Fan, S. Li [et al.] // J. Asian Ceram. Soc. – 2020. – Vol. 8, № 2. – P. 542. – DOI: 10.1080/21870764.2020.1761084.
28. Color-tunable luminescence in  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics / R. Wang, D. Zhou, J. Qiu [et al.] // J. Alloys Comp. – 2015. – Vol. 629. – P. 310. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.233
29. Tunable optical properties and DFT calculations of  $RE^{3+}$  codoped  $LaBO_3$  phosphors / O.G.H. Abaci, E. Metc, O. Esenturk [et al.] // Opt. Mater. – 2019. – Vol. 98. – P. 1. – DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109487
30. Concentration-dependent luminescence and energy transfer in  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  doped borate and fluorozirconate glasses / S. Loos, M. Mungra, B. Ahrens [et al.] // J. Lumines. – 2017. – Vol. 187. – P. 298. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.03.030
31. Luminescence of the  $LiMgBO_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$  phosphor / Z. Liang, F. Mo, X. Zhang [et al.] // J. Lumines. – 2014. – Vol. 151. – P. 47. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.02.001
32. Tomina, V.V. Preparation and luminescence properties of europium(III)-loaded aminosilica spherical particles / V.V. Tomina, N.V. Stolyarchuk, A. Katelnikovas // Colloids and Surfaces. – 2021. – Vol. 608. – P. 125552. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125552
33.  $\beta$ - $RE_{1-x}Bi_xB_3O_6$  ( $RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$ ):  $Bi^{3+}$  Substitution Induced Formation of Metastable Rare Earth Borates at Ambient Pressure / X.R. Sun, R.R. Yang, R.X. Song [et al.] // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55, № 18. – P. 9276. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01361
34. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. – Москва: КомКнига, 2006. – 288 с.
35. Стеблевская, Н.И. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокомпозитов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков. – Саарбрюкken, Германия, Palmarium academic publishing, 2012. – 371 с.
35. Шмытько, И.М. Особенности фазообразования  $LaBO_3$  при твердофазном синтезе из аморфного прекурсорного состояния / И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин,

Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 7. – С. 1369. – DOI: 10.1134/S1063783413070305

36. Badan, C. Microwave-assisted synthesis of Eu<sup>3+</sup> doped lanthanum orthoborates, their characterizations and luminescent properties / C. Badan, O. Esenturk, A. Yilmaz // Solid State Sci. – 2012. – Vol. 14, № 11-12. – P. 1710. – DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.026

37. Перенос энергии от Ce<sup>3+</sup> к Tb<sup>3+</sup> в ортоборатах иттрия и гадолиния, полученных гидротермальным синтезом / С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 1. – С. 123. – DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46903.192

38. Спектральные и структурные характеристики ортоборатов La<sub>0,99-x</sub>Y<sub>x</sub>Eu<sub>0,01</sub>BO<sub>3</sub> / С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 8. – С. 955–966. – DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52690.359

39. Schmitt, Z.M.K.  $\beta$ -Y(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> – a new member of the  $\beta$ -Ln(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Nd, Sm, Gd–Lu) structure family / Z.M.K. Schmitt, H. Huppertz // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 2017. – Vol. 72, № 12. – P. 983–988. – DOI: 10.1515/znb-2017-0151

40. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry / 6th Edition. John Wiley and Sons, Inc.; K. Nakamoto. – N.-Y., 2009.

41. Blasse, G. Luminescent materials / G.Blasse, B.C. Grabmaier. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag., 1994. – 233 p.

42. Стеблевская, Н.И. Люминофоры на основе фосфатов РЗЭ, полученные экстракционно-пиролитическим методом / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 214.

43. Стеблевская, Н.И. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов на основе оксидов металлов: возможности и перспективы / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2021. – № 5. – С. 123–133.

44. Self-assembly of LaBO<sub>3</sub>:Eu twin microspheres synthesized by a facile hydrothermal process and their tunable luminescence properties / J. Zhang, M. Yang, H. Jin [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2012. – Vol. 47, № 2. – P. 247. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.11.015

45. Heymann, G.  $\delta$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (=  $\delta$ -LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>): A new high-pressure modification of lanthanum meta-oxoborate / G. Heymann, T. Soltner, H. Huppertz // Solid State Sci. – 2006. – Vol. 8, № 7. – P. 827. – DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.03.002

## **Глава 7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ $Cs^+$ , $Sr^{2+}$ , $Co^{2+}$ В КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ $Ti$ - $Ca$ - $Mg$ ФОСФАТОВ**

**А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, А.С. Дикая**

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

**О.О. Шичалин, Е.К. Папынов**

*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный  
федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**С.Б. Ярусова**

*Владивостокский государственный университет  
Владивосток, Россия*

**Аннотация.** Изучены закономерности иммобилизации ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  в керамические матрицы на основе  $Ti$ - $Ca$ - $Mg$  фосфатов. Установлено, что наиболее низкие равновесные значения десорбции в водных растворах для изученных адсорбентов достигаются для ионов  $Co^{2+}$  (0,5–3,5 %), а для ионов  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  составляют 3,3–6,0 и 4,2–12,1 % соответственно. Степень десорбции ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  уменьшается с увеличением  $pH$  и возрастает с увеличением общего солесодержания выщелачивающего раствора. Изучение кинетики десорбции показало, что наиболее высокая скорость десорбции наблюдается в первые сутки выдерживания в растворе. Степень десорбции ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  из насыщенных адсорбентов после термообработки при температуре 1000 °C резко снижается и не превышает 0,19–0,9 %, что обусловлено образованием трудно-растворимых кристаллических соединений – фосфата кобальта, двойного фосфата цезий-титанила и стронций-замещенного гидроксиапатита. Методом холодного прессования с последующим отжигом при температуре 1000 °C изготовлены твердотельные матрицы в виде цилиндрических миниблоков, характеризующихся механической прочностью на сжатие 17,9–56,5 MPa и степенью десорбции ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  0,0003–0,146 %. Таким образом, полученные композиционные  $Ti$ - $Ca$ - $Mg$  фосфаты являются перспективными материалами для адсорбции и иммобилизации в твердотельные матрицы ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

**Ключевые слова:**  $Ti$ - $Ca$ - $Mg$  фосфаты, адсорбция и десорбция ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , керамические матрицы, иммобилизация радионуклидов.

Переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) атомных электростанций и объектов ядерной энергетики является одной из ключевых задач при обеспечении безопасной эксплуатации [1]. Наиболее высокую дозовую нагрузку ЖРО несут радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , что обуславливает актуальность разработки новых технологий и материалов для их извлечения и надежной иммобилизации [2, 3]. Для решения данной задачи наибольший интерес представляют неорганические адсорбенты, вследствие устойчивости к радиационному, термическому и химическому воздействию, а также высокой селективности и удерживающей способности при адсорбции радионуклидов из ЖРО сложного химического состава [4, 5].

Ранее нами синтезированы композиционные Ti-Ca-Mg фосфаты с различным соотношением Ti/(Ca+Mg) и показана их высокая эффективность при адсорбции стабильных и радиоактивных ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  из водных растворов [6, 7]. Важно отметить, что при термической обработке композиционные Ti-Ca-Mg фосфаты образуют безводные кристаллические фосфаты с крайне низкой растворимостью и упорядоченной кристаллической решеткой. Это обуславливает возможность образования трехмерных каркасных структур типа коснарита ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , NZP), характеризующихся высокой прочностью, нулевым коэффициентом теплового расширения, способностью образовывать ряд замещений как в тетраэдрических, так и октаэдрических позициях на различные ионы металлов, включая ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  с сохранением кристаллической структуры, и пригодных для иммобилизации и захоронения радионуклидов [8, 9]. Таким образом, Ti-Ca-Mg фосфаты могут рассматриваться в качестве самоиммобилизующихся адсорбентов, что представляет интерес для решения задачи переработки ЖРО с последующей иммобилизацией радионуклидов в керамические матрицы.

Данная глава посвящена исследованию влияния рН и химического состава выщелачивающего раствора, а также термической обработки насыщенного адсорбента на прочность фиксации ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  фосфатами Ti-Ca-Mg различного состава как в мелкодисперсном состоянии, так и в виде керамических матриц-имитаторов отверженных радиоактивных отходов.

### **Получение и свойства адсорбентов на основе Ti-Ca-Mg фосфатов**

Исходным сырьем для синтеза композиционных фосфатов являлся термически активированный при температуре 800 °C доломит (ДТО) с содержанием Ca и Mg 6,74 и 6,55 ммоль/г соответственно, фосфорная кислота (хч)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C = 85\%$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На первом этапе проводили фосфатирование ДТО при соотношении Т/Ж = 1/3, где Т – навеска термоактивированного доломита, г; Ж – объем раствора 20 %-й фосфор-

ной кислоты, мл. В этих условиях получается фосфатированный доломит (ФД) состава  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , представляющий собой смесь кислых фосфатов кальция и магния. На втором этапе осуществляли синтез смешанных фосфатов Ti-Ca-Mg при температуре 25 °C путем взаимодействия ФД с различным объемом 3,85 %-го водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при соотношении Ti/ФД 0,9; 1,8; 3,1 и 5,6 ммоль Ti на 1 г ФД. Полученные образцы фосфатов Ti-Ca-Mg обозначили как Ti-1, Ti-2, Ti-3 и Ti-4.

На рентгенограммах образцов проявляются, главным образом, четкие рефлексы, относящиеся к фазам исходного ФД (кристаллогидратов гидрофосфатов Ca и Mg), а также рефлексы доломита и образующегося дигидрата сульфата Ca как побочного продукта (рис. 7.1). По мере увеличения добавляемого Ti-содержащего раствора интенсивность рефлексов фаз ФД уменьшается. При максимальном соотношении Ti/ФД эти фазы полностью исчезают, а образующееся соединение находится в аморфном состоянии, проявляющееся в виде характерного гало. Формирование Ti-содержащих соединений обнаруживается только при Ti/ФД = 1,8 в виде слабых рефлексов оксидов  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{Ti}_{0,857}\text{O}_2\text{H}_{0,571}$ .

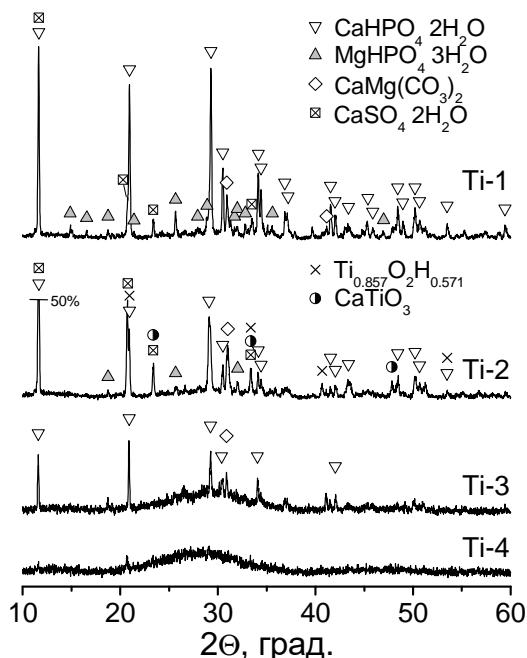


Рис. 7.1. Рентгенограммы исходных образцов фосфатов Ti-Ca-Mg

Результаты химического анализа также свидетельствуют о том, что по мере увеличения Ti-содержащего прекурсора в реакционной смеси содержание Ca и Mg в образцах уменьшается, а Ti – возрастает (табл. 7.1). При этом содержание Mg в смешанных фосфатах заметно падает при уве-

личении Ti/ФД, в то время как содержание Са при Ti/ФД 0,9–1,8 изменяется незначительно, что обусловлено образованием сульфата кальция.

*Таблица 7.1*

**Химический состав фосфатов Ti-Ca-Mg**

Образец	Ti/(Ca+Mg), моль/моль	Содержание элементов, масс. %					
		Mg	Ca	Ti	P	NH <sub>4</sub>	S
ФД	–	4,31	16,75	0,00	18,54	0,00	0,00
Ti-1	1/6	2,02	15,96	4,81	8,56	1,02	7,22
Ti-2	1/3	1,70	14,15	7,07	8,65	1,31	6,84
Ti-3	1/2	1,25	11,54	10,33	8,79	1,73	6,30
Ti-4	1/1	0,35	6,36	16,80	9,06	2,56	5,23

При наиболее высоком количестве добавляемого Ti-содержащего раствора молярное соотношение Ca/S составляет 0,159/0,163, что может означать присутствие Са главным образом в виде сульфата. Помимо сульфата в составе образцов в качестве примеси присутствует также аммоний, содержание которого возрастает с увеличением объема раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Содержание фосфора мало отличается для полученных образцов, немного возрастая при переходе от Ti-1 к Ti-4, при этом молярное соотношение Ti/P для последнего из образцов достигает 1,2.

**Получение адсорбентов, насыщенных ионами Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>**

Прочность фиксации ионов Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> оценивали по степени десорбции в растворах с различными значениями pH и солевым составом из насыщенных данными ионами образцов. Насыщение синтезированных Ti-Ca-Mg фосфатов ионами Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> осуществляли в статических условиях из растворов CsCl (хч), Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (чда), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ч) с концентрацией указанных ионов металлов 5 г/л.

Навеску адсорбента массой 2,5 г выдерживали в 250 мл раствора при периодическом перемешивании в течение 24 ч при 20±1 °C. Затем адсорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажные фильтры «синяя лента» и сушили при температуре 120 °C до постоянной массы. Исходную и равновесную концентрацию ионов Cs<sup>+</sup> в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии на IRIS Intrepid II XDL DUO, ионов Sr<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> – на атомно-адсорбционной спектрометрии на Spectr AA-220FS.

По разности концентраций ионов до ( $C_0$ , мг/л) и после насыщения ( $C$ , мг/л) рассчитывали содержание ионов металлов Me (Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

в насыщенных образцах в виде массовой концентрации  $Q_{Me}$ , мг/г, по формуле

$$Q_{Me} = (C_0 - C) V/m_{Me} \quad (7.1)$$

и в виде процентной доли  $Q_{Me\%}$ , %, по формуле

$$Q_{Me\%} = (C_0 - C) V/m_{Me} \cdot 0,1, \quad (7.2)$$

где  $V$  – объем раствора, л;  $m_{Me}$  – масса навески адсорбента после насыщения ионами  $Me$ , г.

Содержание ионов  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  в составе насыщенных сорбентов варьирует в широком диапазоне (табл. 7.2). Содержание  $Cs$  в насыщенных образцах увеличивается в ряду Ti-1–Ti-4, достигая максимального значения 24,7 масс. %. При насыщении композиционных фосфатов ионами  $Sr^{2+}$  адсорбированные количества выше в 1,35–1,5 раза по сравнению с ионами  $Cs^+$ . В случае насыщения адсорбентов ионами  $Co^{2+}$  наблюдается обратная зависимость. Максимальное насыщение характерно для образца с максимальным содержанием гидрофосфатов кальция и магния – Ti-1; составляет 31 масс. %. По мере увеличения содержания  $Ti$  в образцах содержание ионов  $Co^{2+}$  снижается до 6 %.

*Таблица 7.2*

**Содержание ионов металлов в адсорбентах до и после термообработки при температуре 1000 °C**

Образец	Исходный, масс. %			Прокаленный, масс. %			Потеря массы, %		
	$Cs^+$	$Sr^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cs^+$	$Sr^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cs^+$	$Sr^{2+}$	$Co^{2+}$
Ti-1	13,1	17,7	30,7	17,8	21,2	43,0	26,5	18,7	29,2
Ti-2	10,7	24,3	19,7	14,3	30,9	27,6	25,3	21,5	28,6
Ti-3	20,3	30,3	16,5	27,6	41,2	24,8	26,4	26,6	32,8
Ti-4	24,7	33,5	6,3	33,6	49,2	9,5	26,3	31,8	31,6

Фазовый состав насыщенных образцов позволяет оценить особенности взаимодействия извлекаемых ионов с адсорбентами в зависимости от их состава. Так, на рентгенограммах образцов, насыщенных ионами  $Cs^+$  (рис. 7.2а), обнаруживаются рефлексы двойного фосфата  $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ , а также гидрофосфатов  $CsH_2PO_4$  и  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ . С увеличением содержания  $Ti$  рефлексы последней фазы сокращаются так же, как и рефлексы  $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ , а рефлексы  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  полностью исчезают. Судя по этим данным, ионы  $Cs^+$  поглощаются преимущественно по ионообменной реакции в первую очередь с гидрофосфатом  $Mg$ . Рост поглощения ионов  $Cs^+$  в ряду Ti-1 → Ti-4 обусловлен увеличением содержания фосфата  $Ti$ , образующегося в виде дигидрата дигидрофосфата  $Ti$ , а также аморфной фазы, образуемой в условиях синтеза при комнатной температуре.

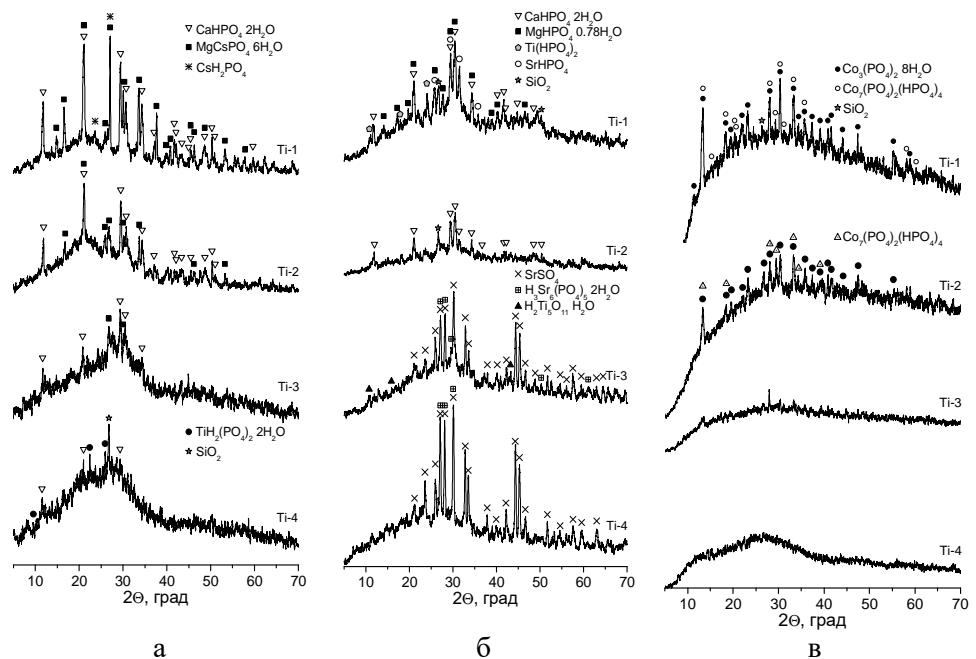


Рис. 7.2. Рентгенограммы насыщенных адсорбентов: а – ионами  $\text{Cs}^+$ ; б –  $\text{Sr}^{2+}$ ; в –  $\text{Co}^{2+}$

Рентгенограммы образцов Ti-Ca-Mg фосфатов, насыщенных ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , также содержат рефлексы исходных гидрофосфатов Ca и Mg, главным образом образцы Ti-1 и Ti-2, а также несколько Sr-содержащих фаз (рис. 7.2б). В составе образца с наибольшим содержанием гидрофосфатов Ca и Mg присутствуют рефлексы гидрофосфата  $\text{SrHPO}_4$ , что может свидетельствовать об ионообменном механизме реакции. По мере увеличения содержания Ti в составе образцов Ti-3 и Ti-4 наблюдается формирование гидрофосфата  $\text{H}_3\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с большим соотношением  $\text{Sr}/\text{P} = 1,2$ , а также  $\text{SrSO}_4$ . Образование последней фазы объясняется присутствием сульфат-ионов в составе Ti-содержащего прекурсора. Наличие Ti-содержащих фаз проявляется в виде слабых рефлексов дигидрофосфата  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$  и гидроксида  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также аморфной фазы.

Рентгенограммы насыщенных ионами  $\text{Co}^{2+}$  образцов Ti-1 и Ti-2 представлены рефлексами трехзамещенного фосфата октагидрата  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , интенсивность которых уменьшается от Ti-1 к Ti-2 (рис. 7.2в). В случае образцов Ti-3 и Ti-4 с гораздо меньшим содержанием ионов  $\text{Co}^{2+}$  рентгенограммы представлены характерными для аморфных фаз гало. Образование трехзамещенного фосфата Со можно объяснить хемосорбционным механизмом поглощения преимущественно гидрофосфатами Ca и Mg. Для образцов Ti-3 и Ti-4 поглощение ионов  $\text{Co}^{2+}$  обусловлено ионообменным взаимодействием с аморфным фосфатом титана.

## **Влияние pH и химического состава выщелачивающего раствора на десорбцию ионов Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>**

Для изучения десорбции насыщенные металлами образцы выдерживали в течение 1, 10 и 30 сут в водных растворах с pH 4,0, 7,0 и 10,0 при соотношении  $V_{\text{ал}}/m_{\text{н}} = 0,025/0,1$  л/г. Для получения нужных значений pH растворов использовали 0,1 М растворы HNO<sub>3</sub> (хч) и NaOH (чда). После выдерживания в течение заданного промежутка времени отфильтровывали твердую фазу, определяли pH растворов и содержание металла в растворе ( $C_{\text{Me}}$ , мг/л); степень десорбции  $\beta$ , %, за определенный промежуток времени рассчитывали по формуле

$$\beta = (C_{\text{Me}} \cdot V_{\text{ал}})/(m_{\text{н}} \cdot Q_{\text{Me}}) \cdot 100. \quad (7.3)$$

В качестве артезианской воды использовали водопроводную воду одного из районов г. Минска с общим солесодержанием 268 мг/л (общая жесткость 5,2 ммоль/л, содержание ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 23,9 мг/л, Cl<sup>-</sup> 27,1 мг/л). Модельный раствор морской воды с pH 8,0 и общим солесодержанием 35 г/л готовили из химических реагентов NaCl (хч), KCl (хч), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (хч), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (чда) и CaCl<sub>2</sub> (ч) концентрацией в дистиллированной воде 0,47; 0,01; 0,024; 0,028 и 0,01 моль/л соответственно.

Изменения степени десорбции в различных растворах определяются как составом адсорбентов после их насыщения ионами металлов, так и природой самих металлов (рис. 7.3). Так, степень десорбции ионов Cs<sup>+</sup> практически не зависит от pH растворов, а наименьшая (порядка 6,3–7,2 %) отмечается для сорбентов Ti-3 и Ti-4 (см. рис. 7.3а). Для образцов Ti-1 и Ti-2 значения степени десорбции существенно выше и варьируют в интервале 16,9–19,7 %. Существенная разница степени десорбции между образцами Ti-1–Ti-2 и Ti-3–Ti-4 подчеркивает различие в механизме связывания ионов Cs<sup>+</sup>. Поглощение указанных ионов образцами Ti-1 и Ti-2 по ионообменному механизму обусловливает большую подвижность ионов Cs<sup>+</sup>. Удержание ионов Cs<sup>+</sup> фосфатами Ti в составе образцов Ti-3 и Ti-4 является более прочным.

Степень десорбции ионов Sr<sup>2+</sup> из сорбентов различного состава имеет достаточно близкие значения от 4,3 до 6,2 % с максимумами для Ti-1 и Ti-3 и минимумом для Ti-2. Это объясняется тем, что в результате ионообменного поглощения образуются фазы SrHPO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub>, практически не отличающиеся по растворимости – их произведения растворимости (ПР) составляют 5,75·10<sup>-7</sup> и 5,29·10<sup>-7</sup> соответственно [10]. ПР гидрофосфата H<sub>3</sub>Sr<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O, скорее всего, не существенно отличается от приведенных данных. Наиболее прочно большинство сорбентов связывают ионы Co<sup>2+</sup>. Благодаря хемосорбционному механизму реакции образуется труднорастворимый фосфат Co с ПР 2·10<sup>-35</sup> [11]. Одновременно со снижением интенсивности рефлексов этой фазы и содержанием ионов Co<sup>2+</sup> десорб-

ция за 30 сут контакта с раствором незначительно увеличивается в ряду Ti-1-Ti-3, а для сорбента Ti-4 резко возрастает, что обусловлено изменением механизма сорбции с хемосорбционного на ионообменный.

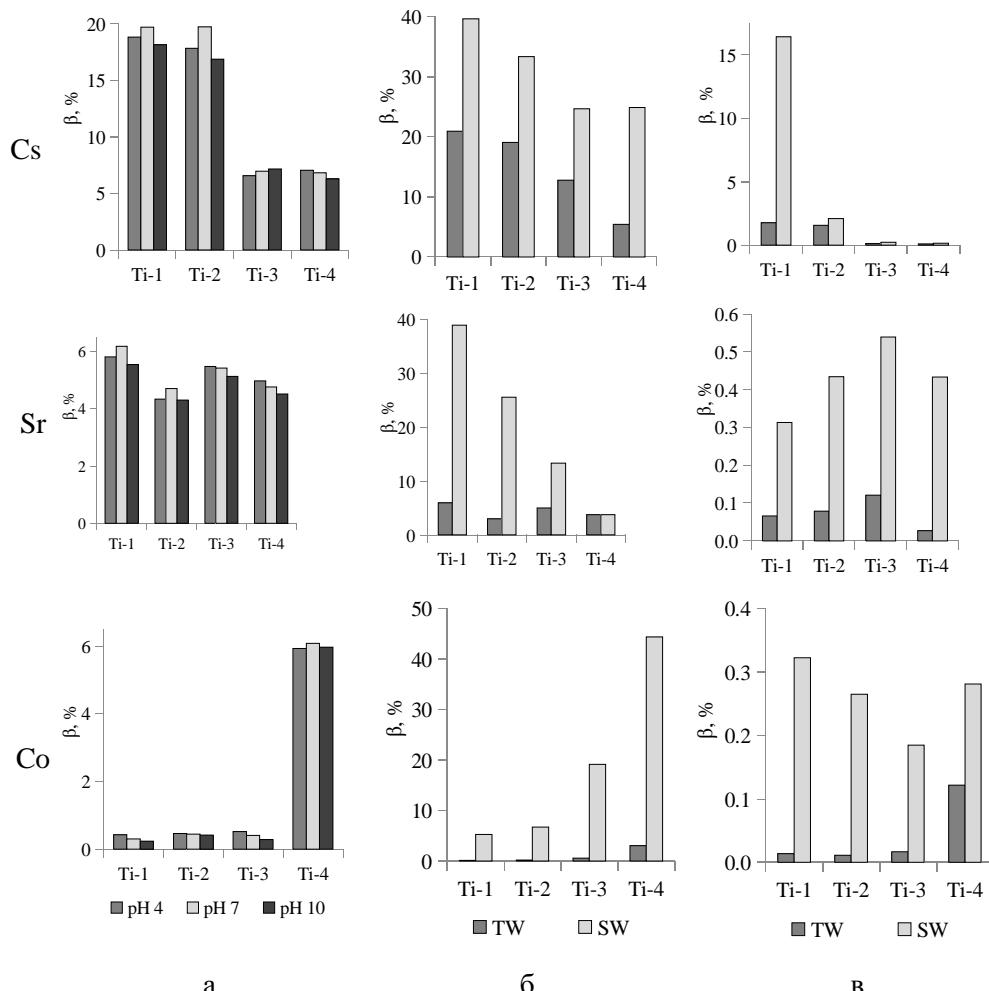


Рис. 7.3. Степень десорбции  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из  $\text{Ti}-\text{Ca}-\text{Mg}$  фосфатов после выдержки в течение 30 сут: а – в растворах с различным pH; б, в – в водопроводной (TW) и морской воде (SW); б – без термообработки; в – после термообработки при температуре 1000 °C

Обобщая полученные результаты, следует отметить, что pH раствора не оказывает существенного влияния на степень десорбции всех трех ионов для всех изучаемых сорбентов. В большинстве случаев десорбция несколько выше в кислых растворах и уменьшается в ряду pH 4,0 > pH 7,0 > pH 10,0.

Существенное влияние на десорбцию ионов оказывает химический состав раствора, в частности общее солесодержание (см. рис. 7.3б).

При проведении десорбции добавлением артезианской воды, содержащей небольшие количества электролитов, для ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  наблюдается примерно такая же закономерность, как и в случае десорбции в растворе с pH 7,0. Это подчеркивает одинаковое влияние примесных ионов в растворе на десорбцию ионов, поглощенных в результате ионообменной реакции. При контакте адсорбентов, насыщенных ионами  $\text{Co}^{2+}$ , с артезианской водой десорбция также минимальна по сравнению с ионами  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  и возрастает в ряду образцов Ti-1–Ti-4 от 0,12 до 3,04 %, что примерно в 2,0–2,5 раза ниже, чем в растворе с pH 7,0.

В морской воде десорбция всех ионов независимо от состава адсорбентов значительно возрастает. Степень десорбции ионов  $\text{Cs}^+$  достигает 22,0–31,9 %, несколько снижаясь в ряду Ti-1–Ti-4. Как и в случае десорбции из растворов с различным pH и в артезианской воде, наиболее прочно удерживаются ионы  $\text{Cs}^+$  образцами Ti-3 и Ti-4.

Аналогичная зависимость степени десорбции от состава адсорбентов наблюдается и для десорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , однако между образцами разница более заметная; уменьшается от 39,0 для образца Ti-1 до 3,8 % для образца Ti-4, что несколько ниже в сравнении с дистиллированной водой. В случае образцов, насыщенных ионами  $\text{Co}^{2+}$ , минимальная десорбция (5,28 %) в растворе с высоким солесодержанием отмечается для образца Ti-1, максимально насыщенного данными ионами. По мере снижения содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$  в составе образцов десорбция возрастает до 44,4 % для образца Ti-4.

### **Влияние термической обработки на десорбцию ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$**

На основании результатов предварительных термогравиметрических исследований, обезвоживание насыщенных ионами  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  адсорбентов Ti-1–Ti-4 проводили при температуре 1000 °C в течение 5 ч. Вследствие потери массы в процессе прокаливания, которая варьировала в интервале 18,7–31,8 %, содержание адсорбированных металлов в образцах возросло в 1,2–1,5 раза (см. табл. 7.2). Произошедшие изменения фазового состава исследуемых образцов соответствуют процессам дегидратации гидрофосфатов Ca, Mg, Cs, Sr с образованием пирофосфатов этих металлов и удалению кристаллогидратной воды в составе трехзамещенных фосфатов (рис. 7.4). Кроме этого, происходят также процессы кристаллизации аморфных фаз, состав которых подтверждает образование фосфатов Ti и их взаимодействие с ионами  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

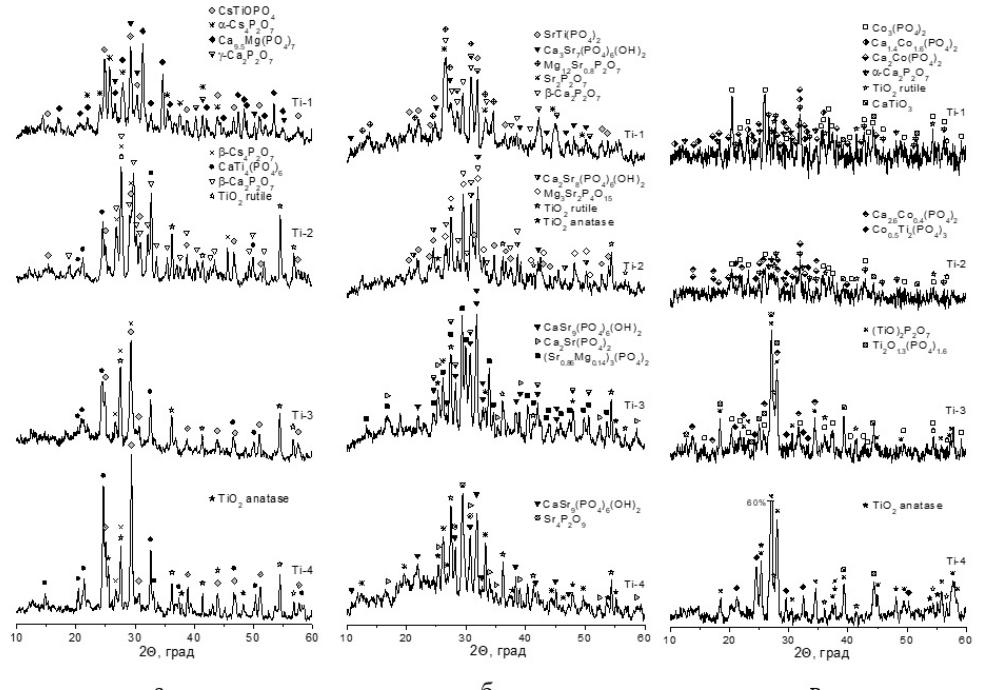


Рис. 7.4. Рентгенограммы насыщенных адсорбентов после термообработки при температуре 1000 °С в течение 5 ч: а – ионами  $\text{Cs}^+$ ; б –  $\text{Sr}^{2+}$ ; в –  $\text{Co}^{2+}$

Изучение десорбции ионов металлов из полученных образцов в слабосоленой (артезианской) и более насыщенной (морской) воде показывает, что термическая обработка насыщенных адсорбентов приводит к значительному снижению степени десорбции, поскольку образующиеся соединения обладают более высокой гидролитической устойчивостью. Так, Cs находится в продуктах термообработки насыщенных образцов в виде цезий-титанил фосфата  $\text{CsTiOPO}_4$  и пирофосфата  $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (см. рис. 7.4а). Интенсивность рефлексов первого соединения возрастает в ряду  $\text{Ti-1} \rightarrow \text{Ti-4}$ , а второго – снижается одновременно с уменьшением степени десорбции до 0,1–0,22 % даже в растворе морской соли (см. рис. 7.3в). Это свидетельствует о том, что ионы  $\text{Cs}^+$  намного прочнее фиксированы в цезий-титанил фосфате, чем в пирофосфате. На рентгенограммах присутствуют также рефлексы фаз, не содержащих Cs – фосфатов Ca, Ca-Ti, Ca-Mg и  $\text{TiO}_2$ , качественный состав которых изменяется в соответствии с изменением состава исходных фосфатов  $\text{Ti-1}$ – $\text{Ti-4}$ .

Фазовый состав адсорбентов, насыщенных ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , после термообработки очень многообразен (см. рис. 7.4б). Наряду с пирофосфатами Ca, Sr, Mg-Sr, которые образуются из соответствующих гидрофосфатов, в составе продуктов присутствуют фазы Sr-замещенного

гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , где  $x = 7\text{--}9$ , а также трехзамещенного фосфата  $\text{Ca-Sr}$  и фосфата  $\text{SrTi}(\text{PO}_4)_2$ , характеризующихся очень низкой растворимостью. Такой состав продуктов свидетельствует о том, что помимо ионообменного механизма поглощения при насыщении ионы  $\text{Sr}^{2+}$  также вступают в химическое взаимодействие с компонентами ФД, образуя при комнатной температуре аморфные соединения с последующей их кристаллизацией при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Все адсорбенты достаточно близки по свойствам и имеют степень десорбции в артезианской воде  $0,03\text{--}0,12\%$  и  $0,31\text{--}0,54\%$  в морской.

В образцах Ti-1 и Ti-2 Со связан в основном в безводный фосфат  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , образующийся при дегидратации октагидрата, а также двойные фосфаты  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$ , где  $x = 0,4\text{--}1,6$  (см. рис. 7.4в). С увеличением содержания Ті в исходных образцах в продуктах термообработки появляются рефлексы фосфата  $\text{Co-Ti Co}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , относящегося к высокоустойчивым NZP структурам. Образующиеся фосфаты обеспечивают высокую прочность фиксации ионов  $\text{Co}^{2+}$  и соответственно минимальную степень десорбции, как в артезианской ( $0,01\text{--}0,12\%$ ), так и морской воде ( $0,18\text{--}0,32\%$ ).

### Получение керамических матриц

Методом холодного прессования при  $P = 82,3 \text{ МПа}$  с последующим спеканием при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 5 ч из насыщенных адсорбентов могут быть получены мини-блоки диаметром 1,2–1,5 см и высотой от 0,7 до 0,9 см. Механическая прочность на сжатие полученных матриц составляет  $17,9\text{--}56,5 \text{ МПа}$  (табл. 7.3). Как показали результаты исследования десорбции методом длительного выщелачивания в дистиллированной воде в течение 28 сут, для наиболее перспективных с практической точки зрения образцов Ti-3 и Ti-4, для спрессованных блоков степень десорбции ионов из композиционных фосфатов существенно ниже в сравнении с порошкообразной формой после термообработки, проведенной в таких же условиях (см. табл. 7.3).

Таблица 7.3

### Свойства твердотельных матриц

Образец	Механическая прочность на сжатие, МПа			Максимальная степень десорбции, %					
				Порошок			Мини-блок		
	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Ti-3	51,4	40,0	54,2	0,10	0,10	0,02	0,144	0,002	0,005
Ti-4	35,0	17,9	56,5	0,10	0,03	0,12	0,071	0,0017	0,0003

В твердотельных матрицах степень десорбции уменьшается для цезия в 1,4 раза, для стронция – в 18–50 раз, для кобальта от 4 до 400 раз. Изменения свойств порошкообразных и спрессованных образцов могут быть обусловлены тем, что прессование способствует более глубокому взаимодействию компонентов композита при последующей термической обработке. Очевидно также, что диффузия в твердотельных матрицах существенно зависит от природы иона.

### **Заключение**

Таким образом, проведенные исследования показали, что степень десорбции ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  уменьшается несущественно с увеличением рН и возрастает с увеличением общего солесодержания выщелачивающего раствора. В модельных растворах морской воды за 30 сут контакта соответствующие значения составляют 24,6–39,6; 3,8–39,0 и 5,3–44,4 %. Прочность фиксации указанных ионов после термообработки возрастает в сотни раз, достигая значений степени десорбции от 0,18 до 0,54 % для наиболее устойчивых образцов. Установлено, что высокая прочность фиксации ионов металлов обусловлена образованием при термообработке труднорастворимых кристаллических соединений. Методом холодного прессования с последующим отжигом при температуре 1000 °C получены имитаты твердотельных матриц в виде цилиндрических миниблоков, характеризующиеся механической прочностью на сжатие 17,9–56,5 МПа и степенью десорбции ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в диапазоне 0,0003–0,14 %.

*Благодарность.* Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Беларуси в рамках проекта ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», задание 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Sanders, M.C. Nuclear Waste Management Strategies / M.C. Sanders, C.E. Sanders. – Academic Press, 2020. – 226 p.
2. Ojovan, M.I. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation / M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov. – Elsevier, 2019. – 512 p.
3. Radionuclide transport in multi-scale fractured rocks: A review / X. Zhang, F. Ma, Z. Dai [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 424. – P. 127550.
4. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity – A review / D. Alby, C. Charnay, M. Heran [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – Vol. 344. – P. 511–530.

5. A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade / S. Chen, J. Hu, S. Han [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 251. – P. 117340.
6. New heterogeneous synthesis of mixed Ti-Ca-Mg phosphates as efficient sorbents of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{60}\text{Co}$  radionuclides / A.I. Ivanets, I.L. Shashkova, N.V. Kitikova [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – Vol. 104. – P. 151–159.
7. Sorption of stable and radioactive Cs(I), Sr(II), Co(II) ions on Ti-Ca-Mg phosphates / A. Ivanets, V. Milyutin, I. Shashkova [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – Vol. 324. – P. 1115–1123.
8. A comparative study of conventionally sintered, microwave sintered and hot isostatic press sintered NZP and CZP structures interacted with fluoride / A. Dey, A. Das Gupta, D. Basu [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 9351–9359.
9. Simultaneous immobilization of radionuclides Sr and Cs by sodium zirconium phosphate type ceramics and its chemical durability / J. Wang, Y. Wei, J. Wang [et al.] // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 12772–12778.
10. Frere, M.H. The Solubility of Some Strontium Phosphates // Soil Science Society of America Journal. – 1962. – Vol. 26. – P. 48–51.
11. Savenko, A.V. Solubilities of strontium carbonate and sulfate in seawater / Geochemistry International. – 2004. – Vol. 42. – P. 178–187.

## **Глава 8. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**

---

---

**А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, Н.Н. Лазарева,  
А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова**

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

**Аннотация.** Проведено исследование влияния бинарного наполнителя на свойства и структуру политетрафторэтилена (ПТФЭ). Комплекс бинарного наполнителя представляет собой углеродное волокно (УВ) и диоксид циркония, которые вводили в полимерную матрицу в концентрационном соотношении 10 % УВ: 1 %  $ZrO_2$  и 10 % УВ: 3 %  $ZrO_2$ . Показано, что композиты с бинарными наполнителями обладают твёрдостью по Шору D на 12–17% выше по сравнению с исходным полимером. Установлено, что введение бинарного наполнителя в ПТФЭ приводит к увеличению прочности при сжатии при относительной деформации 5% на 37% и при относительной деформации 10% на 25%. Термодинамические свойства разработанных полимерных композиционных материалов были исследованы с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлено, что бинарный наполнитель способствует увеличению температуры плавления, энталпии плавления и степени кристалличности. Триботехнические свойства разработанных композитов были исследованы в условиях сухого трения. Анализ результатов триботехнических исследований выявил, что введение бинарного наполнителя в ПТФЭ существенно повышает износостойкость материала по сравнению с полимерной матрицей при небольшом увеличении коэффициента трения. При этом отмечено снижение скорости массового изнашивания в 1147 раз по сравнению с исходным полимером. Проведены трибологические исследования композитов при различных нагрузках (0,5–2,0 МПа) и скоростях скольжения (0,1–0,5 м/с). Результаты показали, что композиты сохраняют высокую износостойкость и низкие значения коэффициента трения. Методами оптической и электронной микроскопии показано структурирование поверхностных слоев на поверхности трения композитов с бинарными наполнителями, предохраняющее материал от изнашивания.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, политетрафторэтилен, полимерный композиционный материал, углеродное волокно.

## **Введение**

Полимерные материалы широко применяются во многих отраслях производства, в таких как машиностроение, автомобилестроение, приборостроение, транспорт, строительство и проч. В холодном климате Арктической зоны особенно важны компоненты техники и машин с сопряжёнными поверхностями контактирующих деталей: подшипники, уплотнения или клапаны, трибосистемы в целом. При эксплуатации подобные трибосистемы подвергаются не только воздействию низких температур, но и агрессивной среды. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из немногих полимеров, соответствующим жестким требованиям благодаря своим превосходным антифрикционным свойствам, химической инертности, морозо- и термостойкости. Однако крайне низкая износостойкость ограничивает его применение в узлах трения, что обусловлено молекулярной и надмолекулярной структурой полимера [1]. Введение твердых наполнителей в ПТФЭ с получением полимерных композиционных материалов (ПКМ) является эффективным способом улучшения твердости и износостойкости.

В последнее время все большее значение приобретают волокнистые наполнители, в особенности углеродные волокна, стеклянные волокна, арамидные волокна и волокна растительного происхождения [2, 3]. Среди волокнистых материалов предпочтительными физико-химическими свойствами обладают углеродные волокна (УВ). Графитизированные УВ характеризуются высокой прочностью и модулем упругости; кроме того, эти волокна обладают высокой термостойкостью и химической инертностью [4]. В ряде работ отмечается, что применение измельченных (коротких) углеродных волокон в качестве наполнителя полимеров, в частности для ПТФЭ, имеет ряд преимуществ по сравнению с дисперсными частицами и другими типами волокон, так как УВ обладают повышенной износостойкостью и минимальным воздействием на контратело (по сравнению с другими типами волокон) [4, 5]. Кроме того, полимеры, модифицированные короткими волокнами, имеют более низкую стоимость и относительно легче перерабатываются в изделия по сравнению с композитами, содержащими непрерывные волокна [3, 6]. Волокна способствуют улучшению триботехнических характеристик полимеров за счет увеличения несущей способности, кроме того, предотвращают образование подповерхностных трещин и увеличивают термическую стабильность полимера. Волокнонаполненные композиты применяются в машиностроении в узлах трения автомобилей, в авиа- и приборостроении.

Одним из приоритетных направлений разработки конструкционных пластиков является изготовление ПКМ с гибридными наполнителями, в которых армирующими наполнителями служат волокна совместно с дисперсными частицами [7]. Такие материалы способны удовлетворить

высоким требованиям, возникающим в ситуациях, требующих как механических, так и трибологических характеристик [8]. Благодаря использованию нескольких типов наполнителей можно достичнуть синергетического эффекта с целью объединения преимуществ всех наполнителей в одном композите. Таким образом, правильный подбор компонентов гибридных наполнителей играет важную роль при получении высокопроизводительных композиционных материалов. Среди дисперсных частиц особенно выделяется керамика на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) [9]. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: высокая прочность, низкая теплопроводность, высокая ударная вязкость, трещиностойкость, износостойкость, термостойкость, химическая устойчивость, стабильность к излучению, ионная проводимость, биологическая совместимость и т.д. Благодаря уникальным свойствам  $ZrO_2$  является универсальным конструкционным и функциональным материалом, использующимся в различных отраслях промышленности, что делает материалы на основе оксида циркония одними из лучших для изготовления технической и инженерной керамики [10]. Кроме того, наноразмерный диоксид циркония широко используется в качестве наполнителя полимеров для создания композитов с различным целевым назначением.

Проведенный анализ состояния исследований свидетельствует о том, что создание композитов с гибридными наполнителями является весьма перспективным научным направлением.

### **Обсуждение результатов**

В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН-90 (ОАО «ГалоПолимер», Россия) с плотностью  $2,16 \text{ г}/\text{см}^3$ , со средним размером частиц  $\sim 90 \text{ мкм}$ . Волокнистым наполнителем служили углеродные волокна (Dongguan Yini Composite Material, Co.Ltd, Китай) с диаметром 7 мкм и соотношением диаметра к длине 2:1–8:1, с плотностью  $1,75 \text{ г}/\text{см}^3$ . Наноразмерным наполнителем служил диоксид циркония  $ZrO_2$  (Plasmoterm LLC, Россия), представляющий собой белый порошок с размерами частиц 40–75 нм, с чистотой продукта 99,75 %. Образцы для исследования изготавливали по технологии холодного прессования порошкообразного ПТФЭ, смешанного с наполнителями, и последующим спеканием при температуре  $375 \pm 5^\circ\text{C}$ . Перед смешением  $ZrO_2$  предварительно активировали ультразвуковой обработкой (УЗ) в УЗ диспергаторе ИЛ 100-6/4 (ИНЛАБ-Ультразвук, Россия), время воздействия составило 5 мин.

В таблице 8.1 представлены результаты исследования механических свойств ПТФЭ и ПКМ в зависимости от состава и содержания наполнителей.

Таблица 8.1

**Зависимость механических свойств и плотности исходного ПТФЭ и ПКМ от состава и содержания наполнителей**

Образец	$\sigma_{\text{сд} 5\%}$ , МПа	$\sigma_{\text{сд} 10\%}$ , МПа	$E_c$ , МПа	Твердость по Шору D
ПТФЭ исходный	8±1	12±1	300±20	56±2
ПТФЭ+10% УВ	11±1	15±1	372±20	65±2
ПТФЭ+10% УВ+1% ZrO <sub>2</sub>	11±1	15±1	434±20	67±2
ПТФЭ+10% УВ+3% ZrO <sub>2</sub>	11±1	15±1	402±30	64±2

Примечания:  $\sigma_{\text{сд}}$  – напряжение при сжатии при относительной деформации (5, 10 %);  $E_c$  – модуль упругости при сжатии.

Из таблицы 8.1 видно, что в полимерных композитах значение напряжения при сжатии при относительной деформации 5 % увеличилось на 37 %; при относительной деформации 10 % повысилось на 25 % по сравнению с исходной полимерной матрицей. Известно, что повышение значения напряжения при сжатии играет положительную роль в триботехнических свойствах ПКМ [11]. Твердость по Шору D композитов повысилась на 12–17 % относительно ненаполненного ПТФЭ, тем самым она определяет повышение несущей способности и износостойкости композита. Видно, что твердость и напряжение при сжатии ПКМ практически не зависят от содержания наноразмерного ZrO<sub>2</sub>. Следовательно, увеличение характеристик ПКМ на сжатие и твердость можно объяснить армирующим эффектом твердых углеродных волокон, что согласуется с работами [12, 13].

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) провели исследования температуры плавления, энталпии плавления, а также рассчитали степень кристалличности ПТФЭ и ПКМ. В таблице 8.2 приведены результаты исследования термодинамических параметров ПТФЭ и ПКМ в зависимости от состава наполнителей.

Таблица 8.2

**Зависимость термодинамических параметров исходного ПТФЭ и ПКМ от состава и содержания наполнителей**

Образец	$T_{\text{пл}}$ , °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$\alpha$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
ПТФЭ исходный	332,0	30,9	37,7	2,16
ПТФЭ+10% УВ	332,6	31,8	38,8	2,13
ПТФЭ+10% УВ+1% ZrO <sub>2</sub>	333,6	36,0	43,9	2,15
ПТФЭ+10% УВ+3% ZrO <sub>2</sub>	334,7	42,7	52,1	2,17

Примечания:  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления;  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энталпия плавления;  $\alpha$  – степень кристалличности;  $\rho$  – плотность.

Как видно из таблицы 8.2, введение бинарных наполнителей ( $\text{УВ}+\text{ZrO}_2$ ) в полимер значительно влияет на термодинамические параметры в зависимости от содержания наноразмерного диоксида циркония. Термодинамические параметры композита, содержащего только углеродные волокна, повысились незначительно относительно исходного полимера. Видно, что в композитах с бинарными наполнителями температура плавления повысилась на 1,6–2,7 °C, а также энталпия плавления и степень кристалличности увеличились на 16–38 % относительно исходного ПТФЭ. Повышение значений  $T_{\text{пл}}$  композитов можно объяснить образованием термодинамически стабильной структуры кристаллов с вытянутой цепью и утолщением ламеллярного слоя, поэтому для плавления более толстых кристаллов требуется более высокая температура, чем температура плавления исходного полимера [14]. Кроме того, повышение термодинамических параметров ПКМ с бинарными наполнителями связано с тем, что частицы наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  могут служить дополнительными центрами кристаллизации полимера. Видно, что с увеличением их количества от 1 до 3 масс. % возросло значение энталпии плавления и степени кристалличности ПКМ. Стоить отметить, что повышение степени кристалличности методом ДСК согласуется с увеличением плотности композитов. Наблюдается снижение плотности композита состава ПТФЭ+10масс.% УВ на ~1,4 % относительно исходного полимера. Это прежде всего связано с тем, что углеродные волокна (1,75 г/см<sup>3</sup>) характеризуются меньшим значением плотности по сравнению с полимерной матрицей (2,16 г/см<sup>3</sup>). При этом введение диоксида циркония (1–3 масс. %) в ПТФЭ+10масс.% УВ приводит к увеличению плотности ПКМ до значений исходного ПТФЭ. Таким образом, введение наполнителей приводит к структурированию полимера, что положительно сказывается на твердости и напряжении при сжатии ПКМ.

На рисунке 8.1 приведены результаты исследования интенсивности изнашивания и коэффициента трения ПТФЭ и ПКМ в зависимости от состава и содержания наполнителей.

Из рисунка 8.1 видно, что интенсивность изнашивания ПКМ резко уменьшилась при введении наполнителей УВ и  $\text{УВ}+\text{ZrO}_2$  по сравнению с исходным ПТФЭ. Износстойкость ПТФЭ+10масс.% УВ увеличилась в 541 раз. Дополнительное введение наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  в количестве 1 и 3масс.% приводит к повышению износстойкости в 945 и 1147 раз, соответственно. Установлено, что износстойкость ПКМ с бинарным наполнителем выше в 1,7–2,1 раза по сравнению с ПТФЭ+УВ. Коэффициент трения ПКМ с наполнителями монотонно повышается с увеличением содержания наполнителей. Видно, что при содержании 10масс.%  $\text{УВ}+3\text{масс. \%}\text{ZrO}_2$  в ПТФЭ значение коэффициента трения достигает ~0,26, что на ~18 % выше значений исходного полимера. Тем не менее

разработанные материалы можно отнести к материалам антифрикционного назначения, работающим при сухом трении, так как  $f < 0,3$ . Таким образом, полимерные композиты с бинарными наполнителями характеризуются наибольшей износостойкостью при сохранении достаточно низкого значения коэффициента трения.

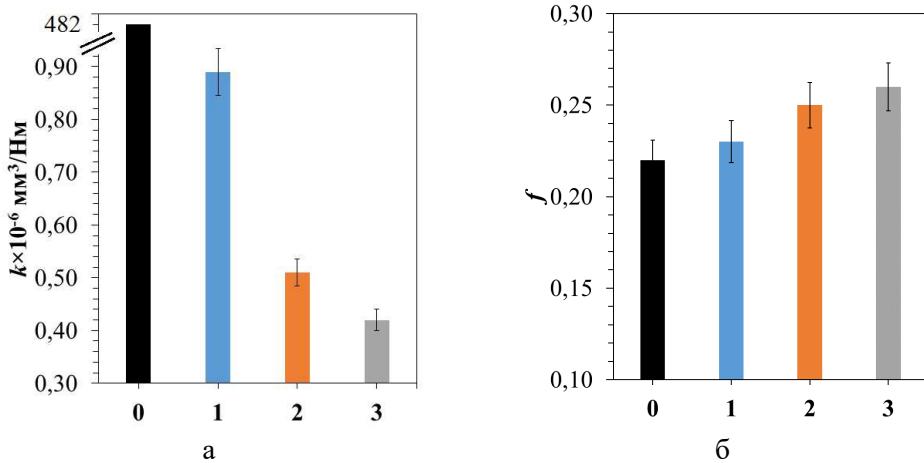


Рис. 8.1. Интенсивность изнашивания (а) и коэффициента трения (б) образцов:  
0 – исходный ПТФЭ; 1 – ПТФЭ+10масс.%УВ; 2 – ПТФЭ+10% УВ+1% $\text{ZrO}_2$ ;  
3 – ПТФЭ+10% УВ+3% $\text{ZrO}_2$

Как правило, повышение износостойкости волокнонаполненных полимеров можно объяснить локальным упрочнением и перераспределением нагрузки от полимерной матрицы к армирующим волокнам. Однако из результатов триботехнических испытаний можем видеть, что при введении наноразмерных частиц происходит улучшение износостойкости ПКМ с бинарными наполнителями в 2 раза относительно композитов, модифицированных только волокнами. С целью объяснения подобных изменений триботехнических характеристик проведено изучение поверхности трения ПКМ методом оптической и электронной микроскопии, результаты которого представлены на рис. 8.2.

Как видно из рис. 8.2, во всех исследованных поверхностях трения ПКМ дискретные углеродные волокна ориентированы хаотично. Из рисунка 8.2а, б видно образование борозд (темные участки) и ориентирование углеродных волокон по направлению скольжения. Образование бороздок на поверхности трения ПКМ происходит за счет выкрашивания части волокон с полимером при фрикционном воздействии. В то же время при добавлении 1 масс. %  $\text{ZrO}_2$  в ПТФЭ+УВ происходит уменьшение размеров борозд по направлению скольжения, а также наблюдается малое количество волокон, ориентированных вдоль направления трения. Это свидетельствует об усилении сопротивления при изнашивании ПКМ и

объясняет некоторое повышение коэффициента трения. Более существенное уменьшение размеров борозд можно наблюдать в композите с содержанием 10масс.% УВ+3масс.% $ZrO_2$ , который обладает наибольшей износостойкостью.

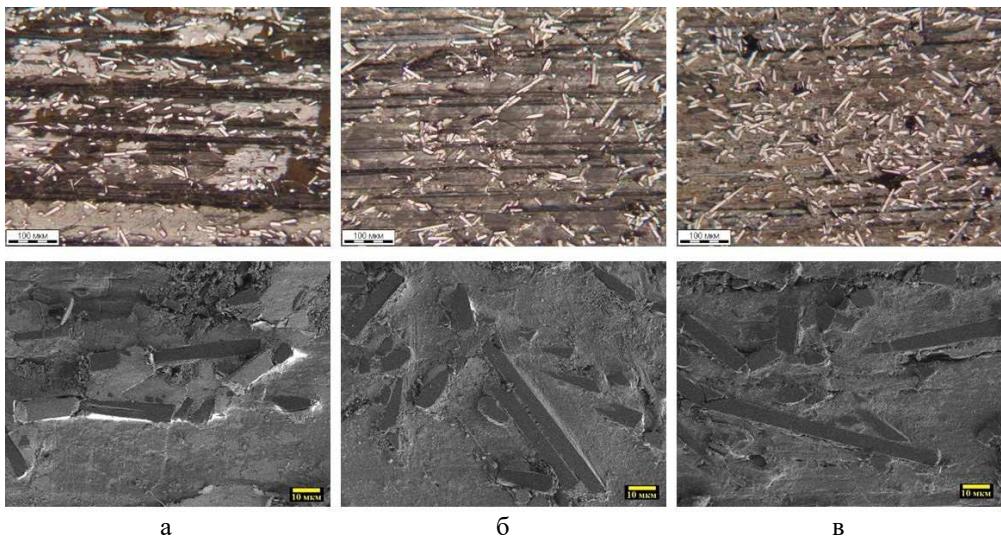


Рис. 8.2. Снимки поверхностей трения ПКМ: а – ПТФЭ+10 масс.% УВ;  
б – ПТФЭ+10масс.% УВ+1масс.% $ZrO_2$ ; в – ПТФЭ+10масс.% УВ+3масс.% $ZrO_2$

Из снимков сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 8.2, снизу) видно, что поверхность трения ПТФЭ+УВ характеризуется большим количеством дефектных областей по сравнению с ПКМ, содержащим бинарный наполнитель. Кроме того, в композитах с бинарными наполнителями межфазные области «полимер – волокно» имеют малое количество дефектных областей, что связано с содержанием наноразмерного диоксида циркония в количестве 1 и 3масс. %. Таким образом, наноразмерные частицы способствуют созданию вторичных структур на поверхности трения, которые перераспределяют часть фрикционной нагрузки на себя, что способствует существенному повышению износостойкости ПКМ с бинарными наполнителями.

На рисунке 8.3 представлены результаты исследования поверхностей трения полимерных композитов, состоящих из УВ и диоксида циркония ( $OIC$ ) методом ИК-спектроскопии в зависимости от содержания и состава наполнителей и отношение высоты пиков  $1655$  и  $1145\text{ cm}^{-1}$  ( $1655/1145$ ) для композитов, построенное как функция содержания наполнителей, чтобы показать степень трибохимической деструкции материала в каждом из случаев [15].

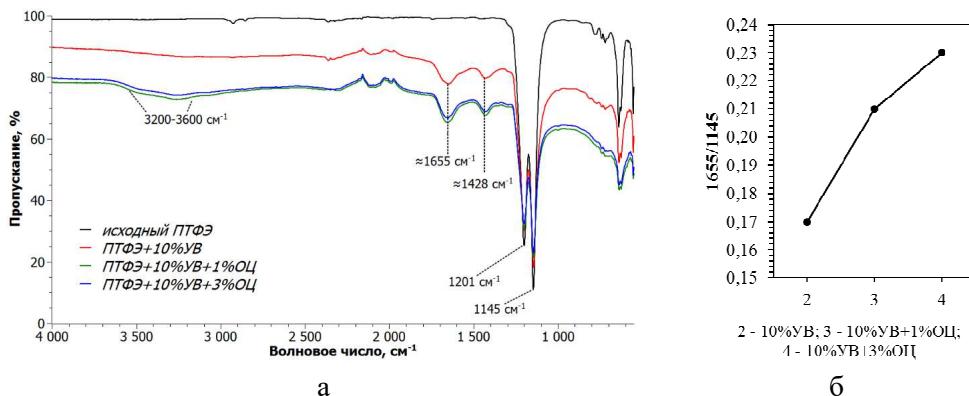


Рис. 8.3. ИК-спектры поверхностей трения ПТФЭ и ПКМ (а); отношение высоты пиков  $1655$  и  $1145\text{ cm}^{-1}$  ( $1655/1145$ ) (б)

Из рисунка 8.3 видно, что после трения во всех образцах зафиксированы сильные пики  $1201$  и  $1145\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к исходному ПТФЭ. В композитах на поверхности трения появляются новые пики в области  $1655$  и  $1428\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к карбоксильным группам; связаны с образованием металл-хелатных фторированных карбоновых кислот [16]. Широкая полоса при  $3600$ – $3200\text{ cm}^{-1}$  обусловлена колебаниями ( $-\text{OH}$ ) гидроксильных групп. Приведенные новые пики появляются за счет трибохимических процессов при трении и свидетельствуют об образовании защитных вторичных структур [12], которые согласуются со снимками оптического и сканирующего электронного микроскопов. Из рисунка 8.3 видно, что интенсивность новых пики сильнее проявляется в композитах с бинарными наполнителями по сравнению с ПТФЭ, наполненным только волокном. Это свидетельствует о протекании более глубокой трибохимической деструкции для композитов с бинарными наполнителями, что объясняет усиление ИК-спектров, относящихся к трибоокислительным процессам. При введении наноразмерного диоксида циркония в ПТФЭ+УВ происходит ускорение трибохимических реакций в зоне контакта и формирование вторичных структур, отличных от ПКМ, которые могут выполнять роль твердой смазки, защищающей материал от изнашивания [17].

В работе проведены трибологические исследования ПКМ на трение при постоянной скорости скольжения  $0,2\text{ м/с}$  и при различных давлениях  $0,5$ ,  $1,0$  и  $2,0\text{ МПа}$ . Результаты результаты исследований приведены на рис. 8.4, путь трения составлял –  $2\text{ км}$ .

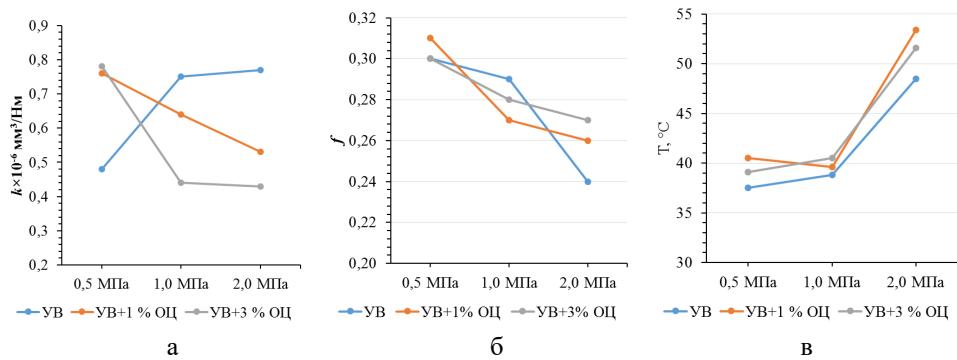


Рис. 8.4. Зависимость интенсивности изнашивания (а), коэффициента трения (б) и температуры (в) ПКМ от удельной нагрузки и состава наполнителя

Из рисунка 8.4а видно, что интенсивность изнашивания ПТФЭ+10масс.%УВ с увеличением нагрузки от 0,5 до 2,0 МПа возрастает на 60 %. В случае ПКМ с бинарными наполнителями (УВ+1масс.%ZrO<sub>2</sub>) зарегистрировано снижение интенсивности изнашивания на 43 %, при содержании 10масс.%+3масс.%ZrO<sub>2</sub> на 81 % с увеличением нагрузки от 0,5 до 2,0 МПа. В данном случае наноразмерные частицы ZrO<sub>2</sub> играют важную роль в снижении интенсивности изнашивания ПКМ за счет участия наполнителя в структурирующих процессах при изнашивании. В поверхностных слоях ПКМ при фрикционном контакте протекают интенсивные структурирующие процессы с участием продуктов трибораспада ПТФЭ, продуктов износа, наноразмерных частиц ZrO<sub>2</sub>, приводящие к формированию защитных вторичных структур, и пленки переноса на сопрягаемых поверхностях в условиях высокой нагрузки. Подобные же результаты триботехнических характеристик с увеличением нагрузки были получены в работе, где исследовали полимер с наночастицами [18]. Исследование поверхностей трения всех составов ПКМ при высокой нагрузке (2 МПа) показало также образование защитных вторичных структур (рис. 8.5).

Коэффициент трения всех ПКМ достаточно монотонно снижается с увеличением давления от 0,5 до 2 МПа (см. рис. 8.4б). Снижение коэффициента трения ПКМ с увеличением приложенной нагрузки согласуется с известными экспериментальными исследованиями [19, 20]. Температура в зоне трения при повышении давления от 0,5 до 1,0 МПа остается на одном уровне, при увеличении до 2 МПа температура повышается на 30–35 %, при этом зарегистрировано снижение коэффициента трения во всех образцах. Таким образом, разработанные композиты при нагрузке 0,5–2 МПа при постоянной скорости скольжения 0,2 м/с характеризуются низкими значениями износстойкости и коэффициента трения при сохранении относительно невысоких значений температур в трибоузле.

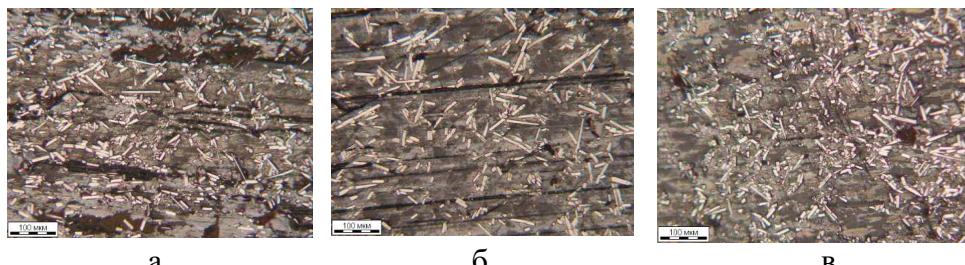


Рис. 8.5. Оптические микрофотографии поверхностей износа ПКМ при 2 МПа:  
а – ПТФЭ+10масс.% УВ; б – ПТФЭ+10масс.% УВ+1масс.% ZrO<sub>2</sub>;  
в – ПТФЭ+10масс.% УВ+3масс.% ZrO<sub>2</sub>

Результаты исследований триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от скорости скольжения (0,1, 0,3, 0,5 м/с) при постоянной нагрузке 2 МПа приведены на рис. 8.6.

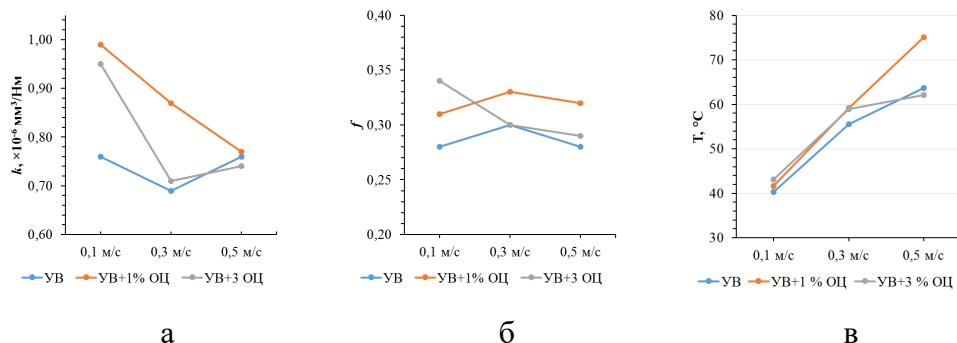


Рис. 8.6. Зависимость интенсивности изнашивания (а), коэффициента трения (б) и температуры (в) ПКМ от скорости скольжения и состава наполнителя

Как видно из рис. 8.6, в ПКМ состава ПТФЭ+10масс.%УВ+1масс.%ZrO<sub>2</sub> с увеличением скорости от 0,1 до 0,5 м/с значение интенсивности изнашивания снижается. В то же время для композитов состава ПТФЭ+10масс.%УВ и ПТФЭ+10масс.%УВ+3масс.%ZrO<sub>2</sub> установлено, что кривая имеет нелинейный характер в зависимости от скорости скольжения. Коэффициент трения композитов находится на уровне 0,28–0,34 и имеет небольшой разброс значений в зависимости от скорости скольжения. Температура в зоне трения линейно повышается с увеличением значений скорости скольжения. Наибольшее значение фрикционного нагрева в трибоузле зафиксировано для ПТФЭ+10масс.%УВ+1масс.%ZrO<sub>2</sub>, которое составляет ~75,1 °С. Полученные значения температур в зоне трения при сухом трении ПКМ по стальному контроллеру являются невысокими. Известно, что максимальные температуры эксплуатации ПКМ на основе ПТФЭ достигают 240–280 °С при жестких режимах трения [21, 22]. Таким образом, при повышении скорости скольжения от 0,1 до 0,5 м/с сохраня-

ются низкие значения интенсивности изнашивания ( $0,67\text{--}1,07 \cdot 10^{-6}$   $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ) и коэффициента трения (0,28–0,34) разработанных ПКМ.

### Заключение

Разработаны полимерные композиционные материалы на основе ПТФЭ, наполненного бинарными наполнителями (углеродные волокна с наноразмерным диоксидом циркония) с улучшенными механическими и триботехническими свойствами. Исследование механических свойств показало, что твердость по Шору D и напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (5, 10 %) ПКМ повысились на 12–17 % и 25–37 % относительно исходного полимера. Методом ДСК выявлено, что введение бинарных наполнителей в ПТФЭ приводит к повышению термодинамических характеристик по сравнению с ПКМ, содержащим только волокна, и полимерной матрицей. Для ПКМ с бинарными наполнителями зарегистрировано увеличение износостойкости в 1147 раз по сравнению с исходным полимером и в 2 раза по сравнению с композитом состава ПТФЭ+УВ. Исследования триботехнических свойств композитов при различных нагрузках (0,5–2,0 МПа) и скоростях скольжения (0,1–0,5 м/с) показали, что для всех композитов сохраняются низкие значения интенсивности изнашивания ( $10^{-6}$   $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ), низкие значения коэффициента трения ( $f < 0,3$ ) и температуры в зоне трения. Микроскопические исследования показали, что в ПКМ с бинарными наполнителями происходит более высокое структурирование поверхностных слоев на поверхности трения. По результатам анализа ИК-спектров поверхности трения ПКМ обнаружены полосы поглощения кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, исследование поверхностей трения композитов, содержащих углеродные волокна и диоксид циркония, свидетельствует о формировании структурированного износостойкого слоя относительно ПТФЭ, наполненного только волокнами, локализованными на поверхности скольжения, которые защищают материал от изнашивания.

*Финансирование работы.* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию № FSRG-2023-0026.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sliding wear behaviour of fibre-reinforced PTFE composites against coated and uncoated steel / F. Amenta, G. Bolelli, S. Pedrazzi [et al.] // Wear. – 2021. – Vol. 486. – P. 204097.
2. Kumar, S. Tribological behavior of fibre-reinforced thermosetpolymer composites: Areview / S. Kumar, K. Singh // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications. – 2020. – Vol. 234, No. 11. – P. 1439–1449.

3. Puhan, D. Effect of Carbon Fiber Inclusions on Polymeric Transfer Film Formation on Steel / D. Puhan, S. Jiang, J.S.S. Wong // Composites Science and Technology. – 2021. – Vol. 217. – P. 109084.
4. Bijwe, J. Indumathi J. Friction and wear performance evaluation of carbon fibre reinforced PTFE composite / J. Bijwe, S. Neje, J. Indumathi // Journal of reinforced plastics and composites. – 2002. – Vol. 21, No. 13. – P. 1221–1240.
5. Shi, Y. Tribological properties of PTFE composites filled with surface-treated carbon fiber / Y. Shi, X. Feng, H. Wang // Journal of materials science. – 2007. – Vol. 42, No. 20. – P. 8465–8469.
6. Distinct tribological mechanisms of silica nanoparticles in epoxy composites reinforced with carbon nanotubes, carbon fibers and glass fibers / L. Zhang, G. Zhang, L. Chang [et al.] // Tribology International. – 2016. – Vol. 104. – P. 225–236.
7. Chang, L. Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: a critical discussion of wear mechanisms / L. Chang, K. Friedrich // Tribology international. – 2010. – Vol. 43, No. 12. – P. 2355–2364.
8. Thermal conduction in polymer composites / N. Mehra, L. Mu, T. Ji [et al.] // Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications. Elsevier. – 2019. – P. 77–110.
9. Fedorov, P.P. Zirconium dioxide. Review / P.P. Fedorov, E.G. Yarotskaya // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23, № 2 (eng). – С. 170–188.
10. Bocanegra-Bernal, M.H. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics / M.H. Bocanegra-Bernal, S.D. De La Torre // Journal of materials science. – 2002. – Vol. 37. – P. 4947–4971.
11. Mechanical behavior and morphological study of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites under static and cyclic loading condition / K. Mazur, A. Gądek-Moszczak, A. Liber-Kneć, S. Kuciel // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 7. – P. 1712.
12. Study of the Influence of Carbon Fibers and Bentonite on the Tribological Properties of PTFE / A.A. Okhlopkova, A.P. Vasilev, T.S. Struchkova [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2020. – Vol. 41, No. 6. – P. 571–577.
13. Role of reinforcement types and silica nanoparticles on tribofilm growth at PTFE-Steel interface / X. Fan, G. Li, Y. Guo [et al.] // Tribology International. – 2020. – Vol. 143. – P. 106035.
14. Fibrosis mechanism, crystallization behavior and mechanical properties of in-situ fibrillary PTFE reinforced PP composites / A. Zhang, J. Chai, C. Yang [et al.] // Materials & Design. – 2021. – Vol. 211. – P. 110157.
15. Independently tuning surface and subsurface reinforcement to optimize PTFE wear / K.I. Alam, A. Garodia, P. Bragaw, D.L. Burris // Wear. – 2022. – P. 204516.
16. Influence of a hybrid complex of fillers including olivinite and magnesium spinel on the structure and properties of polytetrafluoroethylene / I.V. Kapitonova, P.N. Tarasova, A.A. Okhlopkova, N.N. Lazareva // Journal of Polymer Research. – 2023. – Vol. 30, No. 8. – P. 328.
17. Frictional Properties and Wear of Composites Based on PTFE/Layered Silicates / I.V. Kapitonova, P.N. Tarasova, A.A. Okhlopkova [et al.] // Tribology Online. – 2023. – Vol. 18, No. 2. – P. 10–17.

18. Vishal, K. Dry sliding wear behavior of Poly Ether Ether Ketone (PEEK) reinforced with graphite and synthetic diamond particles / K. Vishal, K. Rajkumar // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 130. – P. 109404.
19. Куликов, М.Ю. Анализ триботехнических свойств и сравнительная оценка полимерных материалов и резины, применяемых в подвижном составе / М.Ю. Куликов, В.П. Бирюков, А.Н. Принц // Мир транспорта. – 2021. – Т. 19, № 3. – С. 16–24.
20. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene / F. Li, K.A. Hu, J.L. Li [et al.] // Wear. – 2001. – Vol. 249, No. 10-11. – P. 877–882.
21. Седакова, Е.Б. Влияние фрикционного нагрева на диапазон рабочих нагрузок полимерных композитов / Е.Б. Седакова, Ю.П. Козырев, И.С. Бураков // Неделя науки СПбПУ. – 2017. – С. 156–158.
22. Седакова, Е.Б. Влияние легирующих элементов и контактных температур на диапазон рабочих нагрузок пар трения полимер-сталь / Е.Б. Седакова, Ю.П. Козырев, И.С. Бураков // Трибология-машиностроению. – 2018. – С. 466–468.

## **Глава 9. ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ РУДЫ ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

---

**М.В. Павлов**

*Институт космических технологий ФИЦ КНЦ СО РАН  
Красноярск, Россия*

**Аннотация.** В работе показано, что разные режимы плавления руды приводят к формированию железомарганцевого и титан-ниобиевого состава металлической фазы расплава, на поверхности которой при медленном охлаждении выкристаллизовывается гексагональный графит, а в обезжелезенной силикатной фазе концентрируются РЗЭ.

**Ключевые слова:** режимы плавления, восстановительное плавление, силикатный расплав, фаза, электронная микроскопия, рентгеновская флуоресценция, КР спектроскопия, РФА, редкоземельные элементы.

### **Введение**

Чуктуконское редкометальное месторождение (Красноярский край) является одним из крупнейших потенциальных сырьевых источников редкоземельных металлов в России. Прогнозные ресурсы месторождения составляют 155 млн т руд при среднем содержании оксидов РЗМ 4,15 % [1]. Руды представлены преимущественно оксидами и гидроксидами железа и марганца (лимонит, пиролюзит, псиломелан). Редкоземельные металлы входят в состав алюмофосфатного минерала флоренсита, а ниобий – пирохлора [2–4]. Минералы в руде отличаются исключительной дисперсностью и срощенностью. Это делает невозможным применение традиционных подходов к переработке Чуктуконских руд, основанных на выделении на первой стадии редкоземельных концентратов обогатительными методами [5, 6]. Новым подходом к переработке таких руд является углеродистое восстановление фосфора на первом этапе переработки, содержащегося в ортофосфатах лантаноидов, с последующим выщелачиванием обесфосфоренного концентрата минеральными кислотами [7–9]. Методом восстановительного обжига проведено исследование ниобий-редкоземельных руд с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака. В работе [10] рассмотрена восстановительная плавка руды месторождения Чуктукон с разделением расплава на метал-

лическую и силикатную фазы, показана возможность использования пирометаллургического метода восстановительного плавления для удаления железа и получения редкоземельного шлакового концентрата. Особенностью используемого метода был процесс перевода шлака в рентгеноаморфное состояние резким охлаждением в воду. Первоначально способ был разработан для получения новых материалов с заданными свойствами из золошлаковых отходов [11]. Этот подход был использован нами [12, 13] для переработки рудного и нерудного сырья с разделением полученного расплава на металлическую часть и химически активную силикатную часть, не содержащую железа, перспективную для выщелачивания слабым раствором минеральных кислот [14]. Установлено, что в процессе восстановительного плавления происходит разделение расплава на силикатную и металлическую части.

Цель работы – исследование влияния режимов восстановительного плавления Чуктуконской руды на формирование состава фаз, металла, кристаллического графита, шлакового концентрата РЗМ.

### **Экспериментальная часть**

Для эксперимента были использованы пробы руды Чуктуконского месторождения, предоставленные компанией ГПКК «Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья». По данным рентгенофлуоресцентного, электронно-микроскопического, рентгенофазового анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии, руды являются комплексными. Восстановительную плавку руды проводили на усредненной пробе. Ее химический состав приведен в табл. 9.1. В качестве восстановителя использовался бурый уголь с размером зерен до 10 мм и зольностью 7 %. Количество бурого угля рассчитывалось из необходимого стехиометрического соотношения для восстановления оксида железа, а также для последующего растворения углерода в восстановленном железе. Плавление осуществлялось в индукционной печи КИТ-25.

Проба для рентгенофлуоресцентного анализа отбиралась в количестве 4 г расплава, измельчалась на дисковом истирателе ЛДИ-3 до крупности 30 мкм, тщательно перемешивалась в фарфоровой ступке с порошком борной кислоты в таком же количестве, после чего формировались образцы диаметром 40 мм при усилии прессования 100 кН.

Для электронно-микроскопических исследований параллельно отбирались образцы шлакового расплава в виде капель на металлическую поверхность.

Химический состав образцов определялся по методике рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре S2 Ranger фирмы «Bruker» (Германия).

Элементное картирование и состав фаз шлака и металла были проведены на электронном микроскопе TM3000 и TM4000 фирмы «Hitachi» (Япония) с энергодисперсионным рентгеновским детектором. Для снятия электростатического заряда на поверхность скола остеклованного шлака напыляли слой платины.

*Таблица 9.1*

**Химический состав руды Чуктуконского месторождения**

Элемент (оксид)	Содержание, масс. %
$\Sigma$ PЗO, в том числе $Y_2O_3$	4,3
$Fe_2O_3$	55,2
$SiO_2$	10,7
$Al_2O_3$	8,28
$TiO_2$	4,41
$P_2O_5$	4,03
CaO	3,18
K <sub>2</sub> O	2,05
MnO	1,67
$Nb_2O_5$	1,10
SO <sub>3</sub>	1,05
MgO	0,90
BaO	0,80
Na <sub>2</sub> O	0,60
ZnO	0,57
Cl	0,37
SrO	0,36
$ZrO_2$	0,30
PbO	0,13
Сумма	100

Химический состав руды Чуктуконского месторождения (Красноярский край), показанный в табл. 9.1, выполнен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Относительная ошибка определения массовой доли элементов менее 1 % составляет  $\pm 20\%$  в диапазоне измерений от 1 до 100 % включительно  $\pm 3\%$ .

Редкоземельные руды содержат до 8–10 %  $R_2O_3$  (оксидов РЗЭ) и 0,6 %  $Nb_2O_5$ , ниобиевые руды – 1,0–1,5 %  $Nb_2O_5$  и 3 %  $R_2O_3$  [1]. Соответственно, исследуемая руда может быть отнесена к ниобиевому типу руд.

Первый режим плавления – нагрев шихты до температуры 1550–1600 °C в течение 90 мин, после чего производят первый отбор пробы, затем в течение 40 мин с интервалом 10 мин отбираются следующие пробы для определения химического состава.

Второй режим плавления – нагрев руды до температуры 1550–1600 °C в течение 90 мин, выработка расплава в кокиль без выдержки расплава в области этих температур, средняя скорость охлаждения расплава составляла 775 °/ч.

Третий режим плавления – нагрев руды до температуры 1550–1600 °C в течение 90 мин с последующим отключением электропечи. Охлаждение расплава в печке – со средней скоростью 65 °/ч.

Исследования полученных образцов проводили на научном оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Результаты и обсуждение

В результате восстановительного плавления руды происходит разделение расплава на металлическую и силикатную части. Выход металлической фазы составлял 46,7 % от массы руды, а шлаковой – 16 %. В шлаковом расплаве (силикатной части) концентрируются оксидные формы металлов разной валентности (рис. 9.1). Из приведенных данных видно, что в зависимости от времени выдержки при температуре 1600 °C наблюдается рост концентрации редкоземельных элементов в силикатной части расплава.

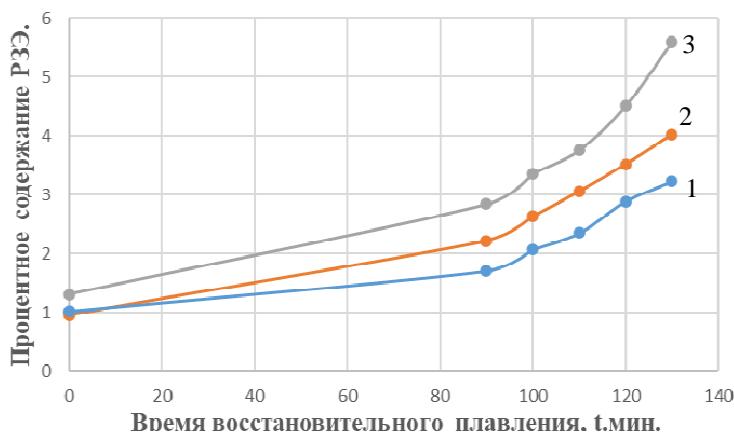


Рис. 9.1. Зависимость изменения концентрации РЗЭ в силикатной части расплава от времени восстановительного плавления: 1 –  $Nd_2O_3$ ; 2 –  $La_2O_3$ ; 3 –  $CeO_2$

Временные зависимости содержания окислов металлов, серы и фосфора в силикатной части расплава приведены на рис. 9.2.

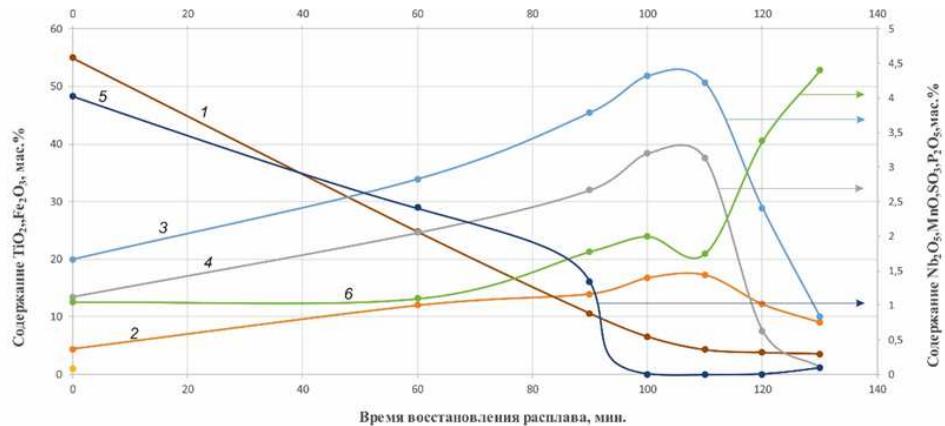


Рис. 9.2. Кривые зависимости изменения содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 1), TiO<sub>2</sub> (кривая 2), MnO (кривая 3), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (кривая 4), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (кривая 5), SO<sub>3</sub> (кривая 6) в силикатной части расплава от времени процесса восстановительного плавления руды

Данные кривых 3, 4, 5, 6 на рис. 9.2 отнесены к вспомогательной оси ординат.

Из этих данных видно, что содержание фосфора в силикатной части расплава резко уменьшается до нулевого значения после 90-минутного восстановительного плавления, а содержание серы, напротив, возрастает. Увеличение содержания серы в силикатной части расплава обусловлено дополнительным содержанием серы в буром угле, который использовался в качестве восстановителя в процессе плавления руды. Снижение содержания фосфора связано с его уносом с газовой фазой и частичным связыванием с металлическим железом, содержание которого в силикатной части расплава непрерывно уменьшается во всем временном интервале. Кривые зависимостей изменения содержания TiO<sub>2</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> носят более сложный характер. По мере уменьшения содержания оксида железа в силикатной части расплава содержание окислов TiO<sub>2</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> возрастает с переходом через максимальное значение в области времени плавления, равной 110 мин. Уменьшение концентрации титана, марганца и ниобия в силикатной части расплава связано с изменением восстановительного потенциала среды, обусловленного изменением содержания оксида железа в расплаве до минимального значения в этом временном интервале, а также с образованием карбидов и переходом их из силикатной в металлическую часть. На характер перераспределения элементов между силикатной и металлической частями расплава влияет как температура плавления руды, так и время охлаждения расплава. При 90-минутном

углеродистом восстановительном плавлении в области температур 1550–1600 °С с резким охлаждением расплава в кокиль редкоземельные элементы, а также частично окислы металлов железа, марганца, титана и ниобия остаются в силикатной части расплава. Полуколичественный анализ элементов при этом режиме плавления выполнен на электронном микроскопе ТМ 3000 с энергодисперсионным рентгеновским детектором (табл. 9.2).

*Таблица 9.2*

**Химический состав силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 775 °/ч**

Элемент	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
O	40,01	Ce	3,0	Pr	0,75
Fe	18,65	Ca	2,57	Mg	0,75
Mn	9,02	P	1,90	Na	0,32
Si	7,63	Ti	1,58	Nd	0,25
Al	7,13	La	1,25	S	0,24
C	4,10	Nb	0,84	Σ	100

Из таблицы 9.2 следует, что редкоземельные элементы концентрируются в силикатной части расплава.

Содержание элементов, перешедших в металлическую часть расплава, показано в табл. 9.3.

*Таблица 9.3*

**Химический состав металлической части расплава, охлажденного со скоростью 775 °/ч**

Элемент*	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
Fe	77,24	O	1,54	Si	0,30
C	9,86	S	0,87	Nb	0,13
P	6,45	Mg	0,69	Nd	0,04
Al	2,02	Na	0,34	Ca	0,04
Ti	0,01	Mn	0,45	Сумма	100

*Примечание:* \* – содержание Ti, Pr, Ce, La ниже уровня фона.

При плавлении Чуктуонской руды в восстановительных условиях при данном режиме плавления в металлическую фазу расплава в основ-

ном переходит железо, фосфор, углерод, сера, а редкоземельные элементы концентрируются в силикатной части расплава, что также подтверждают результаты работ [14, 15]. Присутствие кислорода в металлической части расплава и незначительное содержание неодима могут свидетельствовать о захвате металлом шлака, содержащего окислы силикатов и РЗМ. При смене режима охлаждения со скоростью 775 °/ч на медленное со скоростью 65 °/ч как в металлической, так и в силикатной частях системы формируются фазы различного состава. Фазы силикатной части расплава представлены на рис. 9.3.

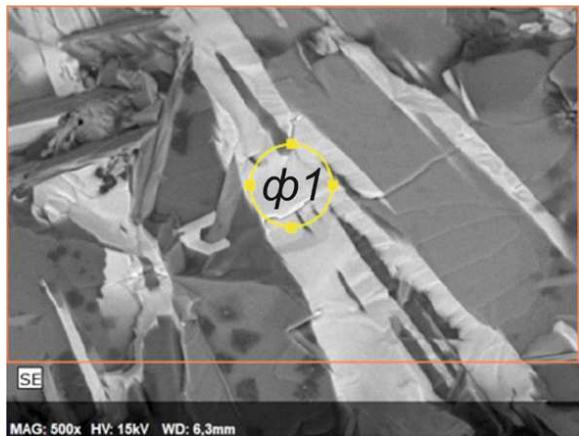


Рис. 9.3. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч (кружком отмечена фаза 1)

Элементный состав фазы 1 силикатной части расплава, охлажденной со скоростью 65 °/ч, приведен в табл. 9.4.

*Таблица 9.4*

**Химический элементный состав фазы 1 силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч**

Элемент*	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
O	24,45	Nd	6,16	Zn	1,4
Ce	22,64	Ca	5,32	Pr	1,25
La	12,62	C	3,28	Sr	1,17
Si	9,32	Ba	2,67	S	0,86
Al	6,97	Mn	1,67	Mg	0,22
				Сумма	100

*Примечание:* \* – содержание Ti, P, Pb, Nb, Fe, Zr, Na, Y ниже уровня фона.

Наряду с редкоземельными элементами фаза 1 содержит значительные количества кремния, алюминия и кальция.

Из приведенных данных табл. 9.4 видно, что РЗМ в основном концентрируются в фазе 1 шлака. Наряду с оксидами РЗМ в этой же фазе присутствуют оксиды алюминия, кремния и кальция, а оксиды ниобия и титана не обнаруживаются в пределах ошибки анализа.

Соседняя фаза 2 (рис. 9.4, табл. 9.5) выделенного участка представлена преимущественно алюмосиликатами бария; содержит на порядок меньше редкоземельных элементов.

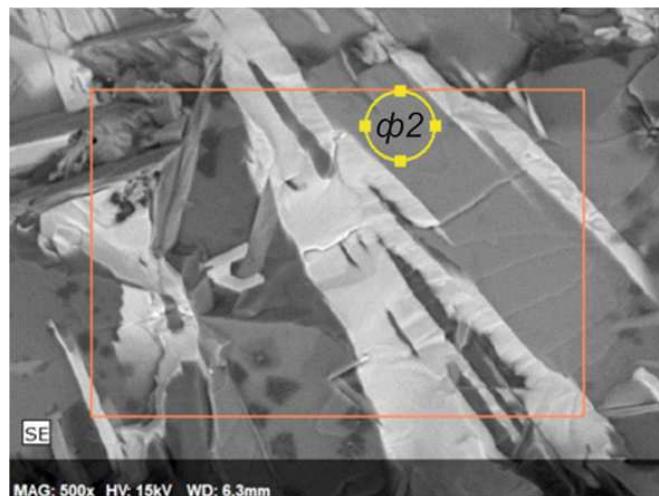


Рис. 9.4. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч (кружком отмечена фаза 2)

*Таблица 9.5*

**Химический состав фазы 2 силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч**

Элемент*	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
O	34,91	C	2,90	La	1,09
Ba	22,02	Sr	2,20	Mn	0,95
Al	14,78	Ca	1,62	Mg	0,25
Si	12,85	Pr	1,47	Zn	0,10
Ce	3,52	Ti	1,25	Nd	0,09
				Сумма	100

*Примечание:* \* – содержание Pb, S, P, Nb, Fe, Zr, Na ниже уровня фона.

На основании анализа табл. 9.1–9.3 и рис. 9.2 следует, что обеднение силикатной части расплава составляет по железу 99 %, по ниобию – 98 %, по марганцу – 92 %, по титану – 67 %. Обезжелезенная по химическому составу силикатная часть расплава может являться стабилизированным сырьем для стеклокерамических материалов.

Кроме этих двух фаз в силикатной части методом элементного картирования поверхности расплава была обнаружена дополнительная мелкодисперсная фаза с повышенным содержанием марганца (рис. 9.5). Видно, что марганец ассоциирован с серой, очевидно, вследствие наибольшего химического сродства к этому элементу, по сравнению с большинством других металлов шлакового расплава.

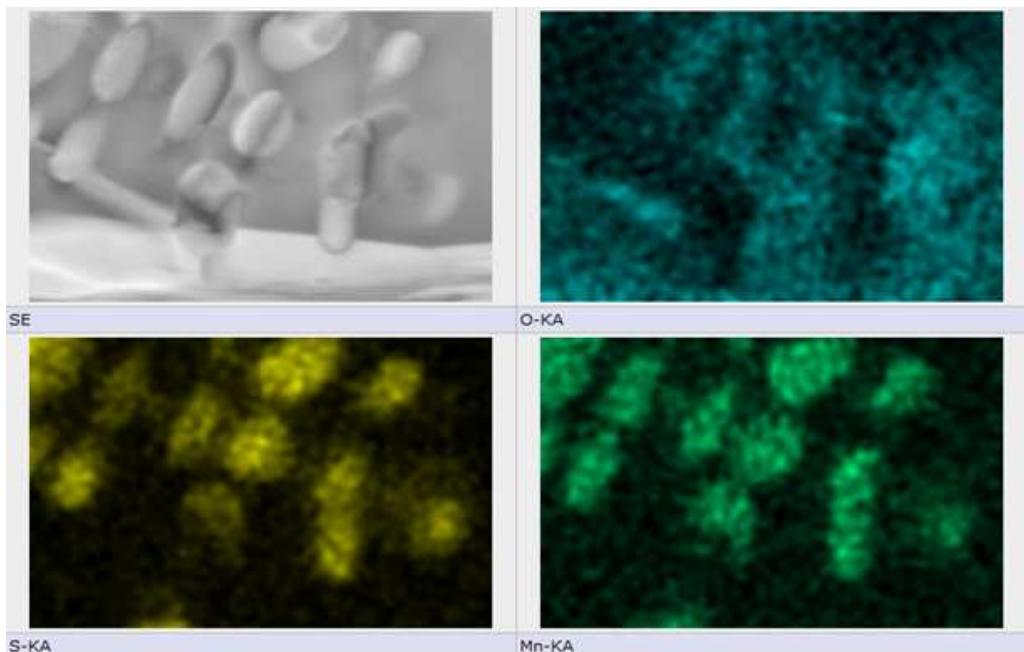


Рис. 9.5. Результаты элементного картирования силикатной части расплава

В металлической части медленно охлажденного расплава, образуются две различные по химическому составу фазы, в которых особенно заметна разница содержания железа, марганца, титана, ниobia и углерода, перешедших в металлическую часть расплава. Выделенные фазы металлической части расплава с четким разделением границ между ними показаны на рис. 9.6, 9.7. Химический состав выделенных фаз приведен в табл. 9.6, 9.7. Металлическая часть расплава после его охлаждения легко отделяется от силикатной части.

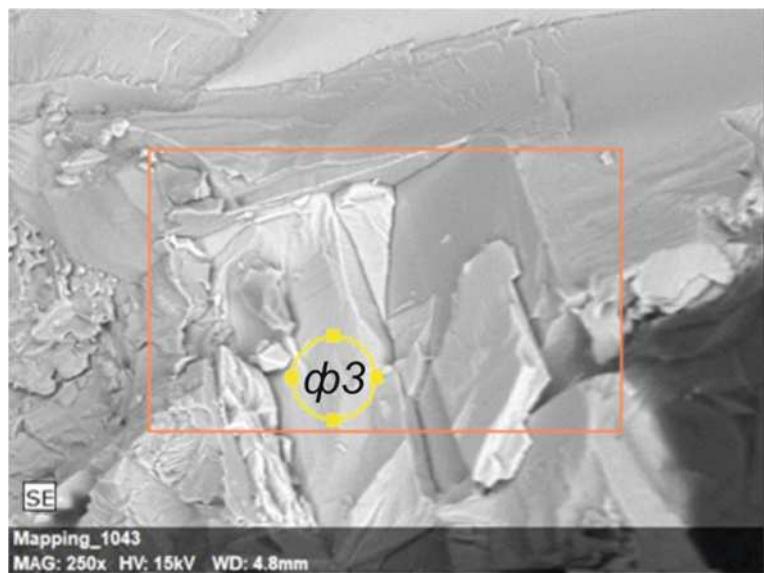


Рис. 9.6. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца металлической части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч (кружком отмечена фаза 3 титан-ниобиевого состава)

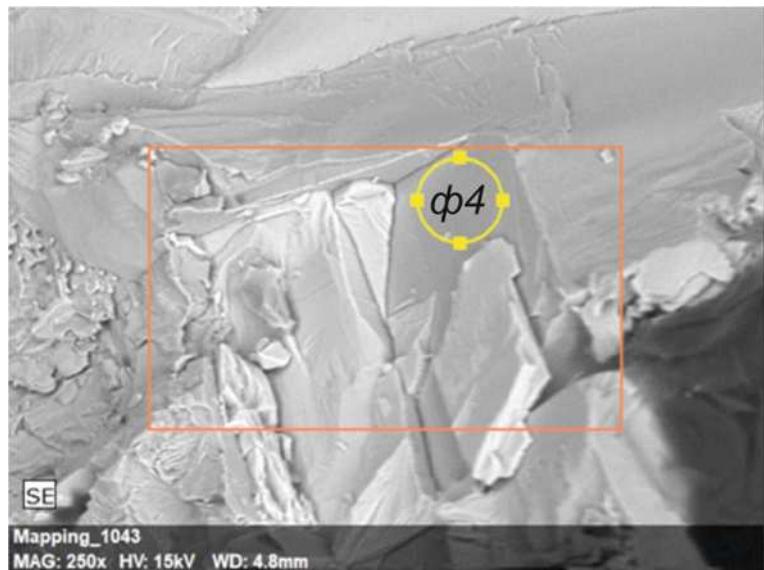


Рис. 9.7. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца металлической части расплава, охлажденного со скоростью 65 °/ч (кружком отмечена фаза 4 железо-ниобий-марганцевого состава)

Как следует из рис. 9.6, 9.7, выделенные фазы имеют четкую границу раздела, отличаются по цвету и химическому составу (см. табл. 9.6, 9.7). Фаза 3, содержащая в основном ниобий и титан, отличается более светлым тоном на снимке, что обусловлено меньшей глубиной проникнове-

ния электронов и, соответственно, меньшим рассеянием обратноотраженных электронов из-за большой плотности ниобия, по сравнению с плотностью железа и марганца.

*Таблица 9.6*

**Химический состав фазы 3 металлической части расплава,  
охлажденного со скоростью 65°/ч**

Элемент*	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
Nb	57,76	Mg	0,57	Na	0,20
C	25,54	La	0,39	S	0,05
Ti	8,60	Si	0,38	P	0,04
O	3,70	Mn	0,29	Pr	0,02
Fe	2,24	Al	0,22	Сумма	100

*Примечание:* \* – содержание Ca, Ce, K, Y, Nd ниже уровня фона.

Из результатов химического анализа можно предположить, что фаза 3 металлического расплава представляет собой высокоуглеродистый титан-ниобиевый сплав. Следует отметить, что повышенное содержание углерода в образцах обусловлено не только образованием карбидов металла, но и растворившимся свободным углеродом в металлической части расплава. Незначительное содержание элементов, характерных для силикатной части расплава, по всей вероятности, обусловлены захватом шлака восстановленным металлом при его осаждении в процессе плавления. Химический состав фазы 4 медленно охлажденного расплава показан в табл. 9.7.

*Таблица 9.7*

**Химический состав фазы 4 металлической части расплава,  
охлажденного со скоростью 65°/ч**

Элемент*	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
Fe	49,15	Mn	6,62	P	0,52
C	29,82	O	2,48	–	–
Nb	10,07	Ti	1,34	Сумма	100

*Примечание:* \* – содержание Ce, Pr, Nd, Sm, Y ниже уровня фона.

По данным химического анализа можно предположить, что фаза 4 металлической части расплава является карбидным железо-ниобий-марганцевым сплавом. Кроме перечисленных фаз, формирующихся

в металлической и силикатной частях расплава, и последующего его медленного охлаждения происходит формирование фазы кристаллического графита на поверхности металла, состоящей из многочисленных чешуек графита шестиугольной формы (рис. 9.8). Выделение графита обусловлено снижением растворимости углерода в металле при уменьшении температуры расплава.

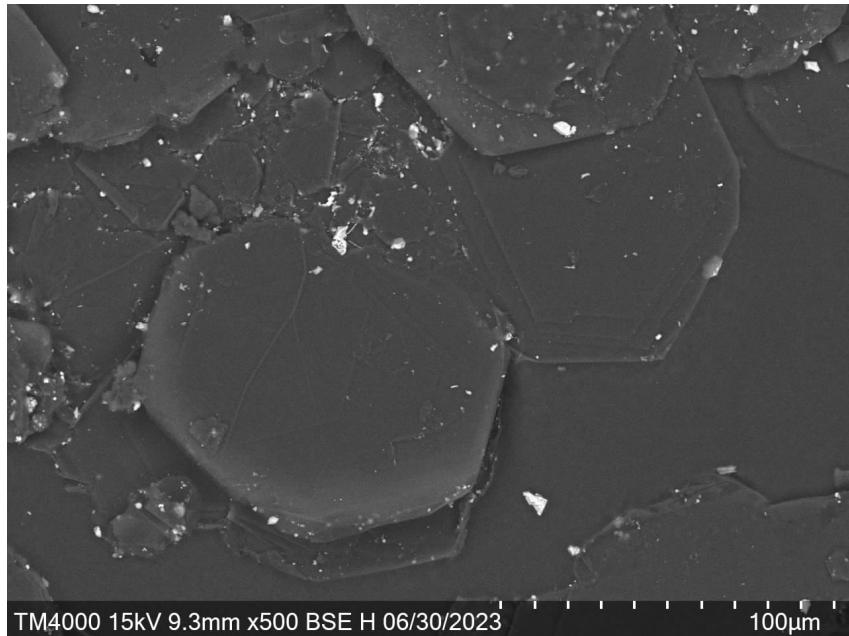


Рис. 9.8. Микроструктура графита

Микроструктура полученного графита показана на рис. 9.8, из которого видно, что структура графита чешуйчатая и имеет гексагональную форму. Химический элементный состав чешуек приведён в табл. 9.8.

*Таблица 9.8*

**Химический элементный состав чешуйчатого графита, выделенного при охлаждении металлической части расплава со скоростью 65 °/ч**

Элемент	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
C	98,44	Fe	0,2	Ti	0,08	Ca	0,03
O <sub>2</sub>	1,03	Mn	0,15	Ce	0,07	K	0,01
Σ, %							100

В составе чешуйчатого графита наблюдается незначительное содержание примесей (см. табл. 9.8), которые расположены по границам чешуек,

а также на их поверхности (см. рис. 9.8). Кристаллическая структура чешуйчатого графита исследована методом рентгенофазового анализа. Результаты приведены на рис. 9.9.

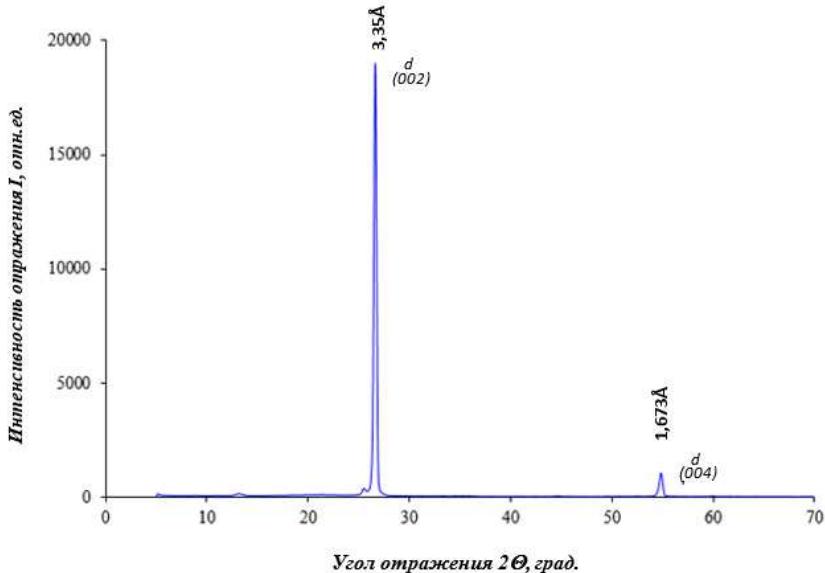


Рис. 9.9. Дифрактограмма полученного чешуйчатого графита

На дифрактограмме наблюдаются два характерных дифракционных пика, расположенных на углах отражения  $26,6$  и  $54,8^\circ$ , соответствующих плоскостям кристалла (002) и (004). Межплоскостные расстояния  $d_{002}$  и  $d_{004}$  равны  $3,35$  и  $1,673\text{\AA}$ , что соответствует идеальной структуре гексагонального графита.

Таким образом, изменение параметров охлаждения восстановленного расплава способствует формированию различных по химическому составу фаз как в силикатной, так и в металлической частях восстановленного расплава. Полученные данные показывают, что восстановительное плавление Чуктуконской руды позволяет значительно сконцентрировать соединения РЗМ, не содержащие фосфора, в шлаковом расплаве. Традиционная гидрометаллургическая переработка требует большого расхода щелочных и кислотных реагентов. Использование метода восстановительного плавления для предварительного извлечения фосфора и железа в виде фосфористого чугуна приводит к значительному снижению расхода этих реагентов [14, 15]. В процессе резкого охлаждения расплава, в металлической части формируется основное количество железа и марганца. Значительный интерес представляет выкристаллизование графита из металлической части расплава и образование отдельной титан-ниобиевой фазы в процессе медленного охлаждения расплава.

## **Заключение**

Исследование восстановительного плавления Чуктуонской руды показало, что при температурах выше 1550–1600 °С достигаются условия распределения РЗМ в шлаковую фазу с одновременным их концентрированием и обесфосфориванием продукта. В металлическую фазу переходит железо, затем марганец, ниобий и титан, глубина извлечения которых определяется продолжительностью и температурой процесса. Установлено, что фазовый состав продуктов в значительной степени зависит от режимов охлаждения расплава. При относительно быстром охлаждении расплава (775 °С/ч) шлаковая и металлическая части системы более однородны. Напротив, при медленном снижении температуры (65 °С/ч) в обеих частях системы наблюдается формирование нескольких фаз. В шлаке формируется три фазы: первая часть содержит оксиды алюминия, кремния и редкоземельных элементов, вторая – оксиды алюминия, кремния и бария, третья – сульфид марганца. При медленном охлаждении металлическая часть расплава расслаивается на две фазы. В одной концентрируется железо, ниобий и марганец, а в другой – титан и ниобий. Между металлической и силикатной частями расплава при медленном охлаждении формируется фаза кристаллического графита.

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Ломаев, В.Г. Отчет с подсчетом запасов Чуктуонского месторождения по состоянию на 01.01.2006 г. / В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин // Гос. рег. № 16-01-51/21. – Кн. 1. – С. 65–69.
2. Ломаев, В.Г. Редкометалльная промышленность Красноярского края – пропуск в XXI век / В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин // Разведка и охрана недр. – 2004. – № 6. – С. 23–26.
3. Переработка руд месторождений кор выветривания карбонатитов – будущее редкометалльной промышленности России / В.И. Кузьмин, В.Г. Ломаев, Г.Л. Пашков [и др.] // Цветные металлы. – 2006. – № 12. – С. 62–68.
4. Ломаев, В.Г. Чуктуонское ниобий-редкоземельное месторождение / В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин // Геология и минеральные ресурсы Красноярского края. – Красноярск, КНИИГИМС, 2007. – Вып. 8. – С. 131–140.
5. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals / M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda [et al.] // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 165, Part 1. – P. 2–26.
6. Process Development to Recover Rare Earth Metals from Monazite Mineral / A. Kumari, R. Panda, M. Kumar [et al.] // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 79. – P. 102–115.
7. Локшин, Э.П. Новый подход к переработке Томторского редкометального концентрата / Э.П. Локшин, В.Н. Лебедев // Минеральное сырье. – 2000. – № 7. – С. 126–130.
8. Локшин, Э.П. Выделение фосфора из фосфатсодержащих редкоземельных материалов углермическим восстановлением / Э.П. Локшин, В.Н. Лебедев // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 2. – С. 184–190.

9. Технологические аспекты переработки редкometалльных руд Чуктуонского месторождения / В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков, В.Н. Кузьмина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 331–338.
10. Патент РФ № 2515735 С1. Способ извлечения металлов из силикатных шлаков: опубл. 20.05.2014, бюл. № 14 / П.М. Гаврилов, Ю.А. Ревенко, В.В. Бондин, И.Г. Ефремов, В.Н. Алексеенко, В.Ф. Шабанов, В.И. Кузьмин, В.Ф. Павлов.
11. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами / В.Ф. Шабанов, Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко [и др.]. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – С. 217.
12. Павлов, М.В. Комплексная переработка высокофосфористых марганцевых руд Новониколаевского месторождения / М.В. Павлов, В.Ф. Шабанов, В.Ф. Павлов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 443–448.
13. Павлов, В.Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного инерудного сырья / В.Ф. Павлов; отв. ред. В.Ф. Шабанов. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – С. 191.
14. Особенности процессов пирометаллургической переработки полиметаллических руд Чуктуонского месторождения (Красноярский край) / М.В. Павлов, И.В. Павлов, В.Ф. Павлов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 3. – С. 263–266.
15. Исследование по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуонского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака / Г.Б. Садыков, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов [и др.] // Металлы. – 2020. – № 3. – С. 3–13.

## **Глава 10. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

---

**О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.В. Перфильев, А.А. Юдаков**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН  
Владивосток, Россия*

**В.Ф. Павлов**

*Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН  
Красноярск, Россия*

**Аннотация.** Приведены результаты исследований, касающихся разработки новых функциональных композиционных материалов на основе гранулированного пеносиликата, полученного в процессе комплексной переработки отходов рудного сырья. Показана высокая пористость материала, наличие развитой системы открытых пор. Разработан метод модификации гранулированного пеносиликата в парогазовой фазе углеводородов. Представлена технологическая схема термохимической модификации поверхности пеносиликатов, экспериментально проверены режимные параметры модификации. Проанализировано влияние режимов обработки на пористость материала. Установлено, что модифицированный пеносиликат приобретает олеофильные и гидрофобные свойства, что подтверждается результатами испытаний материала на водопоглощение и нефтеёмкость. Определён температурный интервал стабильности пористой структуры пеносиликата и его рентгеноаморфного состояния. Показана возможность применения модифицированного пеносиликата в качестве основы при создании новых функциональных композиционных сорбентов для очистки загрязнённых вод от органических веществ, включая нефтепродукты. Предложены технологическая схема регенерации и её аппаратурное оформление, позволяющие за один этап обработки очистить отработанный пеносиликатный сорбент от углеводородов и повторно его модифицировать.

**Ключевые слова:** гранулированный пеносиликат, модифицирующая обработка, технологическая схема, олеофильность, гидрофобность, пористая структура, водопоглощение, нефтеёмкость, сорбционный материал, опытно-промышленная установка, регенерация.

## **Введение**

Серьёзными проблемами, связанными с развитием промышленного производства, теплоэнергетики, металлургии и горно-обогатительной промышленности, являются формирование больших объёмов техногенных отходов и загрязнение почвы, водоёмов и подземных вод. Накопленные отходы представляют серьёзные трудности в области утилизации и хранения. Для сокращения негативного воздействия на окружающую среду, уменьшения объёмов отходов, предотвращения загрязнения водных ресурсов и восстановления водных экосистем важно развивать и внедрять более чистые технологии, улучшать системы очистки выбросов и активно использовать новые методы переработки техногенных отходов.

Для решения экологических проблем, связанных с накоплением отходов промышленных предприятий и низкосортного рудного сырья, в Сибирском отделении РАН ведутся исследования по разработке безотходных технологий переработки минерального сырья с использованием метода восстановительного плавления [1] с разделением расплава на силикатную стабильного химического состава и металлическую части. В результате поризации силикатной части расплава в режиме термоудара был получен новый продукт – пеносиликат. Создан универсальный комплекс безотходной переработки техногенного, рудного и нерудного сырья. Основы технологии и результаты комплексного исследования свойств пеносиликата изложены в работе В.Ф. Павлова [2]. По оценкам авторов работы [3], из одной тонны техногенного сырья возможно получение порядка  $10\text{ м}^3$  пеносиликата стабильного химического состава.

Преимущественно пеносиликаты применяются как эффективные строительные материалы, например в качестве звуко- и теплоизоляционных заполнителей [3–5]. Ряд работ посвящен изучению возможности получения огнеупорной конструкционной и теплоизоляционной керамики и пенокерамики на основе пеносиликата [6, 7]. Авторами исследования [8] разработан способ и показана перспективность получения синтетического  $\beta$ -волластонита на основе пеносиликата. В работе [9] показано, что пеносиликат может быть использован в качестве фильтрующего материала, так как имеет поглотительную способность по отношению к агрессивным газообразным выбросам соединений фтора, мышьяка, сероводорода, сероуглерода, окислов азота. Фильтры из пеносиликата были успешно испытаны для поглощения вредных выбросов фтористого водорода в газовом тракте алюминиевого производства. Авторами работы [10] были получены образцы двухслойных керамик на основе пеносиликатов и полидисперсного порошка минерала перлита, обладающие высокой прочностью на сжатие, термической устойчивостью и проницаемостью. Полученные материалы являются перспективными для использования в каче-

стве подложек при создании микро-, ультра- и нанофильтрационных мембран.

Интерес к изучению пеносиликатных материалов, не содержащих вредных примесей после высокотемпературной обработки, объясняется их уникальными характеристиками и, в первую очередь, экологической безопасностью. Физико-механические, теплофизические свойства пеносиликата, его структурные особенности, высокая пористость, наличие развитой системы открытых пор различных размеров позволяют рассматривать пеносиликат как перспективный сырьевой материал для разработки новых функциональных композиционных сорбентов нефти и нефтепродуктов.

В настоящее время для создания нефтесорбентов широко используются различные материалы как естественного, так и искусственного происхождения [11, 12]. В частности, применяются сорбенты на основе расщительных отходов, синтетических материалов (полиэтилен, полипропилен), углеродные сорбенты и сорбенты на основе пористых алюмосиликатных материалов (перлит, вермикулит, керамзит) и другие. Преимуществом неорганических сорбентов природного и искусственного происхождения является их комплекс свойств, включая высокую адсорбционную способность, устойчивость к химическим и термическим воздействиям, экологическую безопасность, а также невысокую стоимость. Кроме того, с точки зрения возможности регенерации предпочтение отдается неорганическим сорбентам по сравнению с органическими материалами природного или синтетического происхождения. В работе [13] проведён аналитический обзор российских и зарубежных сорбентов неорганического происхождения. Авторы выделили наиболее перспективные неорганические сорбенты на основе пеностёкол, алюмосиликатов и отходов алюминиевого производства.

В работах [11, 14–16] приведён сравнительный анализ различных сорбционных материалов по нефтеёмкости, скорости сорбции, характеру пористой структуры, возможности повторного использования и вторичной переработки. Авторами показано, что олеофильность и гидрофобность – основные качественные характеристики сорбентов нефти.

Ряд природных, неорганических и синтетических алюмосиликатов способны селективно извлекать нефть, но не всегда удовлетворяют требуемым критериям нефтеёмкости, а также способности удерживать нефтепродукты. Улучшить олеофильные и гидрофобные свойства таких материалов можно, применив различные способы модифицирования их поверхности. Известные методы обработки алюмосиликатов различаются видом модифицирующих веществ и их агрегатным состоянием. Мономолекулярные гидрофобные слои или тонкие гидрофобные плёнки получают обработкой материала растворами, эмульсиями или (реже) парами

веществ, слабо взаимодействующих с водой, но прочно удерживающихя на поверхности.

Например, объектом для модификации может быть вермикулит, который вследствие несовершенства кристаллической решётки легко разбухает в воде и во многих органических жидкостях, поэтому в чистом виде его нельзя использовать в качестве сорбента нефти. С целью получения нетонущих гидрофобных нефтесорбентов в работе [17] проведены исследования модификации поверхности термоактивированного вермикулита. В качестве гидрофобизаторов были выбраны кремнийорганические соединения (органосилоксаны) на водной основе и на основе органических растворителей (уайт-спирит, этиловый спирт). Гидрофобизацию проводили в жидкой фазе; эмульсию гидрофобизатора приводили в контакт с вермикулитом, тщательно перемешивали, выдерживали 15 мин, затем сушили в течение 48 ч до наступления полного гидрофобного эффекта.

Исследования [18] по изучению эффективности применения модифицированного гидрофобного вермикулита для очистки от нефтепродуктов показали, что обработка термоактивированного вермикулита ненефельным кремнийорганическим соединением – олигометилсилоксаном позволяет получить нетоксичный сорбент, обладающий высокими показателями по водостойкости и способности длительно удерживаться на поверхности воды. После применения в процессе очистки сорбенты на основе вермикулита можно обжечь, модифицировать и использовать повторно.

Авторы работы [19] получают гидрофобное покрытие на вспученном вермикулите путём его обработки 2–5 %-м раствором полиэтилентерефталата в хлорусусной кислоте или 5–10 %-м раствором полипеноуретана в полярном органическом растворителе (ацетон, этилацетат, диэтиловый эфир и др.). Обработку осуществляют в нормальных условиях, перемешивая смесь до образования гидрофобной плёнки не только на внешней, но и внутренней поверхности пор обрабатываемого материала до достижения содержания полимера в сорбенте в количестве 2–5 % по углероду. В качестве полимеров могут быть использованы их отходы в виде пластмассовых бутылок. Получаемый сорбент имеет краевой угол смачивания на поверхности зерна не менее  $130^\circ$ , удельную поверхность  $80\text{--}90 \text{ m}^2/\text{г}$ , высокую нефтеёмкость.

Другой объект для модификации – слоистый силикат монтмориллонит, который имеет ярко выраженные сорбционные свойства и обладает благодаря своему строению способностью к сильному набуханию. Авторы работы [20] изучали метод модификации поверхности монтмориллонита гексадецилtrimетиламмонием (HDTMA). Суть метода состоит в замещении катионов на поверхности природного монтмориллонита на органические катионы HDTMA в его водном растворе.

В работе [21] представлены результаты изучения сорбционной способности вспученного перлита после модификации его поверхности синтетическими полимерными материалами – поливинилацетатом и поливинилхлоридом. Оптимальные условия модификации для закрепления молекул полимеров на поверхности перлита авторы устанавливали экспериментальным путём. Поверхность перлита обрабатывалась раствором активатора (монохлорамин-ХБ) в этилацетате. Затем материал пропитывался модификатором в виде растворов в бинарной смеси растворителей (циклогексанон-толуол, в соотношении 1:3). После сушки перлит приобретает гидрофобные свойства; сорбционная ёмкость по отношению к нефтепродуктам в статических условиях повышалась на 20–40 %.

Описанные методы формирования гидрофобных покрытий [17–21] основаны на обработке алюмосиликатных материалов в жидкой фазе, т.е. в нанесении раствора модификатора на поверхность частиц с последующим удалением растворителя в процессе сушки. Однако в случае обработки поверхности дисперсного материала растворами модификаторов трудно избежать агломерации частиц. Обработка в парогазовой фазе модифицирующих веществ или в газовой среде открывает возможности получения сорбентов на основе мелкодисперсных материалов с использованием широкого ассортимента модификаторов.

Авторами работы [22] приведены результаты исследования модификации поверхности вспученного перлита методом плазменно-химического осаждения из паровой фазы. Для эффективного перемешивания используют вращающийся плазменный реактор. Материал приобретает супергидрофобность в результате образования тонкой полимерной плёнки; после модификации морфология частиц перлита не изменяется. Однако предлагаемая авторами технология требует использования целого комплекса дорогостоящего оборудования, что усложняет и удорожает её осуществление.

Другой пример получения сорбента на основе вермикулита описан в работе [23]. Авторы предлагают проводить обжиг и обработку вермикулита углеводородами нефтяного происхождения (дизельное топливо, флотский мазут, моторное масло, керосин, парафин) одновременно в струе раскаленных газов, образующихся при сгорании топлива в факеле форсунки. В результате получают углеродсодержащий сорбент с содержанием углерода 0,7–1,1 %, имеющий гидрофобный нанослой на поверхности. Полученный сорбент обладает ионообменной активностью и значительной нефтеёмкостью, что позволяет его использовать для очистки вод от многокомпонентных загрязнений. Очевидно, что обжиг вермикулита в струе газов будет эффективен для лёгких и мелких фракций; при обработке вермикулита крупных фракций ухудшится качество получаемого сорбента. Кроме того, для получения потока теплоносителя и гид-

рофобизирующего газа необходимо применение форсуночных устройств и использование компрессора для получения сжатого воздуха.

Известные нефтесорбенты не являются универсальными и имеют определённые недостатки или особенности использования, связанные с их производством, эксплуатационными условиями, утилизацией или регенерацией. Очевидно, что развитие технологий для производства функциональных сорбентов и создание новых композиционных материалов с сорбционными свойствами остаются важными и актуальными на сегодняшний день.

В связи с этим цель данного исследования заключается в изучении свойств гранулированного пеносиликата, полученного в результате переработки рудных отходов, использованных в качестве основы для создания олеофильных сорбентов. Кроме того, целями являются: разработка и экспериментальная проверка метода термохимической модификации гранулированного пеносиликата в парогазовой фазе углеводородов; изучение изменений его пористой структуры в ходе модификации; анализ свойств термохимически модифицированного пеносиликата; разработка эффективного способа восстановления свойств отработанных сорбентов нефтепродуктов путём их регенерации; изучение возможности повторного или многократного применения сорбента после регенерации.

### **Материалы и методы обработки**

В качестве объектов исследования были выбраны различные образцы гранулированного пеносиликата, полученные в процессе комплексной переработки отходов руды слюдяного сланца (маркировка П1 и П2) и образцы, полученные из отсевов отходов горно-обогатительных комбинатов (маркировка П3, П4 и П5). Методом рассева на ситах получали различные фракции материала. Характеристика образцов представлена в табл. 10.1.

*Таблица 10.1*

#### **Характеристика образцов**

Показатель	Маркировка образца				
	П1	П2	П3	П4	П5
Содержание оксидов, масс. %					
CaO	44,3	37,4		44,1	
SiO <sub>2</sub>	29,5	41,2		37,1	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2	11,9		9,66	
MgO	4,04	3,11		6,17	
K <sub>2</sub> O	4,15	3,35		0,529	
TiO <sub>2</sub>	2,50	1,42		0,708	

Окончание табл. 10.1

Показатель	Маркировка образца				
	П1	П2	П3	П4	П5
MnO	H.o.	H.o.		0,106	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,189	H.o.		0,130	
SrO	H.o.	H.o.		0,193	
Na <sub>2</sub> O	H.o.	H.o.		0,638	
SO <sub>3</sub>	H.o.	H.o.		0,129	
ZrO <sub>2</sub>	0,111	H.o.		H.o.	
Фракционный состав, мм	-8 + 3		-5 + 3	-3 + 1	-1 + 0
Объёмно-насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	153		126	213	295
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2090–3020				

*Примечание:* H.o. – не обнаружено.

В состав исследуемых образцов входят преимущественно следующие компоненты: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причём содержание оксидов кальция и кремния составляет 73–81 масс. % от содержания других оксидов, входящих в состав образцов пеносиликата. Эти компоненты являются основными и определяют химические особенности поверхности материала. Содержание оксидов других элементов в образцах незначительно. Материал представляет собой лёгкие, сыпучие, непрочные, высокопористые гранулы различных размеров. Внешний вид пеносиликата представлен на рис. 10.1.



Рис. 10.1. Гранулированный пеносиликат: а – внешний вид пеносиликата; б – макросъёмка образца П1 объективом МС ГЕЛИОС-40-2-Н 1,5/85 с удлинительными кольцами кратностью х5

На рисунке 10.2 представлена микроструктура образца пеносиликата, полученная на электронном микроскопе Hitachi TM 3000 (Япония), из которой видно, что поры имеют размер от 50 до 300 мкм; межпоровая перегородка в среднем составляет 30 мкм. Некоторые поры закрыты тонким слоем стекла, разрушение которого, по всей вероятности, происходило вследствие резкого охлаждения расплава в режиме термоудара из-за недостаточной прочности матрицы вспененного расплава, что в конечном счёте влияет на соотношение открытых и закрытых пор, от которого зависят и сорбционные свойства вспененного материала [24].

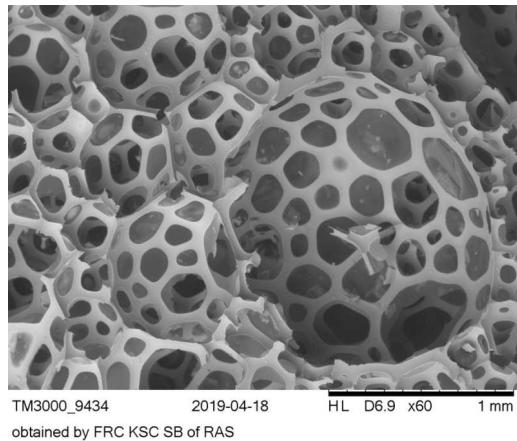


Рис. 10.2. Микроструктура образца пеносиликата

В Институте химии Дальневосточного отделения РАН ранее проводились исследования, разрабатывалась технология получения гидрофобных сорбентов для очистки водных объектов от органических загрязнений. Для реализации технологии авторами настоящей работы создавались и испытывались установки различных конструкций. Проведён ряд исследований по обработке алюмосиликатных материалов природного и искусственного происхождения в газовой фазе углеводородных соединений и получены эффективные гидрофобные сорбенты на основе вермикулита, перлита, керамзита. Для изучения и отработки методов термического и химического модифицирования поверхности гранулированного пеносиликата использовались аппаратурное оформление и экспериментальная установка, представленные в работе [25]. Разработанная авторами технология получения модифицированного пеносиликата предусматривает термообработку исходного материала с удалением влаги и модификацию в газовой фазе жидких или твёрдых углеводородных соединений [26].

Для подбора технологических режимов обработки пеносиликата был проведен ряд экспериментов при изменении температуры прокаливания от 200 до 450 °С, температуры нагрева для нанесения модифицирующего

покрытия от 360 до 550 °С, степени разрежения при вакуумировании от 60 до 98 кПа и расходе модифицирующего вещества от 0,5 до 2,0% от массы пеносиликата. В качестве модифицирующих веществ в экспериментах использовались мазут марки М-100 (ГОСТ 10585–2013) и высокоочищенный парафин нефтяной марки П-2 (ГОСТ 23683–2021). Оптимальные режимы обработки пеносиликата представлены на технологической схеме (рис. 10.3).

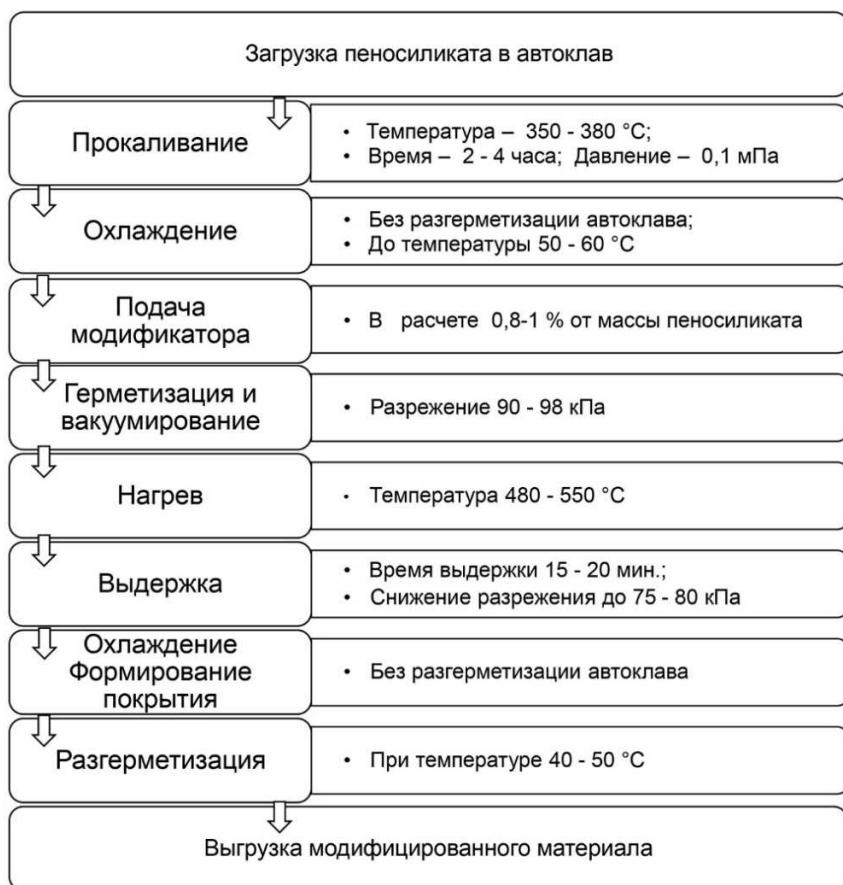


Рис. 10.3. Технологическая схема модификации поверхности пеносиликата

Характер изменения режимных параметров модификации (температуры и разрежения в установке) на технологических этапах «вакуумирование → нагрев → выдержка → охлаждение → формирование покрытия» представлен на рис. 10.4. Начало активного образования газовой фазы соответствует температурам 320–350 °С, при этом разрежение в установке снижается. Формирование и закрепление покрытия на поверхности материала происходят в процессе его охлаждения в условиях разрежения.

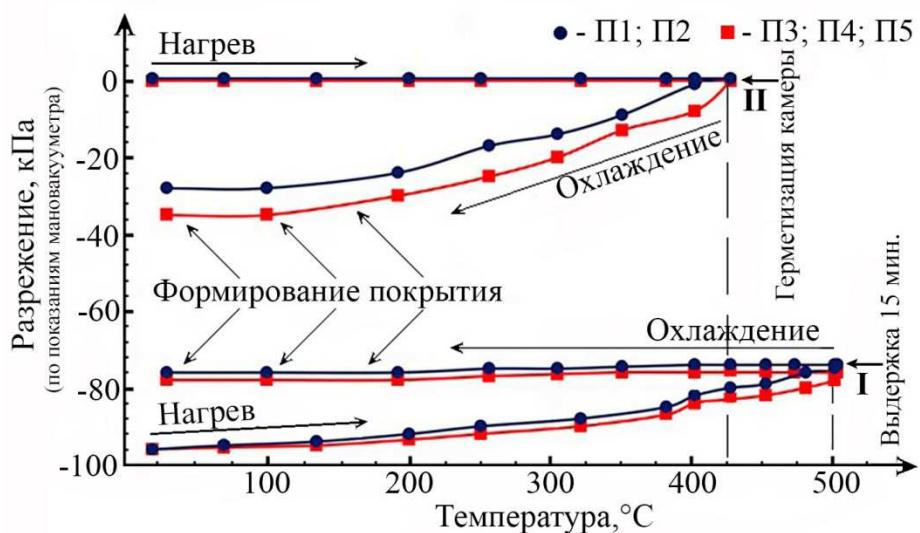


Рис. 10.4. Режимы модификации (I) и регенерации пеносиликата (II)

### Результаты и обсуждение

Согласно предложенной технологической схеме модифицирования поверхности пеносиликата, материал подвергается высокотемпературной обработке, которая может повлиять на исходную пористость. Известно, что одной из основных характеристик сорбционных материалов является их пористая структура, так как от размера и формы открытых пор зависит возможность проникновения в глубь материала молекул адсорбируемого вещества. Для оценки влияния температурной обработки пеносиликата на характер его пористости была проанализирована структура образцов после термообработки при температурах 350 и 550 °C. Выдержка материала при заданных температурах производилась в течение 1 ч.

Анализ микроструктуры указывает на то, что пеносиликат сохраняет развитую высокопористую структуру с открытыми и замкнутыми порами различной формы и размеров. Обработка при температурах 350 и 550 °C не изменяет характера пористости всех образцов материала. Для примера на рис. 10.5 представлены снимки образца П2, полученные при пятикратном увеличении на микроскопе LEXT-OLS3100 («Olympus», Япония), в режиме послойного сканирования и последующего объединения снимков слоёв в единое изображение. Для этого изготавливались срезы гранул пеносиликата, которые после термообработки закрепляли на фиксирующей подложке. Снимки получали при использовании дополнительного источника освещения снизу. Очевидно, что температурная обработка пеносиликата при модифицировании его поверхности не повлияет на его пористую структуру.

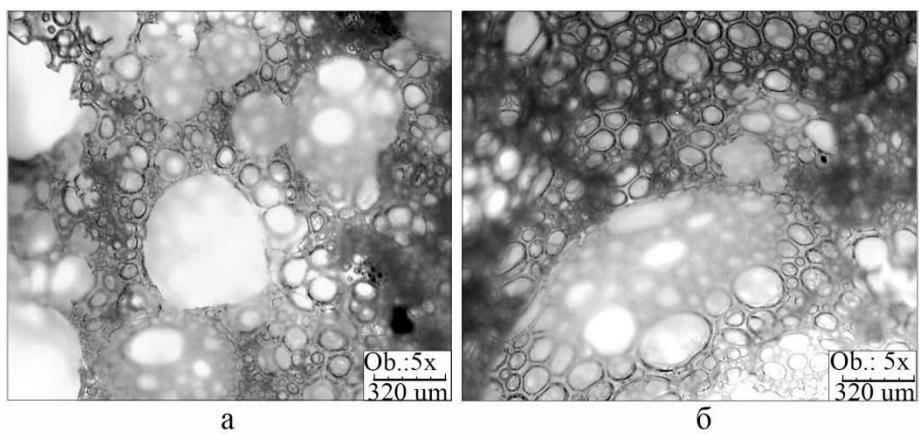


Рис. 10.5. Структура участков поверхности пеносиликата:  
а – исходный материал; б – обработка при температуре 550 °C

Для определения структурных особенностей пеносиликата был про- ведён рентгенофазовый анализ образцов на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Cu- $K\alpha$ -излучение) («Bruker Optik GmbH», Германия). Для рентгенофазового анализа после модифицирующей обработки в рабочей камере установки были отобраны по четыре образца П1 и П2 со следующей маркировкой: П1и, П2и – исходный пеносиликат; П1т, П2т – термообработанный при температуре температуре 350 °C при нормальном давлении; П1м, П2м – модифицированный мазутом при температуре 550 °C в условиях разрежения; П1п, П2п – модифицированный парафином при 550 °C в условиях разрежения. Аналогичная маркировка образцов используется во всех последующих испытаниях.

Результат показал, что пеносиликат сохраняет аморфное состояние без перехода в кристаллическую форму как для образцов П1, так и П2. На дифрактограммах (рис. 10.6) показано, что различий в структуре материала после обработки не наблюдается. Дифрактограмма аморфных образцов имеет характерный вид – это широкая линия (гало). Поскольку в аморфных твёрдых телах отсутствует периодичность в расположении атомов (ближний порядок в размещении атомов), возникают такие дифракционные картины. Образцы пеносиликата не дают отдельных рентгенофазовых (дифракционных) отражений (пиков), поэтому их можно отнести к рентгеноаморфным.

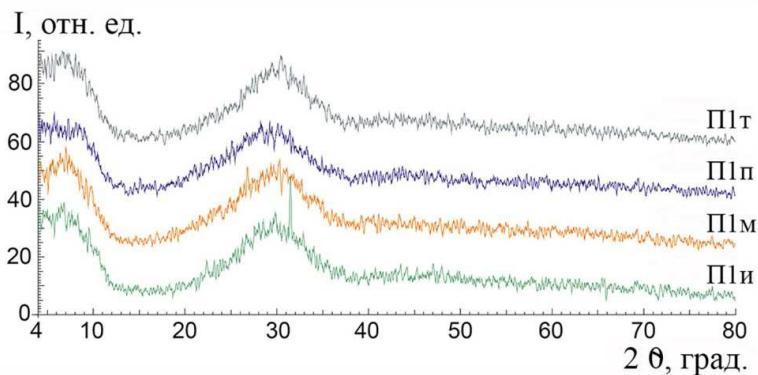


Рис. 10.6. Рентгеновская дифрактограмма образцов пеносиликата

Рентгеноаморфное состояние пеносиликата химически более активно вследствие большого запаса внутренней энергии и термодинамической нестабильности состояния. Так как аморфность структуры обуславливает высокую реакционную способность пеносиликата по сравнению с материалом в кристаллическом состоянии, были проведены исследования для уточнения температуры фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Для этого образцы пеносиликата П1 и П3 термообрабатывали при температурах 800–1140 °С с выдержкой в течение 1 ч и последующим охлаждением в камере установки. Результаты рентгеноструктурного анализа после обжига показали, что обработка при температурах ниже 1140 °С не меняет аморфную структуру материала. Образование фаз зафиксировано только для образцов, обработанных при температуре 1140 °С. На дифрактограмме (рис. 10.7) наблюдается одна кристаллографическая фаза – геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ , кристаллизованный в тетрагональной сингонии.

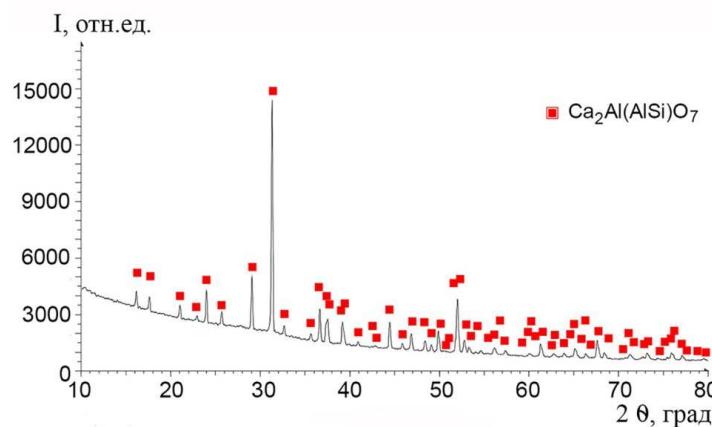


Рис. 10.7. Рентгеновская дифрактограмма образца П3 после термообработки при температуре 1100 °С

На дифрактограмме (рис. 10.8) наблюдаются две кристаллографические фазы – геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Наиболее интенсивными являются рефлексы  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ , а  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  значительно слабее. Результат показывает, что пеносиликат после обработки в опытно-промышленной установке при выбранных технологических режимах будет сохранять аморфное состояние. Полученные данные соответствуют исследованиям В.Ф. Павлова на других материалах [2].

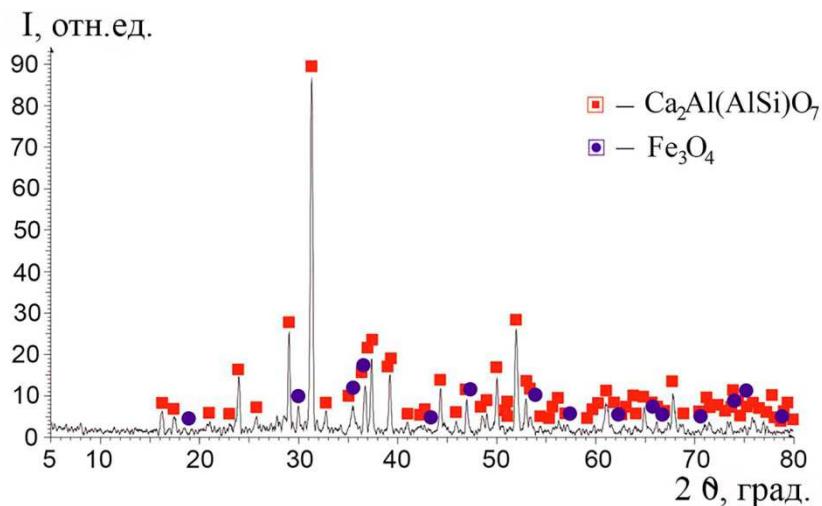


Рис. 10.8. Рентгеновская дифрактограмма пробы П1 после термообработки при температуре 1140 °C

Для получения олеофильного материала на основе пеносиликата проводили модифицирующую обработку образцов по технологическим режимам, указанным выше (см. рис. 10.3, 10.4). После обработки весь материал приобрёл равномерную гидрофобность по поверхности, что продемонстрировано на фотографиях с макросъёмкой. В качестве примера на рис. 10.9 приведены фотографии образцов пеносиликата П1. Результат, полученный для остальных обработанных образцов, был аналогичным. Необработанный материал (см. рис. 10.9а) полностью смачивался водой, которая, не удерживаясь на поверхности, проникала в поровое пространство гранул и между гранулами; на фотографии видны следы капли на слое пеносиликата. На рисунке 10.9б, в видны капли воды, удерживающиеся на олеофильной поверхности пеносиликата, рассыпанного слоем. На рисунке 10.9г представлена капля воды на единичной частице пеносиликата, модифицированного мазутом.

Качество гидрофобного покрытия на образцах модифицированного материала оценивали по краевому углу смачивания, величина которого определяет межмолекулярное взаимодействие частиц поверхности пеносиликата.

силиката с водой. Краевой угол смачивания на поверхности частиц крупностью 4–8 мм составил 142–145°.

Таким образом, проведённые эксперименты показали, что термообработка не изменяет пористой структуры пеносиликата, в процессе модификации сохраняется его аморфное состояние, материал приобретает гидрофобность.

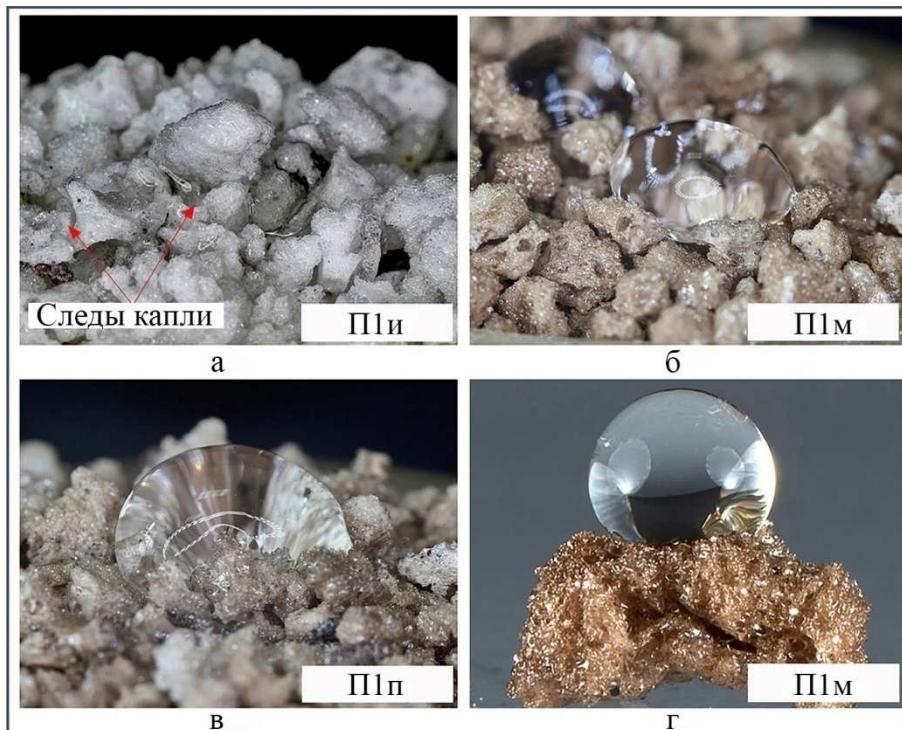


Рис. 10.9. Макросъёмка капли воды на образцах пеносиликата

В случае необходимости применения сорбента для сбора аварийных разливов нефти и нефтепродуктов целесообразно оценить плавучесть сорбционного материала.

Плавучесть пеносиликата различных фракций в воде оценивали на необработанных образцах П3, П4, П5 и образцах, модифицированных маслом с маркировкой П3м, П4м, П5м. При проведении испытаний руководствовались рекомендациями, представленными в литературных источниках [27]. Образцы сорбента массой 10 г помещали в контейнер, заполненный водой, и выдерживали в течение 48 ч в статическом положении. Осевшую фракцию через 3, 6, 24 и 48 ч извлекали, просушивали и взвешивали. Результаты определения процента осевшей фракции при испытаниях на плавучесть представлены на рис. 10.10.

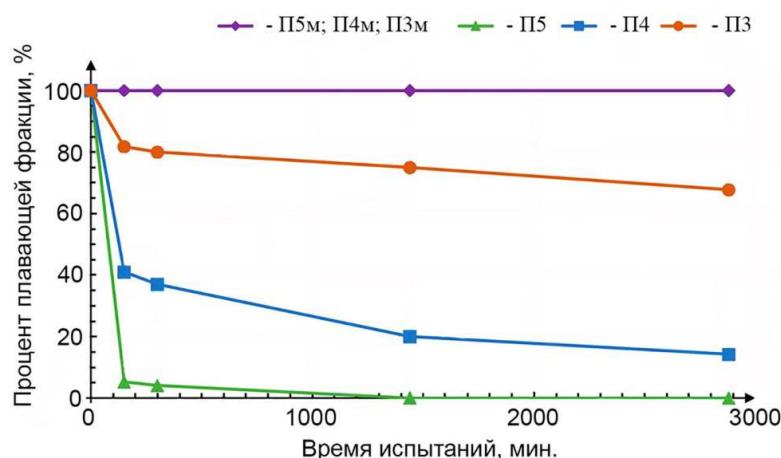


Рис. 10.10. Результаты испытаний на плавучесть в воде

Модифицированный пеносиликат всех фракций сохранял 100 % плавучесть в течение 48 ч испытаний. Для необработанного материала наилучшую плавучесть показал материал крупной фракции; через двое суток масса осевшей фракции составила 32 %. Мелкая фракция необработанного пеносиликата не обладает плавучестью, так как в первые 20 мин испытаний большая часть материала была насыщена водой и находилась на дне контейнера; через 120 мин испытаний 95 % материала, помещённого на поверхность воды, опустилось на дно.

Для проверки стабильности гидрофобных свойств модифицированного пеносиликата были выполнены исследования степени водопоглощения.

Испытания проводили на образцах П1 и П2. Водопоглощение в статических условиях по отношению к дистиллиированной воде рассчитывали как отношение массы воды, содержащейся в образце, к массе сухого образца. Образцы материала погружали в воду и через установленные промежутки времени извлекали для измерений. Результаты показали, что через 15 мин испытаний водопоглощение необработанных образцов в два раза выше, чем у модифицированных. С увеличением времени контакта необработанного пеносиликата с водой происходит повышение степени поглощения (рис. 10.11). На графиках можно наблюдать незначительное кратковременное снижение водопоглощения в процессе испытаний, характерное для всех образцов, и затем снова подъём. Например, после 3 ч испытаний такое характерное снижение наблюдается для немодифицированных образцов П1и, П2и.

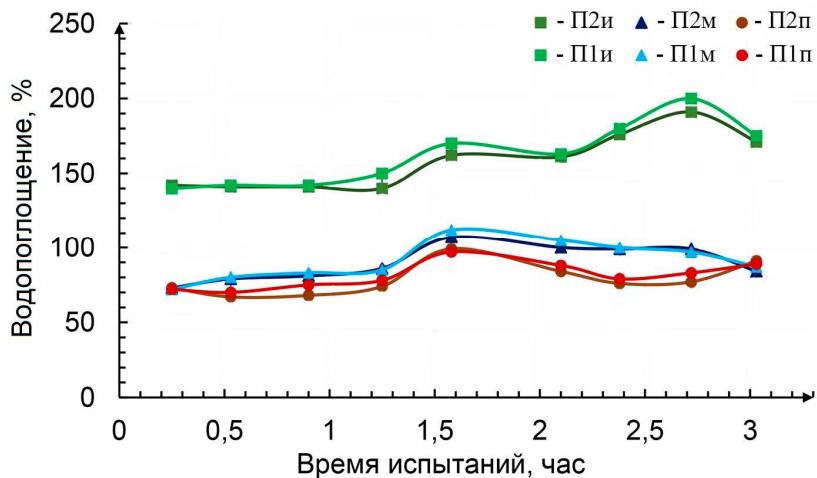


Рис. 10.11. Водопоглощение образцов пеносиликата

Это можно объяснить изменением удерживающей способности материала. В начале испытаний вода активно проникает в открытые поры и капилляры частиц пеносиликата, удерживается там, и водопоглощение увеличивается. Далее вода, заполняя поры, создаёт в них давление, которое выше, чем давление воздуха в закрытых или недоступных порах. Под действием давления воды межпоровые перегородки и капилляры частично разрушаются, поры и капилляры укрупняются, что приводит к уменьшению сил капиллярного действия в них. Вследствие этого уменьшается удерживающая способность материала. Поэтому при очередном извлечении образца для взвешивания образец теряет больше воды, чем поглотил за промежуток времени между измерениями, т.е. условно можно выделить две чередующиеся стадии процесса водопоглощения: стадию заполнения пор и стадию частичного их разрушения. Этим объясняется временное незначительное снижение массы образцов и падение водопоглощения на графиках. В дальнейшем вода, продвигаясь по открывшимся капиллярам, начинает заполнять внутренние ранее недоступные мелкие поры и тонкие капилляры; силы капиллярного действия удерживают воду во внутреннем поровом пространстве, увеличивается удерживающая способность и, соответственно, водопоглощение. При длительных испытаниях частицы пеносиликата насыщаются водой, влагосодержание продолжает увеличиваться.

Результаты длительных испытаний при контакте с водой (рис. 10.12) показали, что водопоглощение необработанного пеносиликата достигает максимальной величины 212 % после 94 ч выдержки. Водопоглощение образцов, модифицированных мазутом, повысилось незначительно, а образцов, модифицированных парафином, не изменилось: после 3 ч испытаний водопоглощение образцов практически отсутствовало.

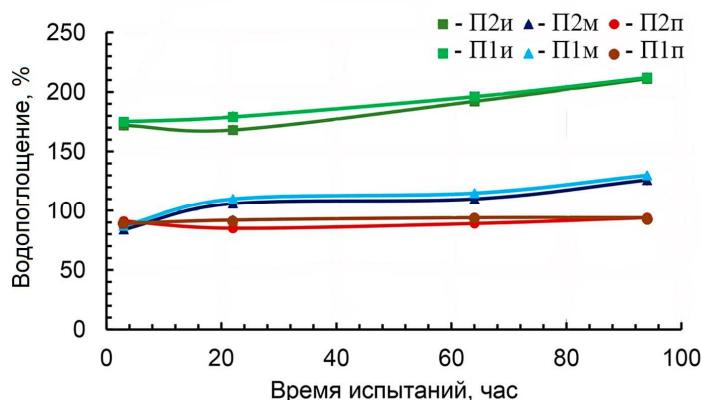


Рис. 10.12. Водопоглощение образцов пеносиликата в результате длительных испытаний

При разработке сорбционных олеофильных материалов на основе пеносиликата главным критерием, который следует учитывать, является их нефтепоглощающая способность. Известные методы для определения нефтеёмкости сорбентов разнообразны, что связано со множеством видов сорбционных материалов: природные, искусственные, волокнистые, гранулированные, пористые, углеродные и др. Однако в большинстве случаев в практических исследованиях используется весовая методика с фиксированием массы образца или с непрерывной индикацией массы. Универсального способа, который можно применить для испытания сыпучего мелкодисперсного гранулированного пеносиликата, не существует. В связи с этим для определения нефтепоглощающей способности образцов пеносиликата был разработан наиболее подходящий для этого материала метод испытания. При разработке методики максимально руководствовались рекомендациями, указанными в стандарте ASTM F726-17.

Для проведения испытаний были подготовлены шесть серий образцов пеносиликата: П1и, П2и, П1м, П2м, П1п, П2п. Каждая серия содержала 12 навесок для кратковременных испытаний и 10 для длительных испытаний; все одинаковой массы (5 г). Для получения достоверных результатов эксперимент повторяли пятикратно. Навески помещались в одинаковые пластиковые пробирки с коническим дном и отверстиями снизу. В качестве модельного нефтепродукта было выбрано дизельное топливо с диапазоном плотности 0,820–0,870 г/см<sup>3</sup>. Так как адсорбция нефтепродукта поверхностью материала в большой степени зависит от времени контакта и температуры, испытания на нефтеёмкость проводили при температуре (21±3) °С в течение 74 ч, через контрольные промежутки времени замеряя нефтепоглощение образцов. Все образцы пеносиликата вместе с пробирками погружали в дизельное топливо; через контрольный промежуток времени вынимали по одному образцу (П1и, П2и, П1м, П2м, П1п, П2п) из каждой серии, давали стечь избытку нефтепродукта и взвеши-

вали. Нефтеёмкость, г/г, определяли как отношение массы адсорбированного дизельного топлива к массе первоначальной пробы пеносиликаа, взятой до испытаний. Лабораторные результаты позволили провести сравнительную оценку эффективности исходного и модифицированного материалов.

Нужно отметить, для того чтобы максимально приблизиться к реальным условиям эксплуатации сорбционных материалов, где присутствует контакт сорбента с водной средой, в экспериментах использовали водонасыщенные образцы пеносиликата. Это факт необходимо учитывать при анализе результатов испытаний.

Результаты испытаний в течение первых пяти часов показывают, что нефтепоглощение модифицированных образцов выше, максимальное поглощение нефтепродукта образцами пеносиликата П1м и П2м происходит через 1,5 ч от начала испытаний (рис. 10.13). Снижение нефтепоглощения во временном интервале 1,2–2 ч характерно для всех образцов. Для необработанных образцов наблюдается повторное снижение нефтепоглощения после 3 ч испытаний. Это, вероятно, связано с удерживающей способностью материала по отношению к нефтепродуктам. При контакте пеносиликата с дизельным топливом первоначально происходит быстрая адсорбция нефтепродукта, увеличение массы образца и рост нефтеёмкости. Как и в случае испытания на водопоглощение, снижение массы образцов и кратковременное падение нефтеёмкости можно объяснить укрупнением пор и капилляров за счёт частичного разрушения межпоровых перегородок и снижением сил капиллярного действия в них. Поэтому при извлечении образца из дизельного топлива для проведения измерений часть нефтепродукта высвобождается, причём масса высвобождающегося нефтепродукта превышает массу адсорбированного. Особенно это характерно для олеофильных образцов, так как нефтепродукт, адсорбируясь на поверхности, вытесняет воду из водонасыщенного образца. На графиках видно, что кратковременное снижение нефтеёмкости для олеофильных образцов более резкое, чем для необработанного пеносиликата.

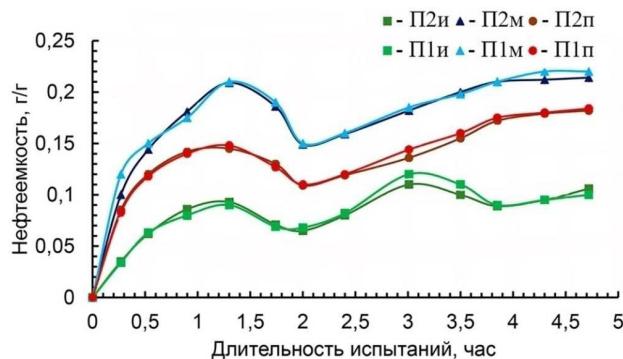


Рис. 10.13. Нефтеёмкость водонасыщенных образцов пеносиликата

В дальнейшем за счёт внутренней диффузии нефтепродукт проникает в глубь структуры частиц пеносиликата в доступные по размерам поры, освобождая внешнюю поверхность частиц. После 2 ч испытаний наблюдается подъём кривой нефтепоглощения. Очевидно, нефтепродукт вновь активнее сорбируется на освободившейся внешней поверхности материала.

Продолжительные испытания водонасыщенных образцов пеносиликата на адсорбцию нефтепродуктов были проведены в течение 74 ч (рис. 10.14).

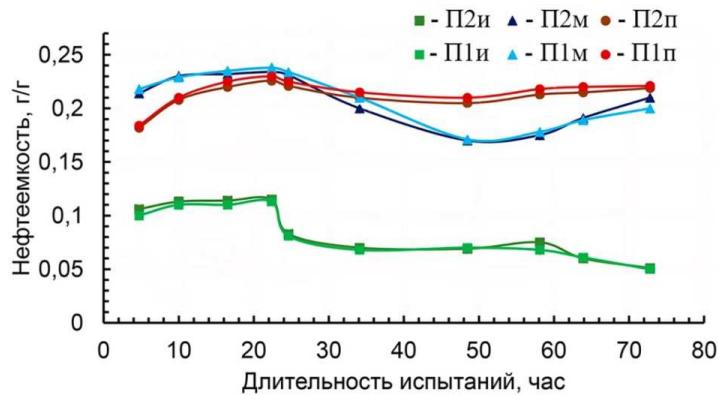


Рис. 10.14. Нефтеёмкость водонасыщенных образцов в результате длительных испытаний

Результаты показали незначительное падение нефтеёмкости после 22–24 ч испытаний для модифицированных образцов, что также связано с удерживающей способностью материала. После 74 ч нефтеёмкость составила 0,22–0,23 г/г. Для необработанного пеносиликата нефтеёмкость резко упала после 24 ч и в дальнейшем медленно снижалась до 0,05 г/г. Таким образом, в результате модификации поверхности пеносиликата сорбционная ёмкость водонасыщенных образцов возрастает более чем в два раза.

Для определения нефтеёмкости по дизельному топливу для неводонасыщенных сухих образцов были проведены испытания образцов модифицированного пеносиликата П4 в течение 24 часов. Сорбционная ёмкость определялась гравиметрически по разнице масс исходного и насыщенного нефтепродуктом образца (табл. 10.2). Для сравнения в табл. 10.2 также представлены характеристики алюмосиликатных материалов, модифицированных в парогазовой фазе углеводородных соединений по технологии, разработанной в Институте химии ДВО РАН [25, 26].

Из таблицы 10.2 видно, что модифицированный пеносиликат по своим сорбционным характеристикам уступает модифицированному вспученному перлиту, но намного превосходит модифицированный керамзит,

который достаточно успешно используется для очистки сточных и льяльных вод, загрязнённых нефтепродуктами, в производственных условиях.

Таблица 10.2

**Сравнительная оценка модифицированного пеносиликата  
по отношению к другим сорбционным материалам**

Модифицированные алюмосиликаты	Краевой угол, град.	Сорбционная ёмкость по дизельному топливу, г/г
Пеносиликат: образец П3м	142	Не опр.
образец П4м	147	0,80–0,92
Вспученный аргиллит	97	0,49
Вспученный перлит	102	1,94
Вулканический туф	100	0,40
Цеолит	46	0,14
Керамзит	92	0,30

**Регенерация**

Помимо сорбционной ёмкости, олеофильности, гидрофобности, плавучести, химической и термической стойкости преимущества сорбентов определяются возможностью их регенерации с восстановлением исходных свойств и последующего многократного применения.

Авторами настоящей работы ранее была испытана технология регенерации олеофильного сорбента, полученного на основе вспученного перлита [28]. Метод регенерации отработанного сорбента заключается в его обжиге при температуре 500 °C в рабочей камере установки, предназначенной для первичного получения сорбента. Обжиг производится с целью удаления с поверхности сорбента адсорбированных нефтепродуктов. После обжига рабочую камеру установки с загруженным сорбентом герметизируют, вакуумируют, создавая разрежение 0,2–0,5 атм., и подают в неё подготовленный модификатор, который, испаряясь при высокой температуре, переходит в газообразное состояние. При этом в камере создаётся избыточное давление. Под воздействием давления модификатор проникает в открытые поры гранул перлита и формирует на их стенках сплошную органическую плёнку за счёт процессов химической и физической адсорбции образовавшихся при испарении модификатора газообразных углеводородных соединений. Процесс осуществляется при охлаждении рабочей камеры без её разгерметизации. Основные этапы технологии регенерации представлены на рис. 10.15а.

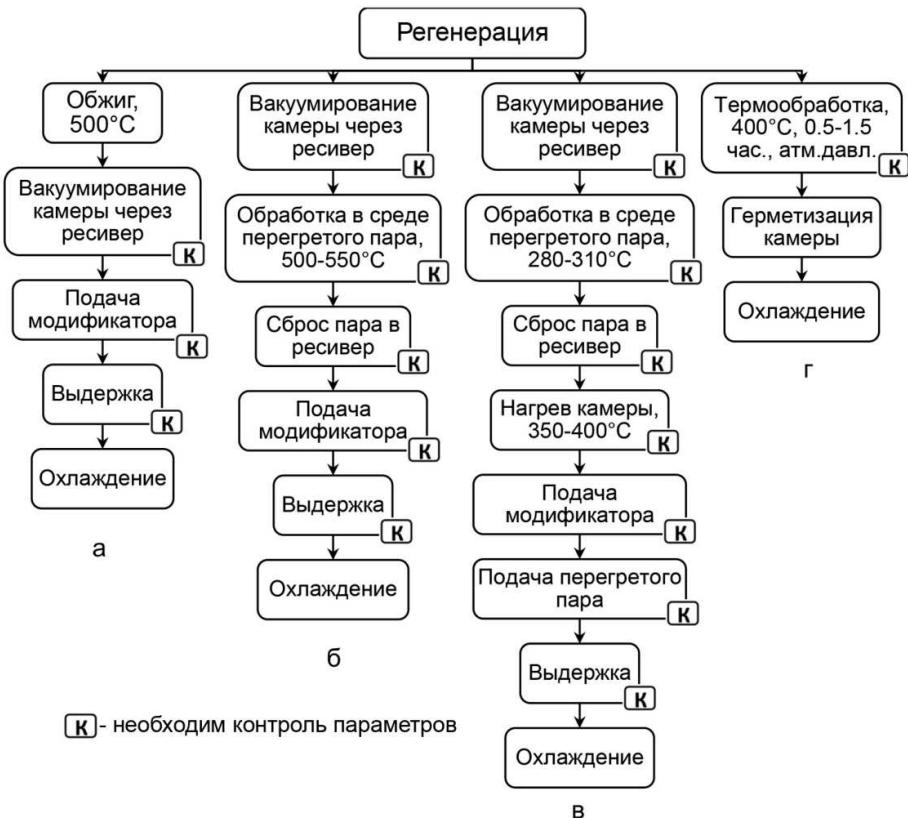


Рис. 10.15. Технологические схемы регенерации отработанных сорбентов нефтепродуктов

Регенерация сорбента по описанной технологической схеме требует длительного времени обработки, так как включает два этапа: обжиг сорбента для подготовки поверхности с открытыми порами к нанесению олеофильной пленки и повторную модификацию. Кроме того, создаваемое избыточное давление в рабочей камере требует соблюдения мер повышенной безопасности и контроля давления, что связано с необходимостью установки подрывного клапана и, соответственно, с усложнением аппаратурного оформления технологии.

В работе [29] для восстановления свойств отработанных пористых алюмосиликатных сорбентов регенерация осуществляется с помощью установки, используемой для получения сорбентов. По предложенной авторами схеме технологические операции проводятся в той же последовательности, что и при изначальном получении сорбента (рис. 10.15б). Отработанный сорбент загружают в рабочую камеру установки, камеру вакуумируют до остаточного давления 10–60 кПа. Обрабатывают сорбент в среде перегретого пара, который образуется в кювете-испарителе, размещенной в рабочей камере. Для этого температуру повышают до 500–

550 °C и контролируют давление в камере. В случае увеличения давления выше атмосферного сбрасывают пар. Выдержку при заданной температуре осуществляют в течение 2–3 ч. Затем окончательно сбрасывают пар из рабочей камеры в предварительно вакуумированный ресивер до остаточного давления 1–20 кПа и в рабочую камеру подают предварительно подготовленный модификатор в жидкой фазе, выдерживают в течение 5–20 мин и отключают нагрев, оставляя материал в загерметизированной камере до охлаждения. Регенерация сорбента, согласно представленному методу, требует существенных дополнительных энергозатрат, так как температура нагрева составляет 500–550 °C, его длительность – 2–3 ч.

Авторы работы [29] предлагают аналогичную технологическую схему регенерации сорбента с той лишь разницей, что обработку в среде перегретого пара осуществляют при температурах 280–310 °C (рис. 10.15в). Кроме того, на этапе охлаждения рабочей камеры с целью создания благоприятных условий для конденсации паров модифицирующего вещества в кювету-испаритель, расположенную в верхней части камеры, вносят воду. Это позволяет повысить давление в камере до 80–100 кПа и создать благоприятные условия для конденсации модифицирующего вещества. Но в данном случае нужно учитывать, что для получения оптимального результата целесообразно в качестве модифицирующего вещества использование тяжёлых дистиллятных нефтепродуктов.

Очевидно, что невысокая температура нагрева (280–310 °C) на первом этапе обработки не обеспечивает эффективного удаления адсорбированных нефтепродуктов, в особенности их тяжёлых фракций, из пор отработанного сорбента. Недостаточно тщательная подготовка алюмосиликатного материала к нанесению олеофильного покрытия приводит к снижению качества регенерированного сорбента.

Существенным недостатком технологических схем регенерации, представленных на рис. 10.15а, б, в, является необходимость использования дополнительного оборудования (объёмного ресивера, вакуумного насоса и др.). Для эффективного сброса пара объём ресивера должен пре- восходить рабочий объём камеры с регенерируемым сорбентом; для вакуумирования ресивера также необходим вакуумный насос. Кроме того, для контроля давления в камере на этапе обработки перегретым водяным паром и последующей обработки при подаче модификатора необходимо дополнительное аппаратурное оформление для соблюдения мер безопасности и приборы для контроля параметров процесса регенерации.

Помимо длительного времени обработки, недостатками всех описанных выше технологий являются дополнительный расход модифицирующего вещества для повторной модификации сорбента, необходимость средств для его подготовки и подачи в рабочую камеру.

Для проведения экспериментов по регенерации использовались образцы отработанного сорбента на основе пеносиликата, содержащего дизельное топливо, поглощённое в процессе очистки загрязнённой воды. Для восстановления сорбционных свойств образцы подвергались регенерации методом термической высокотемпературной обработки и дальнейшей активации материала в газовой фазе углеводородных соединений при разрежении. Регенерация осуществлялась в условиях, приближенных к условиям получения модифицированного пеносиликата. Для изучения и отработки режимов регенерации была использована установка<sup>1</sup>, принципиальная схема которой представлена на рис. 10.16.

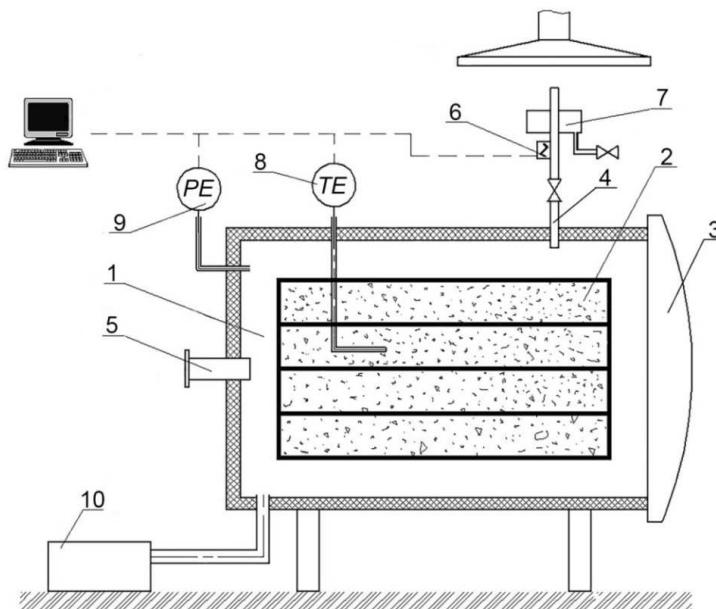


Рис. 10.16. Схема установки для регенерации сорбентов: 1 – камера термообработки (рабочая камера); 2 – подлежащий регенерации отработанный сорбент; 3 – дверца камеры с уплотнителем; 4 – технологический патрубок для сброса газифицированных углеводородов; 5 – патрубок-конденсатор; 6 – датчик-дымоуловитель; 7 – конденсатор для сбора газифицированных углеводородов; 8 – датчик температуры; 9 – датчик давления; 10 – ёмкость для сбора конденсата

Отработанный пеносиликатный сорбент загружали на поддоны и помещали в рабочую камеру установки для проведения термообработки (обжига). Для отработки рациональных режимов регенерации были про-

<sup>1</sup> Разработку, изготовление и эксплуатацию блока измерительной аппаратуры выполнил ведущий инженер-технолог инженерно-технологического центра Института химии ДВО РАН А.А. Кисель.

ведены эксперименты в диапазоне изменения температуры от 300 до 550 °С. Время выдержки составляло 0,5–1,0 ч; в большой степени зависело от степени загрузки камеры. Результаты показали, что режим обработки при температуре 350–400 °С является оптимальным, так как при указанной температуре обеспечивается полное удаление из пор материала адсорбированных нефтепродуктов, в том числе их тяжёлых фракций.

При первичной модификации пеносиликата необходимо более длительное прокаливание при температурах 450–550 °С. Эта операция необходима для того, чтобы физико-механически и физико-химически связанная влага, содержащаяся в открытых порах и капиллярах, была полностью удалена и при испарении не препятствовала формированию сплошной олеофильной плёнки на поверхности.

При проведении регенерации сорбента нет необходимости проводить длительное прокаливание и использовать высокие температуры, как при первичной модификации, так как отработанный материал изначально уже олеофилен и не содержит химически и механически связанный влаги, а сохраняет только свободную влагу в открытых порах, которая легко удаляется в процессе термообработки в интервале температур 350–400 °С.

Нагрев регенерируемого пеносиликатного сорбента в ходе термообработки производится при атмосферном давлении без герметизации рабочей камеры. Для того чтобы не создавать избыточное давление в рабочей камере 1, технологический патрубок 4, расположенный в её верхней части, оставляют открытым. В процессе нагрева происходит десорбция нефтепродуктов с поверхности частиц отработанного сорбента. При этом газифицированные углеводороды частично отводятся через технологический патрубок 4 в конденсатор 7, предназначенный для их сбора, и там накапливаются для последующей утилизации. Частично происходит их конденсация на более холодных поверхностях камеры: в патрубке-конденсаторе 5, предусмотренном на задней стенке рабочей камеры, а также на внутренней поверхности охлаждаемой дверцы 3 рабочей камеры. Нужно отметить, что сконденсированные углеводороды могут в дальнейшем использоваться в качестве модифицирующих веществ при получении сорбентов.

Окончание процесса активной десорбции фиксируют при помощи датчика-дымоуловителя 6. После этого осуществляют герметизацию камеры, перекрывают технологический патрубок 4 для отвода газов и отключают нагрев. Материал выдерживают в герметично закрытой рабочей камере, снижая её температуру до 25–30 °С.

Охлаждение камеры производят за счёт подключения к магистрали водяного охлаждения. Вследствие снижения температуры в рабочей камере происходит активная конденсация оставшихся газифицированных паров в конденсаторе 5 и на дверце 3 камеры. При одновременном охла-

ждении и конденсации в герметично закрытой камере образуется разрежение. Процесс снижения температуры в рабочем пространстве камеры является достаточно медленным: 20–25 °C в час. Температура газообразования в значительной мере зависит от давления, поэтому вследствие падения давления снижается температура образования газовой фазы углеводородов, конденсирующихся в рабочей камере. Снижение температуры газообразования углеводородов вызывает их последующее частичное испарение, незначительно снижая разрежение в камере, т.е. в объёме камеры устанавливается равновесие, характеризующееся зависимостью температуры испарения углеводородов от давления. Вследствие этого камера наполняется рабочим газом, который контактирует с активной поверхностью прокаленного материала. Рабочий газ представляет собой смесь углеводородов, образующихся при термическом разложении углеводородных цепочек модификатора. В качестве модифицирующего вещества при первичном получении сорбента использовали мазут марки М-100. К рабочему газу дополнительно добавляются газифицированные углеводороды, образующиеся при термическом разложении нефтепродукта, поглощённого поверхностью пеносиликата в процессе очистки. В случае данного эксперимента это дизельное топливо.

При условии соблюдения описанной выше последовательности операций при регенерации сорбента в камере установки формируется атмосфера непредельных углеводородных соединений, которые, будучи в газообразном состоянии, при дальнейшем охлаждении проникают в открытые поры и капилляры сорбента и образуют на стенках пор сплошное органическое покрытие (олеофильную плёнку). Покрытие постепенно достраивается в процессе охлаждения камеры без разгерметизации. По окончании процесса охлаждения при температуре в камере 25–30 °C разрежение по показаниям мановакууметра составляет 30–35 кПа (см. рис. 10.4 (II)).

Таким образом, регенерировать сорбент по разработанной технологической схеме (см. рис. 10.15г) можно просто и эффективно, так как не требуется отдельный этап обжига отработанного сорбента для десорбции адсорбированных нефтепродуктов, нет необходимости в дополнительном расходе модификатора и, следовательно, не нужна его предварительная подготовка. Кроме того, регенерация осуществляется без создания избыточного давления или разрежения в рабочей камере, поэтому не нужен вакуумный насос для создания разрежения, а также не требуется оборудование для контроля давления на всех этапах обработки.

Свойства регенерированного пеносиликатного сорбента оценивали по значениям краевого угла смачивания и сорбционной ёмкости по отношению к нефтепродуктам. Результаты показали, что основные свойства однократно регенерированного пеносиликата не уступают первично модифицированным образцам. Краевой угол после второй и третьей регенерации

ции для образцов П3, П4 практически не изменился и составил 142–147° для различных образцов. Однократно регенерированные сорбенты были испытаны на нефтепоглощающую способность в течение 150 ч. Результаты показали, что нефтеёмкость сохранила высокие показатели и составила 0,8–0,9 г/г для образцов средней фракции П4.

### **Заключение**

Проведённые эксперименты показали, что пеносиликат, полученный как продукт переработки отходов, подвергается термохимическому модифицированию в разработанной опытно-промышленной установке; оптимальные режимы модификации установлены экспериментально.

Результаты исследования структурных особенностей пеносиликата указывают на развитую пористую структуру с открытыми и закрытыми порами различных размеров. Обработка пеносиликата в процессе модификации до температуры 550 °С не влияет на его пористость. После модификации пеносиликат сохраняет аморфное состояние, что свидетельствует о его высокой активности как сорбционного материала. Переход в кристаллическую форму для образцов пеносиликата исследуемого состава происходит при нагреве выше температуры модифицирующей обработки.

После термохимического модификации по разработанной технологии в парогазовой среде углеводородов пеносиликат приобретает гидрофобные и олеофильные свойства. Краевой угол смачивания на поверхности частицы составляет 142–147° (для различных образцов).

Сравнительный анализ водопоглощения исследованных образцов материала показал, что водопоглощение модифицированного пеносиликата более чем в два раза ниже водопоглощения необработанных образцов. Определение нефтеёмкостных характеристик свидетельствует о хорошей сорбционной ёмкости по отношению к нефтепродуктам, сопоставимой с другими алюмосиликатными сорбентами.

Проведённые эксперименты подтвердили преимущества разработанной технологии регенерации. Предлагаемая технологическая схема позволяет осуществить регенерацию быстро и экономически целесообразно, так как значительно упрощается аппаратурное оформление процесса, отсутствуют затраты на дополнительный расход модификатора, энергозатраты на обработку при избыточном давлении или вакуумирование. При температурах 350–425 °С достигается высокая степень очистки от углеводородов и восстанавливается сорбционная ёмкость пеносиликата. При этом данная технология безопасна и обеспечивает высокое качество регенерации.

Таким образом, гранулированный пеносиликат, полученный в результате переработки техногенных отходов, с учётом его физико-механи-

ческих и теплофизических свойств, структурных особенностей может рассматриваться как перспективное экологически безопасное сырье при получении новых олеофильных композиционных сорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод.

*Финансовая поддержка.* Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, проект № FWFN (0205)-2025-0002 (тема 2, раздел 4).

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Патент 2524585 Российская Федерация, МПК C04B 38/00, C04B 5/06. Способ получения пеносиликата: № 2012122817/03; заявл. 01.06.2012; опубл. 20.12.2013, Бюл. № 35 / Иванов В.В., Павлов В.Ф.
2. Павлов, В.Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья / В.Ф. Павлов. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 196 с.
3. Летучая зола – сырьевая база для новых теплоизоляционных материалов / А.В. Прошкин, В.Ф. Павлов, О.Г. Егорова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305, вып. 2. – С. 211–220.
4. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Рытченкова, О.С. Красникова [и др.] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2010. – № 2. – С. 59–62.
5. Соктоева, И.Ю. Перспективы использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве строительных теплоизоляционных материалов / И.Ю. Соктеева // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2018. – Вып 4. – С. 36–39.
6. Мелконян, Р.Г. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики / Р.Г. Мелконян, Д.В. Макаров, О.В. Суворова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016. – 224 с.
7. Патент 2203252 Российская Федерация, МПК C04B 38/00, C04B 5/06, C03C 10/06. Способ получения пенокерамики из металлургических шлаков: № 2001124139/03; заявл. 29.08.2001; опубл. 27.04.2003, Бюл. № 12 / Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф.
8. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства / В.Ф. Шабанов, В.Ф. Павлов, Н.И. Павленко // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 40–42.
9. Поглощение фтористого водорода зольным пеностеклом / Э.А. Петраковская, О.П. Кухлевский, В.Ф. Павлов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 409–414.
10. Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран / Н.П. Фадеева, М.В. Павлов, И.А. Харченко [и др.] // Мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 3. – С. 192–199. – DOI: 10.31857/S221811722203004X

11. Application of Sorbent materials in oil spill management: A review / R. Asadpour, N.B. Sapari, Z.Z. Tuan [et al.] // Caspian Journal of Applied Sciences Research. – 2013. – № 2. – P. 46–58.
12. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials / O.V. Rotar, D.V. Iskrizhitskaya, A.A. Iskrizhitsky [et al.] // Procedia Chemistry. – 2014. – № 10. – P. 145–150.
13. Карапетян, К.Г. Обзор неорганических сорбентов для ликвидации разливов нефти / К.Г. Карапетян, И.В. Дорош, А.Д. Коршунов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 4 (50). – С. 77–88.
14. Cortez, J.S.A. Micro- and nanoporous materials capable of absorbing solvents and oils reversibly: the state of the art / J.S.A. Cortez, B.I. Kharisov, T.E.S. Quezada // Petroleum Science. – 2017. – № 14. – P. 84–104. – DOI: 10.1007/s12182-016-0143-0
15. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters / A. Patalano, F. Villalobos, P. Pena [et al.] // MRS Energy & Sustainability. – 2019. – № 7. – P. 1–13.
16. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review / L. Bandura, A. Woszuk, D. Kołodyńska [et al.] // Minerals. – 2017. – № 7. – P. 37. – DOI: 10.3390/min7030037
17. Губкина, Т.Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т.Г. Губкина, А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2011. – Т. 14, № 4. – С. 767–773.
18. Фокина, Н.В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера / Н.В. Фокина // Вестник МГТУ. – 2019. – Т. 22, № 1. – С. 101–108.
19. Патент 2206393 Российской Федерации, МПК B01J 20/16, B01J 20/26, B01J 20/30. Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей: № 2001123786/12; заявл. 27.08.2001; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17 / Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б. [и др.].
20. Park, S.-J. Vapor adsorption of volatile organic compounds using organically modified clay / S.-J. Park, Y.-B. Kim, S.-D. Yeo // Separation science and technology. – 2008. – Vol. 43. – P. 1174–1190.
21. Варданян, М.А. Гидрофобизация вспученного перлита синтетическими полимерными материалами и изучение его сорбционных свойств / М.А. Варданян // Вода и экология. – 2017. – № 2. – С. 50–59.
22. Gürsoya, M. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization / M. Gürsoya, M. Karaman // Chemical Engineering Journal. – 2016. – Vol. 284. – P. 343–350. – DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.007
23. Месяц, С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе / С.П. Месяц, С.П. Остапенко // Вестник МГТУ. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 747–750.
24. Pyrometallurgical processing of the hydromica schist with producing foam materials / V.F. Pavlov, A.A. Yudakov, O.V. Shabanova [et al.] // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. – 2019. – Vol. 6, № 3. – P. 337–343.
25. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions / O.N. Tsybulskaya,

T.V. Ksenik, A.A. Yudakov [et al.] // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. – 2019. – Vol. 6, № 4. – P. 535–545.

26. Патент 2681017 Российская Федерация, МПК B01J 20/32, C04B 20/10, C04B 41/45. Способ получения гидрофобных материалов: № 2018108747; заявл. 12.03.2018; опубл. 01.03.2019, Бюл. № 7 / Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. [и др.].

27. Техника и технологии локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов: справочник. – Санкт-Петербург: Профессионал, 2008. – 820 с.

28. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis / A.A. Yudakov, T.V. Ksenik, O.N. Tsybulskaya [et al.] // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. – 2020. – Vol. 8, No. 1. – P. 103–113.

29. Патент 2708309 Российская Федерация, МПК B 01 J 20/30, B 01 J 20/32. Способ получения гидрофобного нефтесорбента и устройство для его осуществления: № 2019108815; заявл. 26.03.2019; опубл. 05.12.2019, Бюл. № 34 / Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлёв И.Ю. [и др.].

# **Глава 11. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

---

---

**О.А. Агеев, И.В. Гиренко**

*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН*

**А.А. Показаньев**

*ООО «Производственно-коммерческая компания “СМИТ”»  
Благовещенск, Россия*

**Аннотация.** Представлены результаты исследований ИГиП ДВО РАН, касающихся разработки инновационной технологии комплексной переработки золошлаковых отходов. Показана возможность использования оксидов, полученных из топочных шлаков по фторидно-аммониевой технологии, в качестве сырья для производства конкурентной продукции многоцелевого назначения, в том числе для производства порошковых красок и лакокрасочных материалов для создания защитных покрытий строительных конструкций, металлических и керамических изделий.

**Ключевые слова:** продукты сжигания углей, комплексная переработка, порошковые краски, электростатическое напыление, фторидно-аммониевая технология.

Продукты сгорания углей (ПСУ) тепловых электростанций представляют собой ценное сырье, которое можно эффективно использовать в дорожном строительстве, производстве строительных материалов, удобрений для сельского хозяйства и в других сферах деятельности. В процессе сгорания угля происходят сложные химические и фазовые превращения его минеральной части. Большая часть органоминеральных компонентов разрушается с образованием главных элементов золы углей – кислородо содержащих соединений, преимущественно оксидов:

**Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$**  (кремнезём). Применяется как сырье для производства стекла, наполнитель бумаги, матирующая добавка в лаки и краски, а также как защитное покрытие и изолирующий слой. Отличается от других минеральных наполнителей твердостью, абразивной и химиче-

ской стойкостью, антикоррозийностью и низким коэффициентом термического расширения.

**Диоксид титана**  $TiO_2$  (анатаз, рутил, брукит) – краска для дорожной разметки и придания белизны. Давно известен как отличный белый пигмент. Широко используется, поскольку эффективно рассеивает свет, придавая тем самым продукту, в котором содержится, белизну, яркость и непрозрачность. Применяется в производстве лакокрасочных материалов, в частности титановых белил, вследствие очень высокой белизны.

**Оксид алюминия**  $Al_2O_3$  (корунд) – кристалл, устойчивый к различным химическим соединениям и кислотам. Используется в качестве наполнителя красок, для изготовления антикоррозийных и теплоизоляционных покрытий. Устойчив к износу и нагреву. Может выдерживать воздействие водных растворов щелочей.

**Оксид железа**  $Fe_2O_3$  (гематит). Используется для получения пигментированных лакокрасочных материалов на основе любых пленкообразователей. В лакокрасочной промышленности пигменты применяются при изготовлении эмалей, красок, грунтовок, шпатлевок и некоторых других пигментированных материалов. Пигмент обладает способностью передавать свой окрас другим телам или веществам.

**Оксид марганца**  $MnO$  (пиролюзид). Цвет зеленый, темно-коричневый. Применяется для изготовления эмалей, красок, олиф (как катализатор процесса, пигмент, добавка для более быстрого высыхания), для окрашивания тротуарной плитки и силикатного кирпича.

**Окись кальция**  $CaO$  (негашёная известь). Применяется в химической и строительной промышленности для производства различных веществ: гипса, огнеупорных материалов, высокоглиноземного цемента, силикатного кирпича. Взаимодействует с водой, образуя гашёную известь.

**Оксид магния**  $MgO$  (периклаз). Цвет эталонный белый; это обусловлено его абсолютной отражательной способностью. Применяется в качестве защитного покрытия для плазменных дисплеев, используется в производстве теплоизоляционных материалов.

**Оксид натрия**  $Na_2O$ . Взаимодействует с водой, образуя щелочь. Применяется в основном в качестве реагента для различных синтезов.

**Оксид калия**  $K_2O$ . Наиболее часто применяется в сельском хозяйстве и промышленности для производства минеральных удобрений; в строительстве – для производства некоторых видов цементов. Бурно реагирует с водой, образуя гидроксид калия.

**Оксид фосфора**  $P_2O_5$ . Взаимодействует с водой, образуя при этом различные кислоты. Используется как осушитель газов и жидкостей.

Основным препятствием на пути широкого использования золошлаковых отходов является наличие в них значительного количества недожога (продуктов коксования углерода) и повсеместно применяемая технология

удаления шлака и золы. Как правило, в процессе шлакозолоудаления почный шлак с недожогом измельчается, смешивается с золой и водой и в виде пульпы транспортируется в золоотвал. Неоднородность химического состава золы, шлака и недожога при смешивании в водной среде в процессе гидротранспортировки и хранения на золоотвале ухудшает их свойства. В результате совокупности физико-химических процессов, сходных с диагенезом и литификацией, вместо ценного сырья повсеместно получаются золошлаковые отходы с повышенной влажностью, разным химическим и гранулометрическим составом, непригодные в таком виде к использованию и загрязняющие окружающую среду. Для переработки данных отходов необходимо выполнить дорогостоящие подготовительные работы, включающие: механическое транспортирование отходов из отвалов, разделение разжиженной золошлаковой смеси по фракциям с требуемой для последующей утилизации крупностью золошлаковых частиц, подачу обезвоженной массы каждой фракции на соответствующую переработку. Полученные фракции золошлаковых отходов остаются отходами и не являются сырьем, требуя дальнейшей переработки по различным технологиям. Извлечение полезных компонентов технологически усложняется и экономически становится нерентабельным. Проведенные в АмурНЦ ДВО РАН эксперименты доказали, что фракционное разделение ПСУ еще на стадии сжигания угля значительно упрощает технологию их переработки и получения концентрата, пригодного для промышленного извлечения ценных компонентов.

#### **Технология получения разделенных продуктов сгорания углей**

Для раздельного получения ПСУ группой КИМС АмурНЦ ДВО РАН в 2017 г. был спроектирован, а производственно-коммерческой компанией «СМИТ» изготовлен экспериментально-технологический комплекс «Амур» (ЭТК «Амур»), позволяющий получать ПСУ в виде шлака, золы уноса и продуктов мокрой очистки дымовых газов [1]. В 2019 г. получен патент РФ на изобретение «Устройство для получения разделенных продуктов сгорания углей» № RU 2 699 642 C1 (авторы: А.П. Сорокин и О.А. Агеев). На базе этого изобретения выполнены экспериментальные исследования, показавшие процесс формирования и распределения петрогенных элементов и рудных микроэлементов в ПСУ. Изучены основные закономерности их концентрирования и распределения по размерным, плотностным и другим параметрам. Установлены наиболее перспективные для промышленного извлечения фракции: шлак – для получения оксида алюминия, диоксида кремния и оксида железа; зола уноса – для извлечения редкоземельных элементов и тугоплавких редких металлов; шлам – для извлечения тяжелых цветных металлов. Предложенная технология раздельного получения ПСУ при послойном сжигании угля в режиме кипящего слоя с дожигом летучих соединений углерода позволяет решить следующий

комплекс задач: упрощает технологию переработки ПСУ, повышает эффективность использования угля в качестве топлива и уменьшает вредные выбросы в атмосферу [2].

Для определения наиболее перспективной фракции ПСУ, содержащей максимальные концентрации оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , необходимых для изготовления промышленных покрытий, произвели экспериментальное сжигание 52 кг ерковецкого бурого угля на ЭТК «Амур» в режиме кипящего слоя с дожигом летучих соединений углерода. Получены: шлак топочный (Ш) – 5,00 кг, зола уноса (Зу) – 0,307 кг и продукты мокрой очистки дымовых газов: шлам (Шл) – 0,144 кг. Всего ПСУ – 5,451 кг. Зольность угля – 10,48 %.

Определение содержания оксидов, %, выполнено рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Lab Center XRF-1800 (Shimadzu, Япония) в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН (табл. 11.1).

*Таблица 11.1*

#### **Среднее содержание, %, и распределение, %, $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в ПСУ**

Оксиды	ПСУ						
	Шлак		Зола уноса		Шлам		Итого ПСУ
	%	%	%	%	%	%	%
$\text{SiO}_2$	45,05	96,97	26,02	2,12	14,65	0,91	100
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,08	96,40	11,69	3,01	4,95	0,59	100
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,61	80,44	37,61	12,02	52,28	7,54	100
Итого:	83,74	92,65	75,32	5,14	71,88	2,21	100

Согласно полученным данным, шлак является самым перспективным сырьём для извлечения оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (сумарное содержание оксидов – 92,65 %).

#### **Технология извлечения $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ из шлаков**

В ИГиП ДВО РАН разработана инновационная технология комплексной переработки золошлаковых отходов. В этой технологии применены способы фторидной металлургии, ликвации и электролиза, а в качестве фторирующего реагента использовался экологически безопасный гидро-дифторид аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). Процессы переработки ведутся по замкнутой технологической схеме с получением аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), красного железооксидного пигмента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и других товарных продуктов (рис. 11.1).



Рис. 11.1. Технологическая схема комплексной переработки природного и техногенного сырья

Величина удельной поверхности получаемых порошков аморфного кремнезема составляет от 92 до 508 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор – от 0,096 до 0,225 см<sup>3</sup>/г. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47 средний размер наночастиц составляет 17–89 нм. Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества примесей (менее 10<sup>-2</sup> масс. %). По техническим характеристикам он соответствует высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила. По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, получаемый глинозем содержит 99,8 масс. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и следующие примеси, масс. %: SiO<sub>2</sub> – 0,02; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,03; соответствует маркам ГО и Г1. Путем электролитического восстановления из него извлекался технический алюминий марок А5–А85 [3].

### Технология изготовления порошковых красок

Оксиды, полученные из топочных шлаков по фторидно-аммониевой технологии, могут служить сырьем для производства конкурентной продукции многоцелевого назначения, в том числе для производства порошковых красок и лакокрасочных материалов.

На основании заключенного в 2018 г. договора № 03-18 «О научно-техническом сотрудничестве между АмурНЦ ДВО РАН и ООО Производственно-коммерческой компании «СМИТ» была разработана техноло-

гия изготовления порошковых красок для создания защитных покрытий строительных конструкций, металлических и керамических изделий.

Основные компоненты порошковых красок:

- 1) носители (45–70%) – для связки компонентов (смолы + отвердители);
- 2) наполнители (30–50%) – для придания краскам определённых свойств;
- 3) пигменты (4–5 %) – для получения глубины определённого цвета;
- 4) добавки (0,5–10 %) – для получения определённой структуры поверхности.

В разработанной технологии в качестве связующих веществ применяются эпоксидные, полиэфирные или полиуретановые смолы; в качестве наполнителей использованы оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В качестве пигментов –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Краска изготавлялась путём сухого смещивания компонентов. Размер частиц – 10–300 мкм.

#### **Технология порошковой окраски электростатическим напылением**

Порошковая окраска – это современная промышленная технология, позволяющая получать качественное долговечное покрытие с отличными эксплуатационными и декоративными характеристиками. Для нанесения порошковых покрытий на керамические изделия разработан технологический регламент.

1. Керамическая поверхность изделия перед покраской очищается от пыли и грязи щетками без воды. Для улучшения адгезии поверхность обезжираивается.

2. По транспортной системе изделие перемещают в камеру прогрева, нагревают до 200 °C.

3. Изделие поступает в камеру напыления, где при помощи электростатических распылителей происходит нанесение порошковой краски. Частицам красящего продукта при помощи стороннего электрического поля передается заряд, противоположный заряду поверхности, пред назначенной для окраски. Заряженные частицы порошка вынуждены оседать на изделии, образуя пласт с толщиной 50–300 мкм.

4. Изделие перемещают в камеру полимеризации, где под воздействием температуры (190–210 °C) происходит полноценный процесс полимеризации в течение 10–20 мин.

5. После полимеризации изделие остывает в естественных условиях. Расплавленное связующее вещество с наполнителем заполняет все микронеровности напыляемого изделия, что дает хорошее сцепление с обрабатываемой поверхностью. На этапе отвердения краска получает все необходимые свойства: прочность, привлекательный внешний вид, защиту от коррозии и т.д.

Достоинства применения порошковой окраски электростатическим напылением:

- создание прочной и качественной поверхности;

- повышенная адгезия (сцепление частиц краски с окрашиваемой поверхностью);
- высокие антикоррозийные свойства;
- стойкость к растворам кислот, щелочей и органических растворителей;
- стойкость к воздействию агрессивных и атмосферных факторов;
- большое разнообразие декоративных свойств и цветовая гамма;
- безвредность для человека и природы.

Результаты работы по использованию ПСУ для изготовления промышленных покрытий демонстрировались на 2-й и 3-й Амурской инновационной выставке в 2018 и 2019 гг. На выставках были представлены образцы окрашенных керамических изделий (керамические кирпичи и строительные конструкции), отмеченные дипломами.

### **Заключение**

Россия занимает лидирующее место в мире по наличию сырья для производства железооксидных пигментов и сырья для производства порошковых красок. Самым перспективным с экономической точки зрения должно стать получение пигментов и наполнителей красок из ПСУ. Согласно литературным данным, при сжигании угля на электростанциях вместе с золой выбрасывается больше металлов, чем их добывается в природе.

Золошлаковые отходы ТЭЦ можно считать сырьем для производства конкурентной продукции многоцелевого назначения, в том числе для производства порошковых красок и лакокрасочных материалов. Это позволит решить важную экологическую задачу – утилизацию золошлаковых отходов и экономическую – импортозамещения.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Экспериментально-технологический комплекс «Амур» для получения разделенных продуктов сгорания углей / О.А. Агеев, А.П. Сорокин, В.Н. Борисов [и др.] // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. – Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. – С. 117–121.
2. Металлоносность бурых углей Райчихинского месторождения (Приамурье, Дальний Восток): Условия накопления, распределения, перспективы освоения (обзор) / А.П. Сорокин, О.А. Агеев, С.В. Дугин, А.А. Попов // Химия твердого топлива. – 2023. – № 1. – С. 13–31.
3. Сравнительные характеристики фторидно-аммониевой технологии по обогащению различных типов золошлакового сырья с извлечением рудных микрocomпонентов / В.С. Римкевич, А.П. Сорокин, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // ФТПРПИ. – 2022. – № 3. – С. – 126–135.

## **Глава 12. ПОВЫШЕНИЕ НЕПРОНИЦАЕМОСТИ ФИБРОБЕТОНОВ НА КОМПОЗИЦИОННОМ ВЯЖУЩЕМ**

---

**Р.С. Федюк**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**Аннотация.** Технологический прогресс неизбежно приводит к значительному воздействию аномальных техногенных и природных воздействий на человека, что доказывает актуальность разработки систем комплексной защиты, в том числе с использованием непроницаемых конструкционных материалов. Установлен характер влияния цементно-зольно-известнякового композиционного вяжущего, полученного совместным помолом с гиперпластификатором в варио-планетарной мельнице, на процесс структурообразования. Тонкомолотые активные минеральные добавки выступают центрами кристаллизации новообразований; частички золы способствуют связыванию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при твердении альта, интенсифицируя процесс гидратации клинкерных минералов; наличие зерен тонкомолотого известняка приводит к образованию гидрокарбоалюминатов кальция. При этом оптимизация структуры цементного камня способствует снижению усадочных деформаций, пористости и газоводонепроницаемости системы. Установлена возможность повышения непроницаемости бетона за счёт варьирования количества и вида добавок, тонкости помола компонентов композиционного вяжущего и условий твердения. Это позволяет создавать материалы для многослойных ограждающих конструкций с пределом прочности при сжатии свыше 100 МПа, с низкой проницаемостью в реальных условиях эксплуатации и использованием при этом до 60% промышленных отходов. Выявлена зависимость влияния состава новообразований, пористости цементного камня и фибробетона на проницаемость композита в наномасштабном уровне за счет использования композиционных вяжущих с полидисперсными минеральными добавками; на микроуровне за счет создания высокоплотной упаковки заполнителя и введения гиперпластификатора; на макроуровне за счет применения стальной и базальтовой фибры. Это позволило разработать широкую номенклатуру мелкозернистых фибробетонов с паропроницаемостью до  $0,021 \text{ мг}/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{Па})$ , водопроницаемостью до W14, воздухопроницаемостью до  $0,0253 \text{ см}^3/\text{с}$ , водопоглощением по массе до 2,5 %, газопроницаемостью, эффективным коэффициентом диффузии до  $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  и высокими прочностными характеристиками.

**Ключевые слова:** цемент, композиционное вяжущее, композит, фибробетон, модифицирование.

## **Актуальность темы исследования**

Важнейшими задачами современности являются: снижение энергоемкости получения эффективных строительных композитов, улучшение экологической обстановки, оптимизация системы «человек – материал – среда обитания». Эти проблемы характерны и для Дальневосточного региона Российской Федерации, приоритетное развитие которого является важнейшей государственной задачей.

Промышленность строительных материалов широко использует в виде конструкционного материала бетон на цементном вяжущем и природных заполнителях, а в качестве теплоизоляции – пенополистирол (ППС). В то же время в Дальневосточном регионе в результате деятельности предприятий горнодобывающей промышленности и топливно-энергетического комплекса образуются крупнотоннажные отходы золы и отсевов дробления на щебень горных пород различного состава.

Представляется необходимым оптимизация процессов структурообразования бетонных смесей за счет использования промышленных отходов, что позволит повысить прочностные характеристики и значительно снизить проницаемость композитов при защите теплоизоляционного слоя из пенополистирола. Это будет способствовать снижению негативного воздействия от вредных выделений пенополистирола при эксплуатации ограждающих конструкций, особенно в экстремальных условиях, а также улучшению экологической обстановки в регионе за счет использования промышленных отходов.

## **Краткий анализ мирового опыта изучения и применения цементных композитов**

Проблеме повышения плотности и прочности бетонов посвящено большое количество работ ученых мирового уровня [1–7]. Известно, что одним из способов повышения эксплуатационных характеристик бетонов, снижения параметров проницаемости является использование высокоактивных добавок различного состава и генезиса, как микро-, так и нанодисперсного уровня, которые способствуют оптимизации процессов структурообразования за счет инициирования формирования гидратных соединений. Так, в работах, выполненных ранее, была доказана эффективность использования в качестве активной минеральной добавки наноструктурированного модификатора кремнеземсодержащего состава [1, 2]. Кроме того, изучены возможности снижения параметров проницаемости бетона за счет механического измельчения компонентов композиционного вяжущего. Однако защитные свойства (в совместной работе с пенополистиролом) и эффективность применения высокоплотных непроницаемых бетонов, полученных на основе композиционного вяжущего, не рассматривались.

## **Экологическая опасность пенополистирола**

В современных условиях строительства возросшие объемы бетонных и железобетонных работ, наличие широкой сети заводов по производству пенополистирола и его низкая стоимость, а также повышение экологических требований к строительным материалам обусловили необходимость пересмотра традиционных методов применения пенополистирола в качестве утеплителя.

Большая часть листового пенополистирола, применяющегося в европейской части России, соответствует санитарно-гигиеническим нормам. Учитывая, что в Дальневосточном регионе применяют ППС в основном местного и зарубежного производства, для оценки количества выделяющихся токсических веществ при деструкции ППС (в ходе эксплуатации) в лабораторных условиях на приборе газового хроматографа ФГХ-1 были исследованы различные виды пенополистирольной листовой продукции (Европлекс-35, Пеноплекс, ПСБ-С 15Э, ПСБ-С 25, ПСБ-С 35 и др.). Самый высокий уровень значения токсичности отмечается у ППС Пеноплекс с превышением ПДК стирола более чем в 200 раз, а также значительное превышение ПДК этилбензола, ксиолов, бензальдегида (табл. 12.1).

*Таблица 12.1*

### **Концентрации токсичных веществ ППС Пеноплекс**

№ п/п	Определяемое вещество	Концентрация вещества в образце, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
1	Стирол	0,41	0,002
2	Гексан	5,1	60
3	Ацетон	0,2	0,35
4	Этилбензол	0,3	0,02
5	Ксиоловы (сумма изомеров)	0,2	0,1
6	Бензальдегид	0,08	0,04
7	Фенол	Не обнаружено	0,003
8	Формальдегид	Не обнаружено	0,01

Установлена зависимость количества выделившихся токсических веществ ППС от толщины покрытия защитного слоя из тяжелого бетона. В частности, после закрытия ППС слоем тяжелого бетона D2000, W10 толщиной 60 мм превышения ПДК не обнаружено (рис. 12.1). Однако, как известно, при повышении температуры до 40 °С наблюдается интенсификация выделения паров стирола (доля ПДК повысилась в 2 раза).

Несмотря на достигнутое допустимое нормативное значение ПДК, следует учитывать кумулятивный эффект действия стирола; в связи с этим следует признать защиту ППС бетоном заявленной стандартной структуры ненадежной. Обоснованием этому служит тот факт, что теплоизоляционный материал ППС подвергается деструкции при эксплуатации и обладает наибольшей степенью кумулятивности среди веществ, содержащихся в строительных материалах, что требует уменьшения ПДК при его использовании в жилищном строительстве.

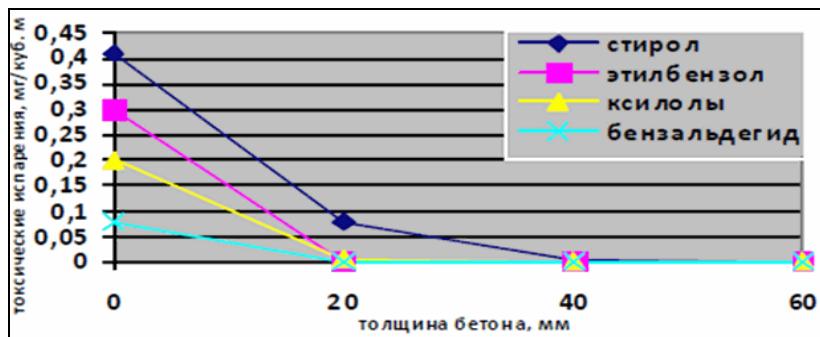


Рис. 12.1. Зависимость токсических испарений от толщины защитного бетонного слоя (для ППС Пеноплекс)

Традиционные бетоны имеют недостаточные показатели газо- и паропроницаемости; кроме того, необходимо улучшать прочностные и деформативные качества композита, применяемого в конструкциях гражданского и промышленного строительства с теплоизоляцией из пенополистирола, что возможно достигнуть за счет использования мелкозернистого фибробетона.

Для мелкозернистой структуры, кроме высокой однородности, характерно снижение удельных напряжений в зоне контакта и рост адгезии между составляющими композита. Адгезия песчаной составляющей существенно возрастает при росте площади контакта. Эти условия реализованы при создании мелкозернистых бетонов на основе композиционных вяжущих с использованием отсева дробления гранитного щебня Врангельевского месторождения. В этом случае высокоразвитая поверхность тонкодисперсных частиц позволит интенсифицировать процесс гидратации и структурообразования вяжущего, способствуя динамике роста прочности бетона, а также уплотнению структурной матрицы композита.

Таким образом, целесообразна разработка плотной структуры матрицы бетона, обладающей высокой газо-, водо- и паронепроницаемостью. Для достижения данной цели были предложены композиционные вяжущие, полученные путем совместного помола портландцемента, гиперпластификатора, золы и отсева дробления известняка.

### Зола уноса как компонент вяжущего

В качестве компонента композиционного вяжущего применялись золы уноса крупнейших ТЭС Приморского края: Владивостокской ТЭЦ-2 (рис. 12.2), Артемовской ТЭЦ, Приморской и Партизанской ГРЭС. Важным фактором являлась возможность сухого отбора золы, что реализуется в настоящее время на этих ТЭС.

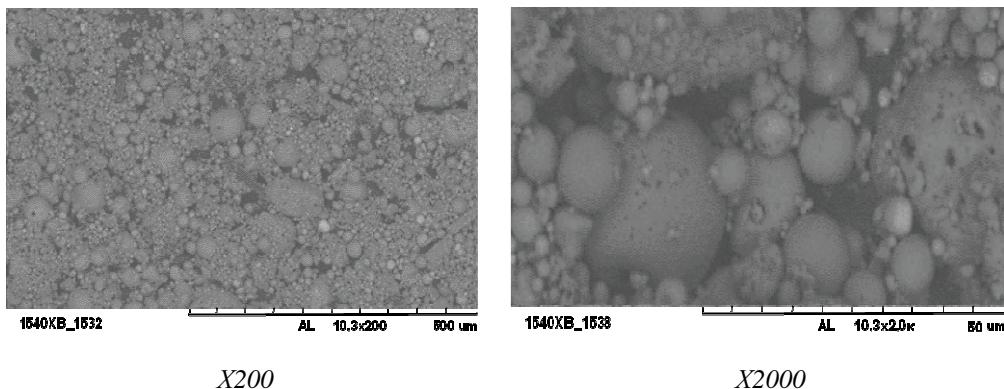


Рис. 12.2. Микрофотографии золы уноса Владивостокской ТЭЦ-2

Использование техногенного сырья в производстве строительных материалов способствует решению следующих основных задач: энерго- и ресурсосбережению, утилизации отходов, улучшению экологической обстановки в регионах. Зола уноса ТЭС является эффективным сырьем для производства активных минеральных и тонкодисперсных добавок.

Учитывая направленность исследования на разработку и применение экологичных материалов, была произведена оценка радиоактивного фона золы (табл. 12.2).

*Таблица 12.2*

#### Удельная эффективная активность золы уноса в зависимости от состава

Наименование показателя	Результат измерения (A), Бк/кг			
	Приморская ГРЭС	Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
Активность $^{40}\text{K}$	496,9±101	362±89	342±68	516,9±101
Активность $^{232}\text{Th}$	153,6±20,3	31,5±19,7	29,5±15,7	193,2±22,3
Активность $^{226}\text{Ra}$	163,1±9,36	37,63±6,32	27,23±5,93	113,1±6,37
$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}}$	>398	80±30	93±20	>410

Установлено, что золы Владивостокской ТЭЦ-2 и Артемовской ТЭЦ относятся к первому классу материалов ( $A < 370$  Бк/кг) в соответствии с ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» и могут быть использованы для всех видов строительных работ.

В ходе термических исследований выявлено, что в интервале низких температур из образца золы удаляется физически связанная вода. Экзотермический эффект с максимумом около  $400^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о выгорании органических веществ, а эндотермический эффект при температуре  $712^{\circ}\text{C}$  – о диссоциации кальцита на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ , что было подтверждено данными рентгенофазового анализа (рис. 12.3).

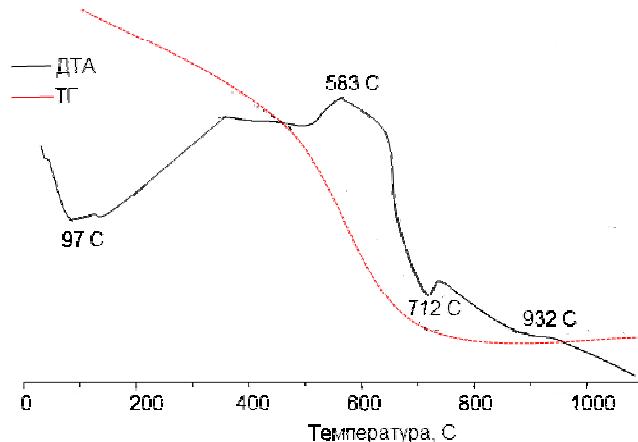


Рис. 12.3. Результаты ДТА и ТГ золы Владивостокской ТЭЦ-2

### Разработка композиционного вяжущего

Оптимизация процессов структурообразования при гидратации компонентов композиционного вяжущего создает плотную структуру матрицы, что необходимо для решения задачи – создания композита для защиты от выделений пенополистирола. Это может быть реализовано при совместном помоле портландцемента, полифункциональных минеральных добавок для снижения водоцементного отношения бетонной смеси за счет применения гиперпластификаторов.

Для снижения водопотребности бетонной смеси производили выбор порошковых гиперпластификаторов из шести наиболее распространенных на дальневосточном рынке строительных материалов. Расплыв цементного теста измеряли с использованием конуса Хагерманна. Для цементного раствора применялся спасский цемент ЦЕМ I 42,5Н. Водоцементное отношение – 0,3. Дозировка пластификатора – 0,3 %. Время начала измерения расплыва конуса фиксировалось после окончания перемешивания цементного теста.

Достижение высоких значений расплыва конуса отмечается на сырьевой смеси вяжущего с применением гиперпластификатора PANTARHIT PC160 Plv (FM) (табл. 12.3).

*Таблица 12.3*

**Расплыв цементного теста с различными гиперпластификаторами**

Время начала измерений, мин	Melflux 1641 F (Германия)	Melflux 5581 F (Германия)	PANTARHIT PC160 Plv (FM) (Магнитогорск, РФ)	FOX™-8H (Pwd) (Москва, РФ)	PC-1030 (Китай)	JK-04 PPM (Китай)
	Расплыв, мм					
0	290	350	370	250	240	130
5	380	390	400	260	280	120
30	390	350	390	240	190	98

Для дальнейших исследований было разработано 7 составов композиционного вяжущего. В каждый из них был добавлен гиперпластификатор PANTARHIT PC160 Plv (FM) в количестве 0,3 %; соотношение вяжущее: песок – 1:3. Для определения оптимального количества компонентов в системе «цемент – зола – известняк» осуществляли их помол до удельной поверхности  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  при различном соотношении (табл. 12.4).

*Таблица 12.4*

**Составы и прочностные свойства композиционных вяжущих**

№ п/п	Содержание цемента, мас. %	Зола уноса, масс. %		Известняк, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа		
		Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ		3 сут	7 сут	28 сут
1	100 (без домола)	–	–	–	17	32,5	47,5
2	30	–	50	20	30,2	40,1	50,4
3	35	45	–	20	34,2	43,1	53,2
4	40	–	45	15	36,6	48,2	56,6
5	45	45	–	10	39,2	50,1	59,2
6	50	–	40	10	45,1	54,9	65,8
7	55	40	–	5	47,2	54,1	70,2
8	100 (BHB)	–	–	–	60,3	81	103,2

*Примечание:* контрольный состав № 1 (без домола); составы № 2–8 измельчены до  $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Установлена положительная динамика роста прочности композиционного вяжущего при совместном влиянии мелкодисперсных составляющих золы, отсева дробления известняка и гиперпластификатора с максимальным повышением активности вяжущего на 62 % (табл. 12.4).

Активные минеральные составляющие композиционного вяжущего способствуют связыванию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации цемента в дополнительное количество гидросиликатных новообразований. В то же время оптимизация процесса структурообразования достигается за счет полидисперсности составляющих композита. Высокодисперсные сферические частицы золы выступают в качестве центров кристаллизации и выполняют роль наполнителя наnano- и микроуровне. В совокупности с более крупными частицами минерального компонента происходит более плотное заполнение межзернового пространства в цементной структуре бетона с уменьшением количества пор и микротрещин.

Это подтверждается микрофотографиями цементного камня на композиционном вяжущем, полученном совместным помолом клинкера и промышленных отходов Дальневосточного региона. Структура цементного камня представляет собой очень плотную упаковку мелких зерен в общей массе кристаллических новообразований (рис. 12.4). Дополнительное количество гидратных кристаллических фаз способствует заполнению пустот на микроуровне в кристаллической матрице гидросиликатов кальция на границе контактной зоны, повышая степень адгезии вяжущего с заполнителем.

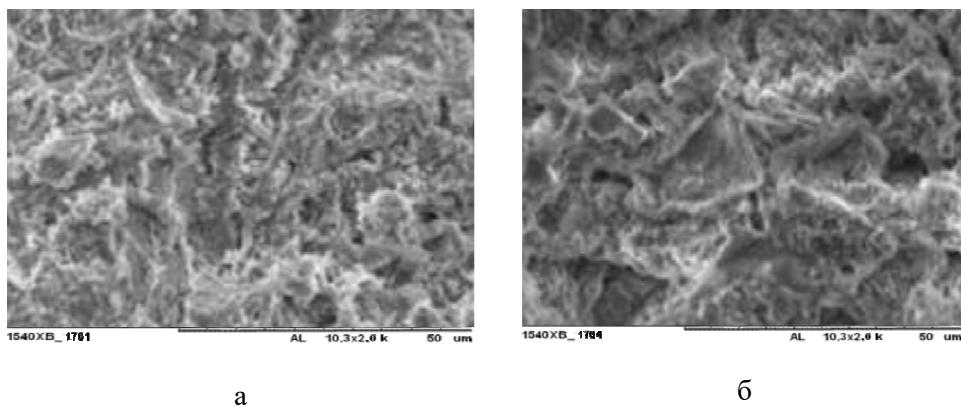


Рис. 12.4. Микроструктура цементного камня: а – на ЦЕМ I 42,5 Н; б – на композиционном вяжущем (состав № 7, см. табл. 12.4)

С целью определения оптимального размера частиц был произведен совместный помол цемента с гиперпластификатором, золой и отсевом дробления известняка (состав № 7, см. табл. 12.4) до различной удельной поверхности: 500, 550, 600, 700, 800, 900  $\text{m}^2/\text{kg}$  (табл. 12.5).

Таблица 12.5

**Активность композиционного вяжущего в зависимости  
от удельной поверхности**

Твердение, сут	Удельная поверхность композиционного вяжущего $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг					
	500	550	600	700	800	900
3	46,1	47,4	47,2	46,0	45,6	45,5
7	50,3	54,2	54,1	49,1	48,6	48,4
28	68,1	77,3	70,2	65,8	55,0	65,0

Установлено, что удельная поверхность вяжущего 550–600 м<sup>2</sup>/кг является оптимальной. Повышение  $S_{уд}$  сверх этих значений не приводит к дальнейшему существенному повышению прочности. Следует отметить сокращение сроков схватывания вяжущего до 35–40 мин за счет интенсификации процесса гидратации при влиянии высокоактивных составляющих композита.

Оптимальными выбраны параметры композиционного вяжущего с удельной поверхностью 550 м<sup>2</sup>/кг, размером частиц 0,15–500 мкм, средним диаметром частиц зерен 0,65–11,2 мкм. Следует отметить, что показатели нормальной густоты цементного теста данного вяжущего на 35–45 % ниже, чем на традиционном цементе ЦЕМ I 42,5Н, что подтверждает более плотную упаковку структуры разрабатываемого композита.

### Малопроницаемые фибробетоны

Важнейшей задачей при создании плотного бетона для покрытия теплоизоляции из пенополистирола является рациональное формирование и оптимизация структуры порового пространства. В целом следует отметить общее снижение пористости композитов модифицированных отходами производств более чем в 2 раза (с 16,3 до 8 %), при этом наблюдаются колебания пор разного диаметра, исходя из природы их образования (табл. 12.6).

Наличие большего количества гидросиликатных соединений подтверждается снижением гелевой пористости в кристаллической связке на молекулярном уровне модифицированных композитов при максимальном ее уменьшении более чем в 5 раз (см. табл. 12.6). Несмотря на максимальную прочность оптимального состава вяжущего 77,3 МПа (при измельчении до  $S_{уд} = 550$  м<sup>2</sup>/кг), гелевая пористость этого композита снизилась почти в 2 раза. В данном случае достижение высокой прочности связано с комплексным влиянием: сокращением капиллярной пористости за счет интенсификации процессов роста первичных кристаллических гид-

росиликатных фаз, возможной перекристаллизацией и образованием вторичных кристаллов; заполнением ими пространства на микро-, субмикроуровне структурной организации композита и в сочетании со снижением технологической пористости на 17 % за счет формирования плотной упаковки зернового состава на макроуровне при участии сферических мелкодисперсных составляющих золы уноса и отсея дробления известняка.

*Таблица 12.6*

**Влияние состава композиционного вяжущего на пористость цементного камня**

Состав (согласно табл. 12.4)	Пористость, %			
	Технологическая (макроскопический уровень)	Капиллярная (микро- скопический уровень/ субмикроскопический уровень)	Гелевая (надмоле- кулярный уровень)	Общая
1	1,2	4,6/2,3	8,2	16,3
2	2,6	1,7/4,5	1,6	10,4
3	1,3	1,1/5,0	3,5	10,8
4	1,4	1,9/2,3	4,4	9,6
5	3,6	1,7/2,5	1,6	9,4
6	3,2	1,1/1,0	3,5	8,8
7	1,0	0,9/1,8	4,4	8,1

Более плотное строение вяжущей композиции с меньшей пористостью подтверждается микроструктурными исследованиями. При фазообразовании модифицированного вяжущего увеличивается количество гелеобразных гидратных новообразований на поверхности частиц наполнителя (рис. 12.5б), отсутствуют видимые кристаллы портландита, что свидетельствует о снижении его доли в общей массе гидросиликатной связки.

За счет варьирования процента введенной золы можно управлять количеством и размером кристаллов этtringита, что в дальнейшем определяет свойства цементов и бетонов. Карбонаты же имеют плотные контакты с цементным камнем, что объясняется возникновением эпитоксических связей между продуктами гидратации цемента и известняком. В структуре модифицированного вяжущего наблюдается рост кристаллов игольчатой и «стеблевидной» морфологии предположительно низкоосновных гидросиликатов, присутствуют также пластинчатые кристаллы предположительно гидрокарбоалюминатов кальция (см. рис. 12.5б). Синтез этих соединений является результатом взаимодействия выделяющегося при гидратации клинкерных минералов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с активными мине-

ральными составляющими золы и известняка. Рост игольчатых кристаллов способствует армированию структуры композита наnano- и микроровнене, снижению пористости и в комплексе повышению прочности композита.

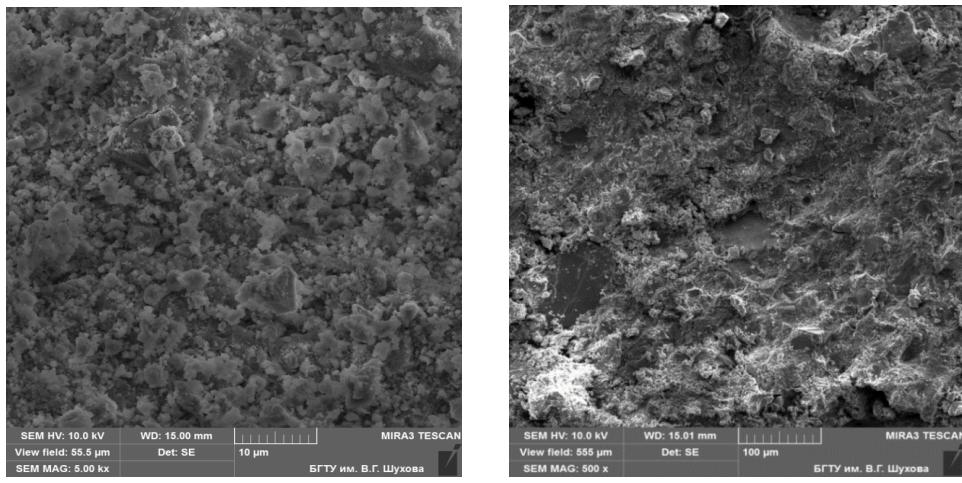


Рис. 12.5. Микрофотографии новообразований: а – цементный камень без добавок; б – цементный камень на основе композиционного вяжущего

Наиболее высокий эффект достигается за счет синергетического действия техногенных пущцолановых добавок (зола уноса) и природных материалов осадочного происхождения (известняк) при содержании: цемент – 55 масс. %, отход дробления известняка – 5 масс. %, зола – 40 масс. %. При таком вещественном составе композиционное вяжущее достигает предела прочности при сжатии до 77,3 МПа (при измельчении до  $S_{уд} = 550 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) при замене 45 % цемента на промышленные отходы.

Таким образом, установлен характер влияния цементно-зольно-известнякового композиционного вяжущего, полученного совместным помолом с гиперпластификатором в варио-планетарной мельнице, на процесс структурообразования. Тонкомолотые активные минеральные добавки выступают центрами кристаллизации новообразований; частички золы способствуют связыванию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации клинкерных минералов, интенсифицируя процесс гидратации вяжущего с образованием игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов; наличие зерен тонкомолотого известняка приводит к образованию гидрокарбоалюминатов кальция, и в комплексе это способствует снижению усадочных деформаций, пористости и газо-, водонепроницаемости системы.

Реализация потенциальных возможностей фибробетонов возможна лишь при создании оптимальной структуры материала, формирование

которой определяется следующими основными параметрами: видом и качеством исходных материалов, технологией приготовления бетонных смесей, количественным соотношением между компонентами фибробетонной смеси.

Исследование физико-механических свойств мелкозернистого бетона показало, что применение композиционного вяжущего, полученного путем совместного помола цемента, золы уноса, отсева дробления известняка и гиперпластификатора, позволило повысить предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона на 21 % при сокращении практически в 2 раза доли цемента. В разработанном бетоне существенно выше, чем у контрольных образцов, приизменная прочность и модуль упругости (табл. 12.7).

*Таблица 12.7*

**Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона  
в зависимости от состава вяжущего**

Номер состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup>						Подвижность (OK), см	Предел прочности при сжатии, МПа	Приизменная прочность, МПа	Модуль упругости				
	Вяжущее, кг				Отсев дробления гранитного щебня, кг	Песок, кг								
	Цемент	Зола	Известняк	ГП										
1*	550	—	—	1,2	1000	623	220	10-12	107,5	86,3				
2	288	235	27			623	240		83,7	59,5				
3	275	246	29			623	241		84,2	60,3				
4	257	257	36			623	242		76,3	55,2				
5	244	268	38			623	243		75,2	55,0				
6	230	278	42			623	244		75,0	54,9				
7**	550	—	—			623	215		63,1	42,3				
										36,2				

*Примечания:* \* – вяжущее низкой водопотребности с удельной поверхностью 550 м<sup>2</sup>/кг;  
\*\* – вяжущее на основе портландцемента производства ОАО «Спасскцемент».

Таким образом, реализация результатов теоретических исследований работы по возможности повышения эффективности процессов структурообразования мелкозернистых бетонов наnano- и микроуровне за счет применения композиционных вяжущих, полученных путем совместного помола цемента, золы и отсева дробления известняка Дальневосточного

региона, позволила разработать широкую номенклатуру бетонов для жилищного и промышленного строительства.

Для оптимизации структурообразования мелкозернистого бетона на макроуровне была использована стальная анкерная фибра производства ООО «Фибра для бетона» ТУ 0991-123-538-32025-2001. С учетом ранее выполненных исследований за контрольный состав был принят № 3 (см. табл. 12.7), в который вводили фибрю в количестве от 24 до 45 кг/м<sup>3</sup>, т.е. до 2 % от общей массы смеси с шагом 0,2 %. Установлено, что оптимизация структуры на макроуровне позволяет повысить предел прочности при сжатии на 24 % (табл. 12.8).

*Таблица 12.8*

**Зависимость прочности мелкозернистого фибробетона  
от процента армирования**

Номер состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> , кг				Армирование, %	R <sub>сж</sub> , МПа
	Вяжущее	Вода	Заполнитель	Фибра		
3-1*	550	240	1623	—	0	94,2
3-2	550	240	1623	23,97	1	96,1
3-3	550	240	1623	28,76	1,2	97,3
3-4	550	240	1623	33,56	1,4	99,8
3-5	550	240	1623	38,35	1,6	100,9
3-6	550	240	1623	43,15	1,8	99,5
3-7	550	240	1623	47,94	2	99,6

*Примечание:* \* – контрольный состав соответствует составу № 3 (см. табл. 12.7).

Введение вместо стальной анкерной фибры базальтового волокна местного производства не привело к существенному улучшению физико-механических свойств бетона, поэтому для дальнейших исследований принимаем состав № 5 фибробетона (1,6 % армирования).

На основании проведенных исследований установлено, что введение в состав композиционного вяжущего золы уноса и отсева дробления известняка способствует структурным и фазовым изменениям композита при формировании высокоплотных непроницаемых структур. Наилучшими физико-механическими показателями обладают мелкозернистые фибробетоны на разработанном композиционном вяжущем составов № 2 и 3 (табл. 12.9), у которых достигается предел прочности при сжатии 100,2–100,9 МПа с коэффициентом диффузии  $1,34 \cdot 10^{-4}$ – $1,39 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. При этом максимальное снижение параметров непроницаемости наблюдается в составе № 2 с заменой доли цемента в смеси вяжущего на 45 %

отходами производств (зола уноса и отсев дробления известняка) (см. табл. 12.9). Воздухопроницаемость бетона сократилась в 2 раза (до  $0,0253 \text{ см}^3/\text{с}$ ), что согласно ГОСТ 12730.5 соответствует марке по водопроницаемости W14. Плотная структура фибробетона обеспечивает влагостойкость и снижение водопоглощения по объему почти в 2,5 раза. Полученные закономерности отражаются и на показателе паропроницаемости, который в условиях влажного климата достигает предела 0,021 мг/(м·ч·Па).

*Таблица 12.9*

**Эксплуатационные характеристики фибробетона в зависимости от состава вяжущего**

Номер состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup>						Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)								
	Вяжущее, кг				Поливинил (ОК), см	Паропроницаемость, %									
	Цемент	зола	известняк	ГП											
1	550	—	—	1,2	1623	220	10–12	66,3	115,5	0,0565	W10	$1,56 \cdot 10^{-4}$	14,8	0,032	0,030
2	288	235	27		1623	240		69,5	100,9	0,0253	W14	$1,34 \cdot 10^{-4}$	6,1	0,022	0,021
3	275	246	29		1623	241		70,3	100,2	0,0289	W14	$1,39 \cdot 10^{-4}$	6,3	0,026	0,025
4	257	257	36		1623	242		65,2	96,3	0,0402	W12	$1,64 \cdot 10^{-4}$	7,8	0,027	0,026
5	244	268	38		1623	243		65,0	95,2	0,0465	W12	$1,79 \cdot 10^{-4}$	10,9	0,030	0,029
6	230	278	42		1623	244		64,9	95,0	0,0423	W12	$1,82 \cdot 10^{-4}$	14,4	0,032	0,030

Диффузионная проницаемость бетона определялась на основании данных о скорости нейтрализации (карбонизации) бетона углекислым газом в отсутствие градиента общего давления газовоздушной среды при наличии разности концентрации углекислого газа в бетоне и окружающей среде в период, когда процесс нейтрализации ограничен скоростью диффузии углекислого газа в пористой структуре бетона. Экспериментальная методика предназначена для использования при разработке технологии и проектировании составов бетона, обеспечивающих длительную безремонтную эксплуатацию конструкций в неагрессивных и агрессивных газовоздушных средах.

При оценке диффузионной проницаемости было выявлено среднее значение толщины нейтрализованного слоя бетона для всех разработан-

ных составов. Установлено, что разработанный бетон имеет эффективный коэффициент диффузии  $D = 1,34 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$ ; покрытие из данного бетона позволяет обеспечить защитные функции помещения от воздействий токсических веществ, выделяемых пенополистиролом (бетон особы низкой проницаемости).

Таким образом, выявляется четкая связь между свойствами бетона и особенностями структуры цементного камня – увеличение количества гидросиликатных новообразований при комплексном снижении гелевой и капиллярной пористости; особенно это прослеживается на молекулярном и субмикроскопическом уровнях, что предопределяют рост прочности и повышение непроницаемости бетона.

Апробация теоретических и экспериментальных исследований осуществлена на примере монолитной фибробетонной стены с использованием разработанной несъемной опалубки. Сопротивление теплопередаче ограждающей конструкции  $R_o = 4,223 (\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})/\text{Вт}$ , коэффициент паропроницаемости  $m = 0,021 \text{ мг}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$ . Разработанные на основе композиционного вяжущего составы фибробетона могут быть внедрены при строительстве зданий повышенной этажности.

Разработана технологическая схема производства высокоплотного фибробетона, включающая в себя этапы: совместный помол портландцемента, золы и отходов дробления известняка, двухстадийное смешивание с заполнителем и фиброй, заполнение опалубки, механическое уплотнение бетонной смеси. Данная технологическая линия может быть внедрена на бетонных заводах Приморского края.

Функционально-стоимостной анализ подтвердил, что запатентованная конструкция с применением разработанного состава фибробетона обладает максимальным потребительским коэффициентом, а также превосходит ряд современных аналогичных систем по оценке технико-экономической эффективности.

Таким образом, установлена возможность повышения непроницаемости фибробетона за счёт варьирования количества и вида добавок, тонкости помола и с учетом условий твердения, что позволяет создавать материалы для многослойных ограждающих конструкций с пределом прочности при сжатии свыше 100 МПа, с низкой проницаемостью в реальных условиях эксплуатации. Реализация результатов работы будет способствовать улучшению экологической обстановки Дальневосточного региона, так как в состав фибробетона входит 50–60 % промышленных отходов.

### **Заключение**

1. Разработано композиционное вяжущее, полученное путем совместного помола цемента (55 %), золы кислого состава (40 %) и известняка (5 %) до удельной поверхности  $550 \text{ кг}/\text{м}^2$  активностью 77,3 МПа.

2. Установлено, что совместное влияние механохимической активации способствует увеличению пущолановой активности кислых зол, оказывает каталитическое действие на реакционную активность поверхности золы и песка в процессе механической обработки в варио-планетарной мельнице.

3. Выявлено, что добавки золы уноса и отходов дробления известняка в композиционное вяжущее при всех дозировках снижают водо- и газопроницаемость бетонов. Таким образом, выявляется четкая связь между свойствами бетона и особенностями структуры цементного камня – увеличение количества гидросиликатных новообразований при комплексном снижении гелевой и капиллярной пористости, особенно на молекулярном и субмикроскопическом уровнях, что предопределяет рост прочности и повышение непроницаемости бетона.

4. Разработан состав фибробетона на композиционном вяжущем. При 1,6% армировании стальной анкерной фиброй по объему удается получить максимальные физико-механические показатели ( $R_{сж} = 100,9$  МПа).

5. Выявлено, что разработанный бетон обеспечивает эффективный коэффициент диффузии  $D$ , что позволяет обеспечить защиту помещений от токсических воздействий пенополистирола. Достаточно низкое водопоглощение материала и низкие значения паропроницаемости – 0,021 мг/(м·ч·Па) объясняются особенностями строения порового пространства цементного камня.

6. Снижение проницаемости (пористости) фибробетонов способствует повышению их коррозионной стойкости, в том числе и для бетонов с применением в своем составе кислых зол.

Работу целесообразно продолжить в направлении расширения спектра сырьевых компонентов для получения композиционного вяжущего в части изучения эффективности использования туфовых пород различного генезиса, как известняковых, так и вулканических.

С позиции анализа фазовых и структурных трансформаций в системе «CaO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O» перспективы дальнейшей разработки темы связаны с изучением влияния фазовой и размерной гетерогенности наноструктурированного композиционного вяжущего, полученного на основе различных видов минерального сырья, на фазообразование цементирующего камня.

Кроме того, необходимо тщательное исследование вопросов совместной работы пенополистирола (утеплителя) и конструктивного бетона, в частности долговечности стыка материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Properties of cement-based materials incorporating nano-clay and calcined nano-clay: A review / X.-J. Niu, Q.-B. Li, Y. Hu [et al.] // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 284. – P. 122820.

2. Ramezanianpour, A.A. Synergic effect of nano-silica and natural pozzolans on transport and mechanical properties of blended cement mortars / A.A. Ramezanianpour, M. Mortezaei, S. Mirvalad // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 44. – P. 102667.
3. Optimizing the content of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-TiO<sub>2</sub> and nano-CaCO<sub>3</sub> in Portland cement paste by response surface methodology / Z. Ren, Y. Liu, L. Yuan [et al.] // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 35. – P. 102073.
4. Properties and hydration mechanism of cement pastes in presence of nano-ZnO / X. Li, J. Li, Z. Lu, J. Chen // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 289. – P. 123080.
5. Rheological behavior of cement paste with nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> under magnetic field: Magneto-rheological responses and conceptual calculations / D. Jiao, K. Lesage, M.Y. Yardimci [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2021. – Vol. 120. – P. 104035.
6. Effect of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> nano-additives in singular, binary and ternary forms on the mechanical, thermal and microstructural properties of fly ash supplemented cement matrix / N. Vanitha, T. Revathi, R. Gopalakrishnan, R. Jeyalakshmi // Materialstoday: proceedings. – 2021. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.088>
7. Jemimah Carmichael, M. Effect of partial replacement of cement with nano fly ash on permeable concrete: A strength study / M. Jemimah Carmichael, G. Prince Arulraj, P.L. Meyyappan // Materialstoday: proceedings. – 2021. – Vol. 43 (2). – P. 2109–2116.

## **Глава 13. ТРЕХЦВЕТНАЯ ГЛАЗУРОВАННАЯ КЕРАМИКА СОРТА САНЬЦАЙ С БОХАЙСКИХ ПАМЯТНИКОВ ПРИМОРЬЯ (РОССИЯ)**

---

**Е.В. Гельман, А.В. Балагурова**

*Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока  
Дальневосточного отделения РАН  
Владивосток, Россия*

**И.Ю. Буравлев, В.А. Пименов**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**Е.Г. Лапо, А.В. Мартыненко**

*Дальневосточный государственный институт искусств  
Владивосток, Россия*

**Аннотация.** Представлены результаты исследования полихромной и монохромной керамики с покрытием на основе свинцовой глазури, классифицируемой как саньцай, которая была собрана на территории памятников бохайской культуры – городищах Краскинское и Горбатка, а также поселении Чернятино-2 (бохайской слой) на территории Приморского края. Тридцать фрагментов керамики были проанализированы с помощью неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Представлены новые данные об элементном составе свинцовых глазурей; обсуждаются некоторые аспекты их производства, включая предположения об уровне мастерства и технологической осведомленности средневековых гончаров. Данные об элементном составе образцов указывают на их происхождение из различных мастерских, практиковавших разные подходы к производству керамики. На этих керамических изделиях отсутствует слой ангоба, и глазурное покрытие было нанесено непосредственно на поверхность керамических сосудов. Интенсивность свинцового компонента в составе глазури значительно варьируется в диапазоне концентраций от 36 до 79 масс. %. Особенности поверхности, такие как текстура и блеск, а также характер дефектов глазури, свидетельствуют о низкой вероятности применения температурного режима обжига в технологическом процессе. Исследованные образцы керамики сорта саньцай дают представление о комплексе технико-технологических аспектов

*изготовления, распространения и использования изделий бохайским населением, а также позволяют провести сравнительный анализ с изделиями других регионов, что, в свою очередь, позволяет оценить уровень гончарного мастерства в регионе, а также выяснить роль керамики саньцай в социально-экономических отношениях.*

**Ключевые слова:** саньцай, государство Бохай, керамика, археологическая керамика, свинцовая глазурь, портативный рентгенофлуоресцентный анализ (*pXRF*).

## **Введение**

В 698–926 гг. н.э. южная часть Приморья наряду с районами Северо-Восточного Китая (Маньчжурией), севером Корейского полуострова входила в состав государства Бохай (рис. 13.1). Формирование полигетнического бохайского государства было обусловлено объединением тунгусо-маньчжурских племен сумо-мохэ, выходцев из когурёского государства, а также других родственных племен. Территориально-административная структура Бохая сформировалась преимущественно во второй половине VIII в. под влиянием китайской династии Тан (618–907 гг. н.э.). Бохайцы заимствовали у танского Китая систему административного деления, чиновничий аппарат, систему налогообложения и другие элементы государственного управления. Однако правители Бохая стремились проводить относительно независимую внешнюю политику, заключая союзы с другими государствами региона и поддерживая дипломатические контакты путем обмена посольствами. Следует отметить, что, несмотря на заимствование многих китайских традиций государственного управления, Бохай проводил самостоятельную внутреннюю и внешнюю политику, обмениваясь с Танским Китаем и другими соседними государствами дипломатическими посольствами, носившими во многом экономический характер [1, 2]. В начале X в. (926 г. н.э.) Бохай потерпел поражение от киданей; на его территории было образовано марионеточное государство Дундань, а значительная часть бохайцев была переселена во внутренние земли Ляо (907–1125 гг. н.э.) [3].

Бохайцы имели развитую дорожную систему; внутри государства дороги связывали все пять столиц, центры областей, округов и уездов. Сухопутные дороги вели в Силла, Китай, Восточно-Тюркский каганат; имеются некоторые свидетельства связей с Южной Сибирью, Центральной Азией, Ближним Востоком [4–7]. Важную роль в экономике Бохая играла морская дорога в Японию. Основными экспортными товарами были меха и другие природные ресурсы, золотые и железные изделия; импортировались шелк, фарфор, ювелирные изделия и другие предметы роскоши. Наряду с товарами в Бохай проникали новые идеи и технологии, в том числе освоение техники производства изысканных объектов декоративно-при-

кладного искусства из керамики, аналогичной китайской трехцветной глазурью и покрытой свинцовыми глазурами, имеющая своеобразные черты, отличные от танского саньцая [9–12].

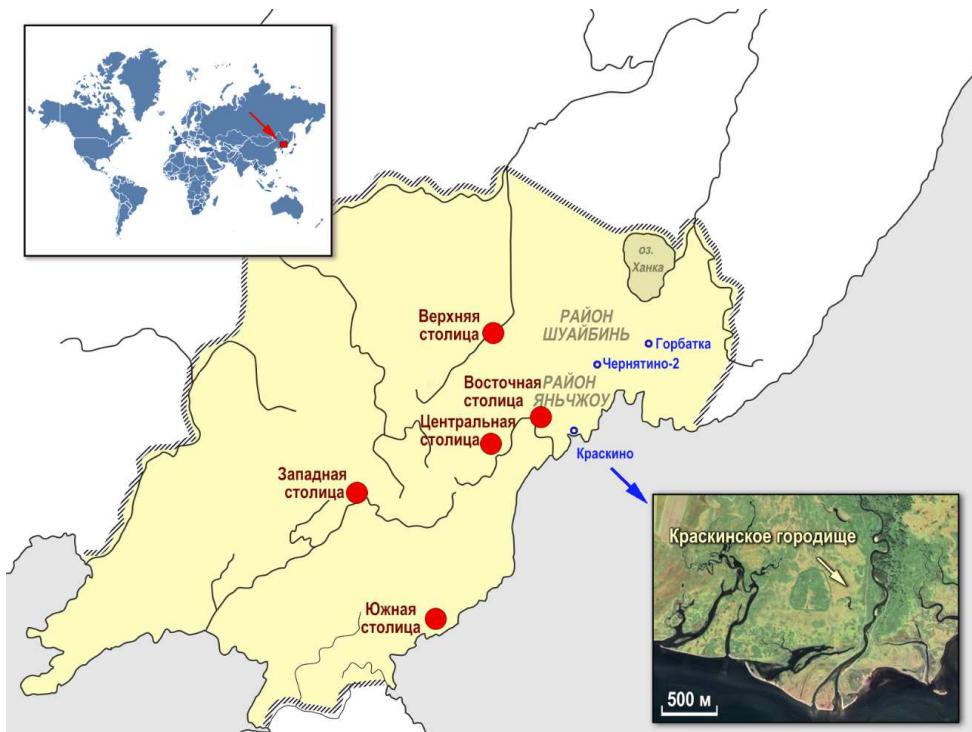


Рис. 13.1. Карта территории государства Бохай (698–926 гг. н.э.) с врезкой спутникового снимка Краскинского городища

Саньцай – разновидность керамики, покрытой полихромной и монохромной свинцовой глазурью [9, 11, 13–18]. Найдены данного сорта керамики известны на различных памятниках Китая [19–22]. Китайская керамика саньцай обжигалась в печах Гунъи/Хуанъе (провинция Хэнань), Нэйцю (провинция Хэбэй) и Хуанбао (провинция Шэньси) [14, 23, 24] и изготавливается из каолиновой глины, в результате чего черепок имел белый цвет [25]. Печи Нэйцю производили знаменитую разновидность фарфора Син [18]. Хуанбаоские печи также известны производством знаменитого селадонового фарфора Яочжоу в эпохи династий Тан (618–907 гг. н.э.) [26, 27], Сун (960–1127 гг. н.э.) и Цзинь (1115–1233 гг. н.э.). Эти изделия экспорттировались в Японию [28–30] и вдоль Шелкового пути на Ближний Восток (Ирак, Самарру – резиденцию Аббасидов) и в Северную Африку (Египет, Фустат) [31]. Хорошо известно, что желтоватая и красноватая керамика с глазурью саньцай происходила из печей Лицю-

аньфан (провинция Шэньси), открытых китайскими археологами в 1999 г. [11]. Китайские сосуды саньцай покрывались ангобом и обжигались в два этапа: сначала при температуре 1000–1100 °С, затем наносилась глазурь и обжиг производился при более низких температурах [14, 18]. Характерной отличительной чертой керамики саньцай эпохи Тан является высокая концентрация (свыше 50 %) оксида свинца (PbO) в глазури [14].

Систематические долговременные археологические исследования, проводившиеся на территории российского Приморья, позволили собрать свыше 100 фрагментов керамики типа саньцай. Свидетельства наличия этого вида керамики были обнаружены в семи поселениях и городищах различного административного уровня, а также в отдельно стоящих храмах [32]. Подавляющее большинство этих находок происходит из Краскинского городища, раскопки которого ведутся с 1980 г. [33].

Краскинское городище находится на берегу бух. Экспедиции в зал. Посьета, недалеко от устья р. Цукановки (Яньчихэ) (см. рис. 13.1). Оно являлось центром округа Яньчжоу, который входил в столичную область, подчинявшуюся Восточной столице Луньюаньфу (городище Баляньчэн близ г. Хунчунь, КНР), расположенной примерно в 50 км от Краскинского городища. Город выполнял административную функцию и являлся крупным торговыми-ремесленным центром и морским портом, к которому вели сухопутные и морские дороги. Через этот порт осуществлялись дипломатические и торговые связи с Японией, Китаем и Объединенным Силла, а его название сохранилось в китайских летописных источниках [4]. Раскопки на этом памятнике проводятся с 1980 г. Керамика со свинцовыми глазурами встречается на этом городище в слоях II–V этапов его существования, тем не менее, она немногочисленна по сравнению с обычной глиняной посудой.

Один из исследуемых образцов происходит из городища Горбатка, расположенного в долине р. Илистой, впадающей в оз. Ханка [34, 35]. Фрагмент горловины вазы найден в жилище из самого нижнего слоя. Установлено пять периодов функционирования этого бохайского городища, которое предположительно являлось также центром округа [34]. Еще один образец обнаружен на поселении Чернятино-2, расположенном в бассейне р. Суйфун (Раздольная) [36].

Впервые предположение о том, что в Бохай могли производить керамику сорта саньцай выдвинул русский исследователь, лидер археологии Маньчжурии 1920–1950-х гг. В.В. Поносов, статья которого была включена в отчет японских археологов [37], а первые аналитические исследования на небольшом количестве образцов (три бохайских образца со свинцовой глазурью) из Верхней столицы провел К. Ямадзаки [38], обративший внимание на разницу в химическом составе бохайских и китайских саньцай. После многих лет археологических исследований бохай-

ских памятников в российском Приморье была получена многочисленная коллекция фрагментов со свинцовой глазурью. Стало возможным провести детальные визуальные, петрографические и химические исследования, включая попытки прояснить каналы распространения сырья и выявить глазурованную керамику, производившуюся в Бохе [8, 39–41]. Сделаны предположения о том, что сырье для производства изделий со свинцовой глазурью могло поступать из разных источников, включая Северный и Южный Китай, а также территорию Японии [33]. Совместное с японскими коллегами исследование подтвердило, что керамика со свинцовыми глазурами из бохайских памятников отличается от танского саньцая [33]. Данное предположение также имеет отражение в работах китайских ученых [42, 43], где результаты сравнительного анализа образцов позволяют сделать вывод об их местном происхождении.

Тем не менее керамика со свинцовыми глазурами из бохайских памятников, в отличие от танского саньцая, недостаточно изучена и ограниченно представлена в научной литературе. К настоящему времени по-прежнему остается актуальным предположение о том, что освоение производства саньцай в Бохе происходило на основе использования местных ресурсов, что отразилось на внешнем виде бохайской глазурованной керамики [8]. Однако однозначного убедительного ответа о происхождении саньцай на территории бохайских памятников до сих пор нет. Печи по производству керамики саньцай в границах государства Бохая пока не найдены, но судя по масштабам использования глазурованной черепицы и архитектурных деталей дворцов в столичных городах и объему конечной продукции, скорее всего, места производства располагались неподалеку.

В данной работе исследуются 30 фрагментов керамических изделий сорта саньцай, собранных при раскопках бохайских памятников на территории российского Приморья.

### **Материалы и методы исследования**

30 фрагментов керамических изделий сорта саньцай, собранных при раскопках трех бохайских памятников, представлены на рис. 13.2.

Исследование элементного состава керамических фрагментов проводилось с использованием портативного рентгенофлуоресцентного (pXRF) анализатора Olympus Delta Professional DP 4000 (Япония). Измерения осуществлялись через проленовое окно PRO 6 Prolen U8990460 (6 мкм) в двухлучевом режиме с экспозицией 10 и 30 с соответственно, общей продолжительностью 40 с. Предпочтение при выборе областей для анализа отдавалось плоским и гладким участкам, площадь которых была сопоставима или превышала площадь окна pXRF-анализатора. Объектами исследования являлись керамические черепки, глазурное покрытие и поверхности со смешанной керамикой и глазурью. Следует отметить, что при-

менение разрушительных методов анализа для изучения музейных коллекций и археологических артефактов крайне ограничено. В связи с этим неразрушающий pXRF-анализ получил широкое распространение в области исторических, культурных и художественных исследований, демонстрируя высокую точность результатов при удобстве в использовании [44–49]. Применение pXRF позволяет с высокой чувствительностью различать композитные группы элементов, при этом наиболее точные измерения обеспечиваются для элементов с атомным номером выше 26. В рамках данной работы pXRF был применен для быстрого и экономичного определения элементного состава материалов, а также для установления необходимости использования иных методов проведения микронализа с использованием подходов к идентификации геохимических следовых элементов на последующих этапах исследования.

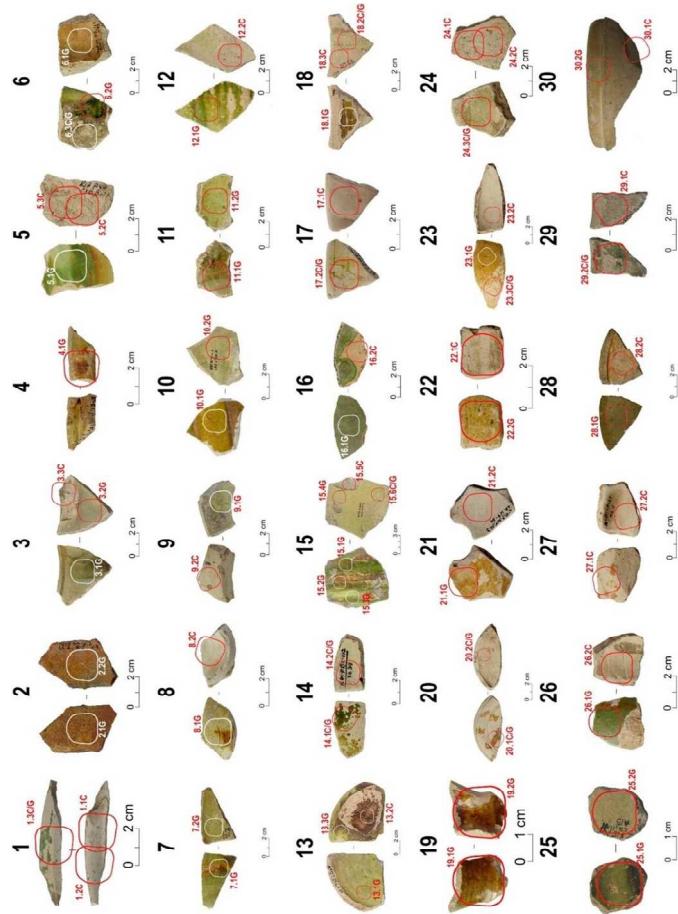


Рис. 13.2. Фрагменты бохайской трехцветной глазурованной керамики сорта саньцай с выделением областей, исследуемых методом pXRF

Определение основных компонентов системы и примесных компонентов, а также сравнение их концентрационных соотношений выполнялись с использованием визуализации данных рXRF-анализатора посредством построения диаграмм размаха с применением описательной статистики, отображающих: 1) центральные статистические значения (медиана и среднее); 2) статистику диапазона (нижний и верхний квартили); 3) минимальные и максимальные значения выборки; 4) точки нижнего 25 %) и верхнего квартиля (75 %), которые содержат соответственно 50 % (межквартильный размах) концентрационных значений для каждого химического элемента; 5) выбросы, значительно отличающиеся от остальных значений в выборке. Данный тип диаграммы хорошо зарекомендовал себя для анализа больших массивов данных, поскольку является одним из наиболее простых и доступных способов идентификации дисперсии и асимметрии значений в статистической выборке [50]. Среди прочих применений диаграммы рассеяния эффективно описывают керамические материалы археологического происхождения [51, 52] и для применения в отношении передовых технических керамик [53, 54].

Исследование микроструктуры проводилось с использованием микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 МАТ, оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Германия) и программным обеспечением AxioVision 40 версии 4.8.2.0. Растворная электронная микроскопия (РЭМ) выполнялась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия).

Процентное содержание открытых пор (водопоглощение) образцов определялось для наиболее репрезентативных визуально и качественно различающихся по характеристикам (цвет, шероховатость поверхности, визуально различимый размер зерен и т.д.) образцов. Методика определения процентного содержания открытых пор заключалась в следующем: образец помещался в емкость и заливался водой при температуре 25 °C, в таком состоянии выдерживался 10 мин, затем вода нагревалась до температуры кипения и система выдерживалась в этом состоянии 120 мин. Остывший до комнатной температуры образец высушивался сухой тканью и взвешивался с точностью до 0,01 г. Разница массы образца до и после кипячения, выраженная в процентах, характеризует степень открытой пористости черепка.

### **Результаты и их обсуждение**

Краскинское городище расположено на берегу бух. Экспедиции зал. Посьета (западное побережье Японского моря). Многолетний опыт археологических раскопок на данном памятнике свидетельствует о разрушительном воздействии кислых почв прибрежного района на матери-

альный состав артефактов. Однако вопреки ожиданиям образцы глазуренной керамики, обнаруженные на территории Краскинского городища, где нередко наблюдается высокий уровень грунтовых вод, демонстрируют относительно хорошую сохранность, обусловленную относительно высокими температурами обжига ( $850\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ). Данный факт согласуется с результатами предыдущих исследований [33]; был подтвержден измерениями водопоглощения нескольких образцов (табл. 13.1).

На исследованных артефактах отсутствуют признаки регидратации и размягчения поверхности, характерные для недостаточно обожженной керамики, подвергшейся длительному воздействию влажных и солесодержащих почв. В отличие от бохайских изделий со свинцовыми глазуями, имеющих мягкий черепок бежевого или сероватого оттенка, рассматриваемые образцы обладают более плотной структурой. Согласно данным, представленным в табл. 13.1, два типа керамических черепков на примере изделий № 2 и 20 попадают в диапазон оптимальной пористости 8–12 %. Остальные образцы (№ 6, 8, 22) демонстрируют близкие к оптимальным значения с отклонением не более 3 % от верхнего предела. Это свидетельствует о соблюдении близких к оптимальным режимов утильного обжига, косвенно указывая на достаточно высокий уровень развития керамического производства в рассматриваемом регионе.

*Таблица 13.1*

**Изменения массы керамических изделий саньцай при оценке склонности к водопоглощению**

Номер керамического фрагмента	$\Delta m, \%$
2	10,27
6	13,85
8	15,03
20	12,00
22	13,19

Результаты данных рXRF-анализа керамических черепков представлены в табл. 13.2 и визуализированы в виде диаграмм на рис. 13.3. Несмотря на установленные высокие концентрации железа в составе черепков, визуальные признаки использования красножгущихся глин отсутствуют, что может быть обусловлено особым подходом к отбору исходного сырья и относительно невысокими температурами обжига (менее  $900^{\circ}\text{C}$ ). Тем не менее косвенные данные указывают на совместное использование красных и белых глин мастерами при изготовлении изделий. В частности, об этом свидетельствует наличие следов красножгущейся глины в изломе

фрагмента № 30 (рис. 13.4), образовавшихся в результате случайного смешивания при замесе (перемине) глиняной массы. В составе керамического черепка отсутствуют медьсодержащие соединения, за исключением фрагмента № 16. Согласно данным рXRF, в керамике присутствуют стабильные примеси марганца (Mn), цинка (Zn), циркония (Zr), а также менее стабильные примеси магния (Mg), неодима (Nd), висмута (Bi), ванадия (V), хрома (Cr) и никеля (Ni). На поверхности также обнаружены загрязнения фосфором (P) и серой (S). Керамическая поверхность образца № 13 (область 13.2С) представляет собой скопление рыхлых соединений железа и фосфора, образовавшихся при контакте материала с почвой после потери глазурного покрытия. Потеря глазури наблюдается только на фрагменте № 13, что может быть связано со специфическими условиями длительного нахождения данного изделия в земле.

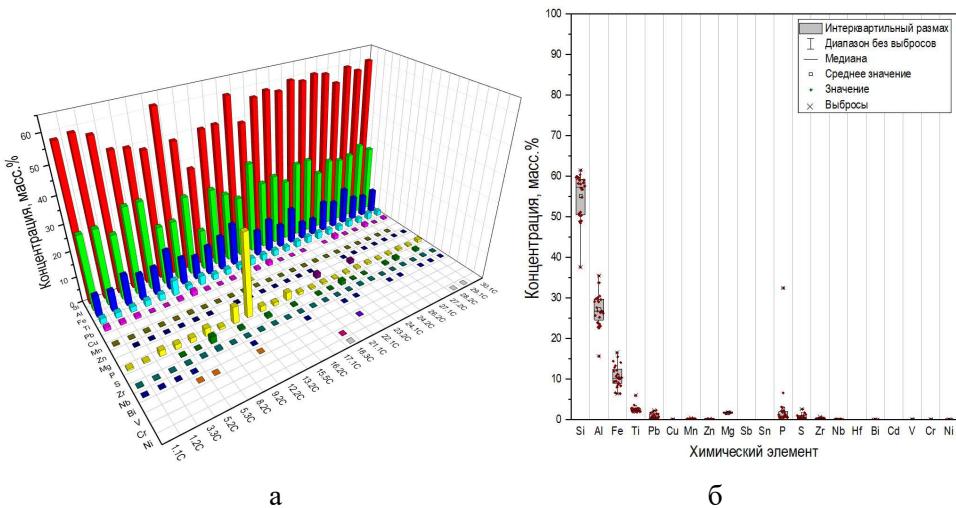


Рис. 13.3. Химический состав керамических черепков (а) и диаграммы размаха (б) для данных, полученных методом неразрушающего рXRF-анализа трехцветной глазурованной керамики типа саньцай с бохайского археологического памятника Краскинское городище

На основании ранее проведенных выборочных петрографических исследований установлено, что глинистая основа керамических черепков изделий саньцай с бохайских памятников Приморья имеет гидрослюдистый состав. Сами черепки подверглись обжигу при температурах 850–900 °С, что совпадает с интервалом плавления глазурных покрытий. В керамическом черепке присутствуют небольшие включения песка кварцполевошпатового или чисто кварцевого состава. В кварцевом песке иногда встречаются примеси плагиоклаза, мусковита и циркона. В одном из исследованных черепков было зафиксировано присутствие муллита. Гранулометрический состав песчаных включений преимущественно состав-

ляет 0,3–0,5 мм. Приведенные данные свидетельствуют об использовании высококачественного исходного сырья и применении высокотемпературных режимов обжига, обеспечивающих получение плотной керамики с хорошей термической и механической стойкостью. Присутствие в составе кварцевых и полевошпатовых песков указывает на возможности целенаправленного подбора отдающих добавок для регулирования фазового состава черепка и его технологических свойств.



Рис. 13.4. Следы красножгущейся глины в изломе керамического черепка предмета № 30

Полихромные глазурные покрытия наносились только на внешнюю поверхность изделий. Использовались коричневые, желтые и зеленые глазури более темных и приглушенных оттенков по сравнению с китайскими саньцай. Различие в толщине глазурного слоя на внутренней и внешней поверхностях указывает на многослойное нанесение покрытия снаружи методом окунания или кистью. Внутренняя сторона сосудов покрывалась тонким слоем светло-зеленой или светло-желтой глазури.

Процесс спекания системы «керамика – глазурь» в условиях термического воздействия при обжиге приводил к формированию высоких остаточных термических напряжений в области их соединения. Избирательный подход гончаров к выбору исходного сырья, а также использование

метода нанесения глазури на предварительно обожженный черепок позволяли снизить вклад разрушительного воздействия рассогласованности коэффициентов термического расширения (КТР) материалов черепка и глазури. Тем не менее даже для престижной продукции, такой как саньцай, неизбежно возникновение разрушений, вызванных нескомпенсированными механическими напряжениями как в самом соединении, так и в объеме глазурного слоя. Для компенсации рассогласованности КТР керамики и глазури при формировании соединения целесообразно было бы использовать промежуточные демпфирующие слои на основе материалов, способных гасить указанные нагрузки. Однако ни на одном из 30 исследованных фрагментов не было обнаружено следов ангоба, что является одним из основных отличий представленных образцов от китайских аналогов саньцай.

Отмечается преимущественное использование непрозрачной матовой зеленой глазури различных оттенков. При этом даже самые яркие глазурные покрытия рассматриваемых образцов выглядят более темными по сравнению с саньцаем из танских, японских или ляоских печей. Среди образцов также встречаются покрытия с иризирующими эффектом глазури. Таким образом, отмечается ряд особенностей технологии изготовления рассматриваемых изделий, отличающих их от китайских аналогов, что указывает на местное региональное производство.

Все исследованные изделия демонстрируют характерный дефект глазурного покрытия – цек (рис. 13.5а). Поверхность глазурного слоя отличается наличием развитой сети трещин, образовавшихся вследствие накопления внутренних напряжений из-за несогласованности КТР черепка и глазури. Адгезия глазури к черепку варьируется: встречаются как легко отделяющиеся, так и прочно сцепленные покрытия. Для ряда образцов характерно фрагментарное отсутствие глазурного слоя, отделившегося от керамической основы мелкими фрагментами по границам цека (рис. 13.5б), включая следы механического трения (рис. 13.5в). Механическое разрушение глазури происходит преимущественно в участках с наиболее шероховатой поверхностью черепка, вероятно, вследствие кристаллизации солей внутри его пористой структуры [55]. На отдельных фрагментах присутствуют трещины в слое свинцовой глазури шириной около 3 мкм. Ширина трещин цека влияет на способность влаги с растворенными соединениями проникать из почвенного раствора к границе раздела глазурь/черепок. Данный процесс разрушения протекает наиболее интенсивно при резких колебаниях влажности, характерных для хорошо дренируемых почв. После камеральной обработки, включающей тщательную промывку, воздействие этого фактора существенно снижается.

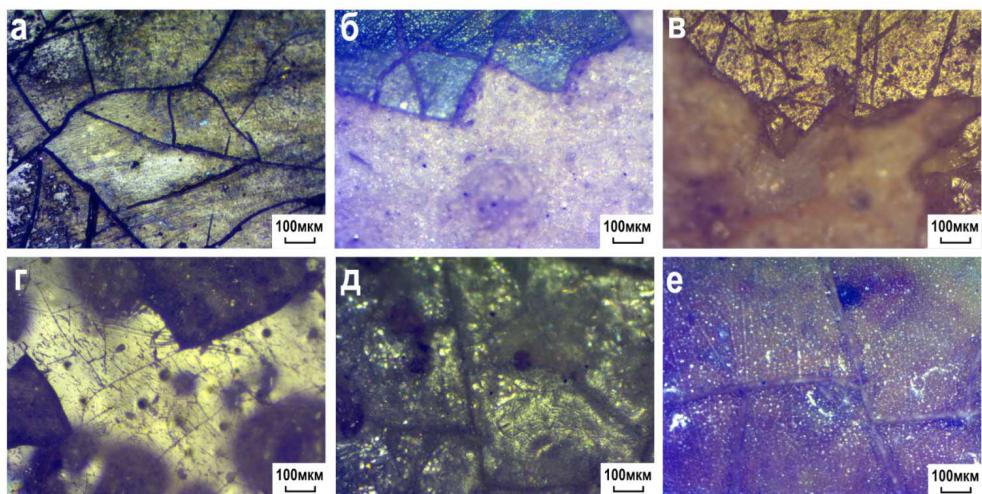


Рис. 13.5. Разрушение и дефекты поверхности глазурного слоя трехцветной керамики сорта саньцай из бохайского памятника Краскинское городище: а – цек на поверхности глазурного покрытия предмета № 10; б – фрагментарное отслоение глазури от керамического черепка по границам дефектов (предмет № 1); в – потеря части глазурного покрытия по границам цека (предмет № 14); г – воздушные пузырьки в слое глазури на предмете № 23; д – дефекты иризирующей поверхности глазурного слоя предмета № 24; е – следы эрозии поверхности, результирующие в неравномерное цветовое покрытие с эффектом серебрения (рыбья чешуя) предмета № 21

Толщина трещин в глазурном слое в ряде случаев достигает 55 мкм, что свидетельствует о низкой барьевой способности некогда герметизировавших поверхность керамики глазурных пленок в период нахождения изделий в грунте. Еще один характерный дефект – пузырьки сферической формы различного размера в глазурном слое (рис. 13.5д). Пузырьки газа, образовавшиеся в процессе вспенивания глазури при обжиге и выхода из черепка газов, преимущественно карбонатов, влияют на характер распространения света в глазури. Покрытие с большим количеством мельчайших пузырьков выглядит блестящим, поскольку гладкие границы раздела воздух/стекло служат отражающими поверхностями (рис. 13.5г). В современном керамическом производстве применение пиковой схемы обжига и обжиг насыщенного карбонатами черепка используются для получения матового эффекта глазури без использования глушителей. Вполне вероятно, что этот прием мог использоваться осознанно или быть результатом эмпирического поиска.

Следует также отметить следы эрозии поверхности, результирующие в неравномерное цветовое покрытие с эффектом серебрения, или «рыбьей чешуи» (рис. 13.5е). Особо примечательно отсутствие на поверхности глазурного покрытия характерных черных сульфидных пятен, типичных для свинцовых изделий, находившихся в контакте с морской водой. Это

объясняется тем, что на Краскинском городище грунтовые воды являются пресными. Тем не менее высокий уровень грунтовых вод в сочетании с резкими сезонными колебаниями температур оказывает негативное воздействие на свинцосодержащую глазурь. Оценивая воздействие неблагоприятных условий при залегании в грунтовом слое, можно констатировать, что материал обладает достаточной стойкостью к воздействию агрессивных факторов окружающей среды.

Прежде всего, следует отметить высокую концентрацию оксида свинца ( $PbO$ ) в составе глазурного слоя (рис. 13.6а). Диаграмма размаха, построенная по результатам элементного анализа, демонстрирует высокую степень разброса значений концентраций  $PbO$  в диапазоне от 36 до 79 масс. %, а также асимметричность распределения относительно линии медианы (рис. 13.6б). Это свидетельствует о различиях в технологических подходах к качественному составу основного компонента при изготовлении фритты.

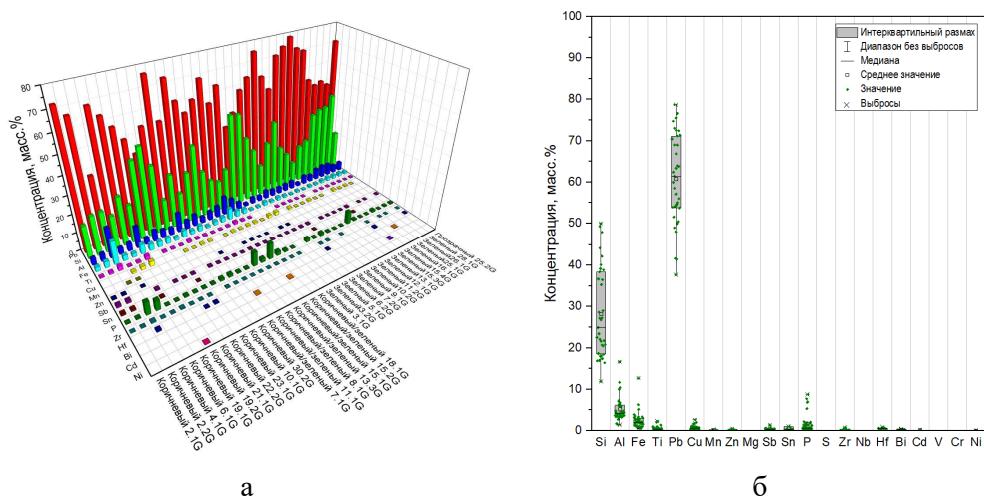


Рис. 13.6. Химический состав глазури (а) и графики box-and-whisker (б) для данных, полученных с помощью неразрушающего рXRF-анализа трехцветной глазурованной керамики типа саньцай из бохайского городища Краскинское

Поскольку концентрация свинца влияет на температуру плавления глазурей, столь значительные различия указывают на разные оптимальные температурные диапазоны для размягчения, плавления и растекания под термическим воздействием. При определенной температуре обжига глазурные материалы с разным содержанием свинца будут демонстрировать различное поведение, постепенно переходя из твердого в пластичное, а затем в жидкое состояние (сиропоподобное). Так, некоторые изделия имеют гладкое зеркальное покрытие с хорошим заполнением и блеском, достигаемое контролируемой выдержкой расплавленной глазури

и равномерным прогревом изделия. Хорошая сохранность покрытия, отсутствие пор, заполненных продуктами взаимодействия с грунтовым раствором, свидетельствуют о невозможности получения подобного качества при пиковом обжиге. Однако повторный обжиг одного из микрообразцов при температуре 800 °С привел к изменению рельефа поверхности глазури (стала гладкой), а доступ воздуха обусловил изменение цвета черепка на красновато-розовый оттенок. Это может быть результатом повышения кислотности за счет увеличения содержания кремнезема при сохранении постоянного состава основ, соответствующего увеличению тугоплавкости и вязкости глазури, что повышает вероятность ее стеклования и потери блеска.

Поскольку присутствие хрома в составе глазурей не обнаружено, зеленая окраска обусловлена соединениями железа и меди. Оксиды железа присутствуют во всех образцах. Оксиды меди преобладают в зеленых, зелено-коричневых и ярко-коричневых глазурях. Концентрация меди в глубоких непрозрачных зеленых пятнах превышает 2,5 %. Отсутствие кроваво-красных оттенков, характерных для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , связано с быстрым окислением  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , придающего синий или зеленый цвет. Предотвратить окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{CuO}$  можно нагревом в восстановительной среде до температуры 400–500 °С. Для коричневых и смешанных глазурей характерно присутствие фосфора, образующего с железом труднорастворимые соединения  $\text{FePO}_4$  в почве [33]. Фосфат железа придает желтым и коричневым глазурям более темный оттенок и хрупкую текстуру поверхности. Для зеленых глазурей присутствие фосфора не характерно; они беднее по составу примесей, что связано с более высокой химической активностью железа.

Кроме того, в настоящем исследовании выделены поверхности, которые не позволяют однозначно отнести результаты с их категориальной принадлежностью только к керамике или только к типу глазури. Эти данные представлены для качественной интерпретации глазурованных поверхностей на предмет вероятных цветообразующих элементов.

В настоящем исследовании предпринята попытка проанализировать химический состав глазурных покрытий путем неразрушающего анализа поверхности без предварительной подготовки конкретного образца с помощью процедуры очистки, которая привела бы к получению слегка отполированной поверхности. Так, результаты СЭМ-ЭДС анализа частично разрушенного глазурного покрытия на примере фрагмента № 10 (рис. 13.7) показывают различия в химическом составе на морфологически разных участках. Такая структурная и химическая неоднородность глазурного покрытия повышает сложность сравнения саньцайских глазурей при использовании метода *in situ* для анализа локальных участков поверхности без предварительной подготовки. Сложность сравнения также вызывает необходимость учитывать состав глазури в отношении крася-

щего действия металлов с переменной валентностью. Смещение равновесия  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  приводит к изменению цвета расплава глазури в зависимости от газовой атмосферы печи за счет преобладания FeO или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксид железа дает минимум поглощения в желтой части спектра, а оксиды – в сине-зеленой части спектра. Явления поглощения света, вызванные совместным действием окрашивающих оксидов, обусловлены образованием соединений типа шпинели, которые обеспечивают стабильный, устойчивый коричневый цвет глазури.

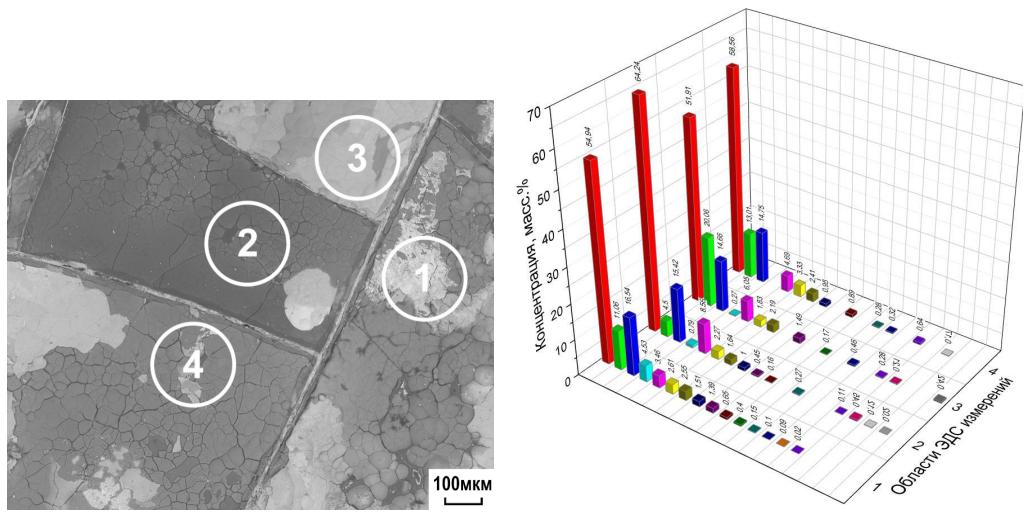


Рис. 13.7. СЭМ-ЭДС неразрушающий анализ поверхности без предварительной подготовки образца с процедурой очистки и незначительно отполированной поверхностью: (а) морфология; (б) химический состав глазури смешанного типа объекта № 10

Для подтверждения результатов рXRF-анализа были отобраны несколько микрообразцов глазурных покрытий в местах, где глазурь легко отделялась от керамического черепка без повреждения предмета и визуальных следов разрушения. К сожалению, такой подход не мог быть применен ко всей коллекции ввиду требований, продиктованных политикой обращения с ценными редкими артефактами, являющимися предметом исследования. Отобранные образцы подверглись предварительной полировке поверхности для удаления внешнего слоя, который мог содержать следы коррозии, образовавшейся в результате длительного воздействия почв и контакта с агрессивными компонентами почвенного раствора.

Применение микроанализа, несмотря на ограниченное число доступных образцов, позволило уточнить данные элементного состава глазурных покрытий, полученные неразрушающим рXRF методом. Особое

внимание уделялось определению концентраций свинца и меди как основных компонентов, обуславливающих цветовые характеристики глазурей. Сопоставление результатов двух методов анализа показало их хорошую сходимость для большинства элементов. Некоторые расхождения наблюдались для свинца, что может быть связано с неоднородностью его распределения в глазурном слое и влиянием матричных эффектов при рXRF-анализе. Тем не менее полученные данные подтвердили присутствие свинца в высоких концентрациях и роль медьсодержащих пигментов в формировании зеленой окраски глазурей.

Из сравнения результатов рXRF и микроанализа видно, что такие элементы, как Mn, Nb, Cd, Cr, Ni и S, не обнаруживаются в локальных микроанализах химического состава глазурей после удаления внешнего слоя полировкой. Их присутствие в спектрах рXRF следует связывать с загрязнением поверхности остатками почвы, проникшими в приповерхностный слой в результате длительного разрушительного воздействия.

Результаты анализа свидетельствуют о выраженной корреляции между концентрациями железа и меди в микрообразцах коричневых и зеленых глазурей соответственно. Концентрация железа в составе коричневых глазурей превышает содержание меди, а для зеленых глазурей наблюдается обратное соотношение. Для образца коричневой глазури с участка 20.1-C/G относительно высокая концентрация фосфора в микропробе коррелирует с повышенным содержанием железа, величина которого на локальных анализируемых участках несколько превышает значение, установленное методом рXRF. В целом результаты, полученные двумя методами анализа, хорошо коррелируют и не противоречат друг другу.

Таким образом, проведенное микроисследование позволяет уточнить данные элементного состава глазурных покрытий, полученные неразрушающим рXRF методом, и подтвердить роль железа и меди в формировании цветовых характеристик коричневых и зеленых глазурей.

### **Обсуждение результатов**

Качество керамики напрямую зависит от контроля технологических параметров на всех этапах ее производства, начиная от подготовки исходных компонентов и заканчивая обжигом. В древности гончары совершенно точно сталкивались с проблемой недостаточной воспроизводимости результатов, вероятно, из-за нестабильности химического состава используемых материалов и очевидных ограничений понимания физико-химических процессов при обжиге.

Контроль атмосферы (окислительной, восстановительной или нейтральной) внутри печной камеры во время обжига играет ключевую роль в формировании конечных свойств керамики, в том числе ее цветовых характеристик. Незначительные колебания температуры обжига в преде-

лах 10–15 °С могут приводить к существенным изменениям цвета при одинаковом составе глазури. Окружающая среда также оказывает значительное влияние на процесс обжига.

В современных условиях высокое качество и воспроизводимость результатов достигаются благодаря прецизионному контролю всех параметров технологического процесса, включая стабильность исходных компонентов и специально создаваемые атмосферные условия при обжиге. Один и тот же исходный материал может давать различные конечные продукты при применении разных технологий обжига [56].

Регулирование температуры и концентрации кислорода в печи для обжига керамики, даже с применением современных технологий, остается сложной задачей. Каждый мастер-керамист вносит свою индивидуальную специфику в процесс изготовления изделий. От него ожидается следование технологии, обеспечивающей высокое качество и соответствие визуальным характеристикам продукции. Однако в ремесленном производстве велика роль человеческого фактора, в результате чего неизбежны не преднамеренные отклонения и случайные ошибки.

Успех или неудача отдельного изделия декоративно-прикладного искусства может зависеть от множества факторов: мастерства и отношения к работе ремесленника, особенностей применяемой технологии, качества исходного сырья, чистоты рабочего пространства и других условий. Ввиду наличия большого количества переменных, влияющих на конечный результат, однозначные выводы о технологических процессах древнего гончарного производства на основе археологических артефактов следует делать с особой осторожностью и критическим подходом.

Метод изготовления керамики включает в себя значительную долю ручного труда. Большинство изученных сосудов из фрагментов керамики саньцай были сформованы на гончарном круге. Оценить вероятную высоту этих сосудов по имеющимся фрагментам не представляется возможным. Среди рассматриваемых керамических фрагментов присутствуют экземпляры с достаточно толстыми стенками. Например, толщина стенок фрагмента № 11 позволяет предположить, что он мог быть частью более крупного изделия. Тонкая стенка фрагмента, напротив, свидетельствует о высокой вероятности того, что сосуд был небольшого размера. Для многих предметов наблюдается значительный разброс значений толщины стенок, что однозначно указывает на принадлежность изделий к разным производственным партиям.

Следует отметить, что чем тоньше стенки керамического сосуда, тем меньше его тепловая инерция. Разница в степени нагрева может привести к различиям в цвете на толстых и тонких стенках. Независимо от природы материала внешняя поверхность изделия остывает быстрее, чем внутренняя. Обладая очень низкой теплопроводностью, глазурь может испыты-

вать значительные напряжения при быстром охлаждении. Если коэффициент теплового расширения керамики меньше, чем глазури, то при охлаждении глазурь растягивается и испытывает растягивающее напряжение. Поскольку свободное перемещение по поверхности невозможно, а затвердевшая глазурь сопротивляется разрыву гораздо слабее, чем сжатию, неэластичная глазурь может разрушаться при достижении напряжений, превышающих допустимые пределы упругости и прочности.

Химический состав проанализированных образцов керамики согласуется с большинством ранее опубликованных научных работ и не противоречит сложившемуся на данный момент представлению о составе этого типа керамики, не требуя выдвижения новых теорий и гипотез. Однако некоторые находки заслуживают более глубокого изучения и должны рассматриваться как ориентиры при последующем анализе элементного состава.

Примечательно, что в большинстве случаев на поверхности глазури присутствует сурьма (Sb) с концентрацией до 1,3 масс. %. В более ранних работах, посвященных составу глазурей из бохайских и танских саньцай, содержание Sb не определялось [15, 16, 33]. Обсуждая присутствие этого элемента, можно обратиться к современной керамической практике. В современном производстве Sb, обычно в виде оксида  $Sb_2O_3$  или метамагниевального натрия  $NaSbO_3$ , добавляется в глазурь в количестве около 7–9 %, что значительно превышает обнаруженные концентрации. Сурьма может играть роль красящего элемента в свинцовой глазурь за счет кристаллизации в желтой фазе  $Pb_2Sb_2O_7$ , придавая глазури светлый медовый оттенок. Все соединения сурьмы чувствительны к восстановительной атмосфере. Металлическая сурьма, образующаяся при восстановлении, как и свинец, придает глазури грязно-серый цвет. Сернистая сурьма выделяет серу в виде газа во время обжига, делая глазурь пенистой. При длительном обжиге глазурь оседает и становится гладкой, но при быстром охлаждении на ее поверхности может образоваться пена. Оксиды сурьмы могут значительно повышать тугоплавкость и вязкость глазури, затрудняя работу с ней в расплавленном состоянии. Однако присутствие сурьмы Sb в бытовой посуде нельзя категорически игнорировать из-за ее токсичных свойств.

Оксид титана  $TiO_2$  крайне чувствителен к изменениям в газовой атмосфере во время обжига керамики. В присутствии восстановителей  $TiO_2$  легко восстанавливается до соединения синего цвета  $Ti_2O_3$ . Высокий коэффициент преломления  $TiO_2$  делает его ценным компонентом для создания матирующих глазурей. Наиболее нежелательными примесями в  $TiO_2$  для ярких глазурей являются оксиды железа, так как они придают глазурям нежелательный желтоватый оттенок.

Присутствие цинка было выявлено в глазурах образцов танского саньцай, а также в глазурах периодов Нара и Хэйян в Японии [33], что может быть связано с входящим в состав как прозрачной основы глазури, так и

пигментного компонента. В работе [33] 7 из 22 образцов содержали цинк в диапазоне 0,08–0,19 масс. %. Поскольку сфалерит ZnS обычно сопутствует галениту PbS, можно предположить, что цинк входит в состав прозрачной свинцовой основы глазури. Добавление оксида цинка в зеленые глазури способствует повышению блеска и насыщенности цвета. Однако преднамеренное использование цинка во времена государства Бохай не подтверждено.

Исходным сырьем для приготовления свинцовой основы глазури, вероятно, служил широко распространенный гидротермальный сульфид – галенит (PbS). Он часто встречается вместе со сфалеритом (ZnS), пиритом ( $FeS_2$ ), халькопиритом ( $CuFeS_2$ ), кварцем ( $SiO_2$ ), флюоритом ( $CaF_2$ ) и карбонатами. Следовательно, цинк в виде сфалерита мог попадать в глазурь вместе с галенитом как естественная примесь.

Диоксид циркония  $ZrO_2$  встречается в природе в виде редкого минерала баделлита, но чаще используется как минерал циркон  $ZrSiO_4$ . Низкий коэффициент теплового расширения  $ZrO_2$  обуславливает высокую термостойкость, которую он придает глазури. Температура плавления чистого  $ZrO_2$  составляет около 2700 °C, а в присутствии примесей – от 2700 до 2900 °C (при содержании  $ZrO_2$  от 80 до 98 %). Таким образом,  $ZrO_2$  повышает температуру плавления глазури. Как и другие оксиды четвертой группы периодической системы элементов,  $ZrO_2$  повышает вязкость глазури и увеличивает температурный диапазон изменения вязкости.

Кадмий (Cd) придает глазурям красный цвет, но в концентрациях, определенных в данном исследовании, он не оказывает существенного влияния. Ванадий (V) придает глазурям желтый цвет, и в исследованных образцах его присутствие характерно для глазурей со светло-коричневым оттенком. Оксиды никеля могут присутствовать в глазурах в основном в виде  $Ni_2O_3$  (цвет от темно-серого до черного) и  $NiO$  (зеленый цвет), причем в качестве красителя выступает оксид никеля, который придает глазурям различные цвета от фиолетового до красно-коричневого.

Магний (Mg) обнаружен в двух образцах, и выявленные концентрации не влияют на качество глазури. Особого внимания заслуживает присутствие висмута (Bi) в глазури, которое было выявлено на предметах № 11, 15 и 25 (см. рис. 13.6), а также подтверждено методом ЭДС в предмете № 13 (рис. 13.8).

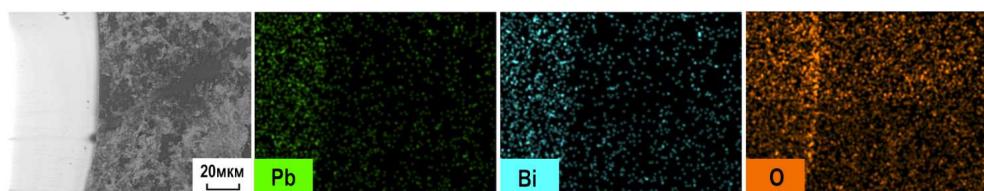


Рис. 13.8. Распределения Pb, Bi и O по поверхности образца № 13

Керамисты средневекового Китая, как широко известно, обладали превосходным огнеупорным сырьем и материалами [57]. Этот процесс включал использование новых материалов и изобретение или усовершенствование средств для достижения новых визуальных эффектов. Необходимо подчеркнуть, что комплексное изучение керамики включает в себя, помимо прочего, определение состава керамических масс, относящихся к определенным геологическим провинциям. В целом сырье для древнекитайской обожженной керамики можно разделить на две категории: выветрившиеся кислые магматические породы, используемые в Южном Китае, и осадочные угольные глины, используемые в северном Китае [58]. Различия в сырье, используемом в Южном и Северном Китае, обусловлены различиями в геологическом строении этих двух регионов, что привело к появлению различных керамических технологий на севере и юге.

Исследования по определению принадлежности сырья к тому или иному источнику чрезвычайно сложны, не всегда допускают однозначную интерпретацию и требуют использования комплекса аналитических методов, таких как нейтронно-активационный анализ и/или масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [59–62]. В настоящее время Sr- и Pb-изотопный анализ, опирающийся на наличие достаточного контраста в возрасте геологической формации, является наиболее эффективным методом изучения происхождения археологических материалов на свинцовой основе. Он используется в качестве маркера для косвенной оценки источника кремнезема в глазурях и сравнения флюсов [24, 63–67].

Ранее нами было проведено исследование изотопов свинца в составе глазурей саньцайских керамических изделий из бохайских памятников Приморья [33]. Соотношение изотопов свинца в глазурном материале указывало на наличие нескольких источников сырья в Северном и Южном Китае, а также на возможность более широкого ареала, включая вероятность наличия свинцовых руд на территории Японии [33]. Производство свинцовой глазури в Северном Китае, возможно, развивалось с периода Воюющих государств (475–221 гг. до н.э.), а продукция танского саньцая стала кульминацией этого производства и оказала глубокое влияние на становление гончарных технологических традиций в регионе [68]. Согласно данным из Китая, свинцовые глазурованные материалы из столиц государства Бохай могли быть изготовлены из местной богатой железом «красной глины».

Вопрос о том, где именно производилась глазурованная керамика сорта саньцай в Бохайе, а также о возможных транспортных путях, по которым она привозилась в Приморье, остается открытым, так как технологические особенности изученных изделий из бохайских памятников очень разнообразны и допускают множество интерпретаций. Велика вероятность ее производства вблизи бохайских столиц, где свинцовыми глазу-

рями покрывалась черепица и декоративные украшения крыш храмов и дворцовых зданий. Такая продукция изготавливается вблизи мест ее использования и не могла перевозиться на большие расстояния. Нельзя, впрочем, исключать и отдельных поступлений танских изделий сорта саньцай из Китая. Потенциальным вариантом расширения исследования и сокращения возможностей для интерпретации является сбор археологических материалов, связанных с производством, таких как тигли, инструменты, а также изучение потенциальных источников сырья для керамики и глазури в пределах государства Бохай.

### **Заключение**

В главе представлены результаты исследования керамики с монохромной и полихромной свинцовой глазурью, собранной при раскопках бохайских городищ Краскинское и Горбатка, а также поселения Чернятино-2 на территории Приморского края. Фрагменты изученных керамических черепков не имеют явного сходства технологического состава, что свидетельствует об их происхождении из разных мастерских или использовании разных производственных подходов. Кумулятивный эффект совокупности технологических традиций опровергает возможность принадлежности изделий к одной партии или серии по конечному качеству продукции.

Глазури на анализируемых артефактах значительно отличаются по толщине, плотности, цветовой насыщенности, а также по концентрации оксида свинца. В выборке наблюдается очень высокая степень разброса значений концентрации в диапазоне 36–79 масс. %. Столь значительные различия в концентрации оксида свинца существенно влияют на физические (текучесть, вязкость), адгезионные (сцепление с черепком, проникновение, диффузия) и колористические (цветовое разнообразие, тон, насыщенность, яркость) свойства глазури при обжиге, изменяя от образца к образцу оптимальную температуру обжига и качество глазурного покрытия, что приводит к широкому разнообразию качества поверхности.

Дефекты глазурей проявляются с низкой вероятностью при оптимальных режимах обжига, о чем свидетельствует поверхность образцов в состоянии натяжения глазурного зеркала, что характеризуется хорошим заполнением и блеском. Значительная разница в толщине глазури на внутренней и внешней поверхности сосудов указывает на многослойность, достигнутую путем многократного погружения и нанесения кистью. Формирование цвета обеспечивается комбинацией соединений меди и железа, образующихся при обжиге.

Параметры и условия обжига анализируемых черепков различались от образца к образцу. Поскольку большинство черепков собрано из слоев II–V городища Краскинское, можно утверждать, что такое разнообразие глазурованных изделий накапливалось в прошлом в результате процесса

сбора материалов из разных источников, что представляется наиболее вероятным, или же они могли накапливаться в результате постоянных экспериментов местной гончарной мастерской, однако доказательств этому нет.

Результаты исследования средневековых сосудов с монохромными и полихромными свинцовыми глазурями из бохайских памятников в Приморье подтверждают их существенные отличия от китайских саньцай. Для производства этой керамики использовалось менее качественное сырье, что негативно отразилось на характеристиках черепка и глазури. Использование свинцовых глазурей для покрытия черепицы и архитектурных украшений в столичных городах бохайского государства может косвенно указывать на наличие печей для их производства поблизости [31]. Вероятно, там же могла производиться и глазурованная керамика. Не исключено, что производство саньцай могло быть наложено и в других местах, так как гончары из Краскинского городища изготавливали неглазированную серую керамику с белым ангобом и изделия с серовато-белым черепком. Однако прямых свидетельств изготовления глазурованной керамики на этом месте пока не обнаружено.

В данном исследовании проведено сравнение образцов керамики из Приморья с аналогами, найденными в Китае. Среди изученных образцов отсутствовали ярко выраженные красножгущиеся глины, чистая белая глина, а также слой ангоба под глазурным покрытием (что не характерно для китайских аналогов). Глазурные покрытия были несколько менее яркими по сравнению даже с самыми тусклыми образцами из печей периодов Тан, Японии и Ляо. В раннебохайский период керамика саньцай импортировалась из Китая, но позднее, предположительно уже во второй половине VIII в., она могла производиться в бохайских гончарных мастерских. Таким образом, на первом этапе исследований удалось выделить технологические группы в широком массиве изделий со свинцовой глазурью с бохайских стоянок, расположенных в Приморье.

*Благодарности.* Авторы выражают благодарность коллективу художественной студии «Асстей» (Владивосток) за консультационную поддержку в вопросах технических и технологических аспектов керамического производства.

*Финансирование работы.* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-18-00081).

#### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Шавкунов, Э.В. Государство Бохай и памятники его культуры в Приморье / Э.В. Шавкунов; АН СССР, Сиб. отд-ние, Дальневосточный филиал им. В.Л. Комарова. – Ленинград: Наука, 1968. – 152 с.
2. Шавкунов, Э.В. Государство Бохай (698–926 гг.) и племена Дальнего Востока России / Э.В. Шавкунов. – Москва: Наука, 1994. – 219 с.

3. Ивлиев, А.Л. Очерк истории Бохая / А.Л. Ивлиев // Российский Дальний Восток в древности и средневековье: открытия, проблемы, гипотезы. – Владивосток, 2005. – С. 449–475.
4. Bohai State and the tribes of the Russian Far East (AD 698–926) (on Russian) / под ред. Е.В. Шавкунова. – Москва: Наука, 1994. – 219 с.
5. Guochen, Z. Bohai shi gao [An outline of the history of Bohai] [in Chinese] / Z. Guochen, W. Guozhen. – Harbin: Heilongjiangsheng wenwu chuban bianjishi, 1984.
6. Yufu, J. Bohai guozhi changbian [Chronological selection of materials to describe the State of Bohai] [in Chinese] / J. Yufu. – Changchun: Shehuikexue zhanxian zazhishe, 1982. – Vol. 1, 2.
7. Wei Guozhong, Zhu Guocheng, Hao Qingyun. Bohai guoshi [The History of Bohai state]. Beijing : Zhongguo she hui ke xue chu ban she, 2006. – 622 p.
8. Gelman, E.I. Glazed ceramics and porcelain from medieval sites of Primorye (on Russian) / E.I. Gelman. – Владивосток: Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока, 1999. – 222 с.
9. Characterisation of Chinese Tang sancai from Gongxian and Yaozhou kilns using ICP-MS trace element and TIMS Sr–Nd isotopic analysis / B.-P. Li, J.-X. Zhao, A. Greig [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 2006. – Т. 33, № 1. – С. 56–62.
10. Gelman, E.I. Glazed Ceramics and Porcelain Excavated from Medieval Sites in Primorye. Ttansl. By Kanazawa Yoh / E.I. Gelman // Idemitsu Museum of Arts. – 1999. – Bulletin 105. – P. 4–36 (на японском языке).
11. Western technical traditions of pottery making in Tang Dynasty China: chemical evidence from the Liquanfang Kiln site, Xi'an city / J. Cui, T. Rehren, Y. Lei [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 2010. – Т. 37, № 7. – С. 1502–1509.
12. Gelman, E.I. Chapter 24. Trade ceramic from Bohai sites of Russian Primorye / E.I. Gelman // Colloquia Pontica. – 2006. – № 13. – P. 415–425.
13. Study on the provenance and elemental distribution in the glaze of Tang Sancai by proton microprobe / X.Q.Q. Feng, S.L.L. Feng, Y. Sha, M. Jakšić // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – Т. 231, № 1-4. – С. 553–556.
14. Lead isotope analysis of tang sancai pottery glazes from gongyi kiln, henan province and huangbao kiln, shaanxi province / J.F. Cui, Y. Lei, Z.B. Jin [et al.] // Archaeometry. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 597–604.
15. Analysis of the elemental composition of Tang Sancai from the four major kilns in China using EDXRF / B. Ma, L. Liu, S.L. Feng [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Т. 319. – С. 95–99.
16. Study on the compositional differences of Tang Sancai from different kilns by INAA / L. Yong, F. Songlin, F. Xiangqian [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 2005. – Т. 32, № 2. – С. 183–191.
17. Micro-structural study of colored porcelains of Changsha kiln using imaging and spectroscopic techniques / B. Shen, P. Sciau, T. Wang [et al.] // Ceramics International. – 2018.

18. A provenance study of Tang Sancai from Chinese tombs and relics by INAA / Y. Lei, S.L. Feng, X.Q. Feng, Z.F. Chai // Archaeometry. – 2007. – T. 49, № 3. – C. 483–494.
19. Zhao, Z.F. Sancai wares from the Shangjing City of the Bohai State / Z.F. Zhao, C.Q. Li // Zhengzhou: Cultural Relics Press. – 2013. – C. 645–656.
20. Jilin Province Institute of Cultural Relics and Archaeology. (2007). Xigucheng – A report of the 2000–2005 archaeological fieldwork at the site of Zhongjing in Xiande prefecture of the Bohai State. Cultural Relics Press.
21. Jilin Province Institute of Cultural Relics and Archaeology. (2014). A report of 2004–2009 archaeological fieldwork at Baliancheng, the site of Dongjing of the Bohai State. Cultural Relics Press.
22. Heilongjiang Province Institute of Cultural Relics and Archaeology. (2009). The Shangjing City of the Bohai State – A report of archaeological excavations in 1998–2007. Cultural Relics Press.
23. Circulation of Tang Sancai wares and lead materials in the two capital cities of the Tang empire / D. Chang, R. Ma, J. Cui [et al.] // Ceramics International. – 2021. – T. 47, № 7. – C. 10147–10152.
24. Isotopic investigations of Chinese ceramics / J. Henderson, H. Ma, J. Cui [et al.] // Archaeological and Anthropological Sciences. – 2020. – T. 12, № 8. – C. 201.
25. Miao, J.M. Neutron activation analysis and principal component analysis on the origin of Tang sancai (中子活化分析和主成分分析对唐三彩产地问题的研究) / J.M. Miao, S.L. Lu South. Cult. – 2001. – Vol. 16 (9). – P. 83–93.
26. Koryō inlay celadon from Taicang Port of the Yuan Dynasty, China / D. Chang D., Z. Zhang, X. Li, L. Zhang // Heritage Science. – 2023. – T. 11, № 1. – C. 248.
27. Characterizing the chemical composition of Tang Sancai wares from five Tang dynasty kiln sites / D. Chang, R. Ma, L. Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2020. – T. 46, № 4. – C. 4778–4785.
28. Wang, C.L. Friendly exchanges between Bohai and Japan. Learning and Exploration / C.L. Wang. – 1983. – C. 123–133.
29. Гельман, Е.И. Внутренняя и внешняя торговля в государстве Бохай / Е.И. Гельман // Труды института истории, археологии и этнографии ДВО РАН. – 2019. – № 25. – С. 151–166.
30. Ou, Y.X. Xin Tang Shu: Chronicle of Bohai / Y.X. Ou, Q. Song. – Beijing: Zhonghua shu ju, 1975. – Vol. 219. – 6564 p.
31. International trade of lead for glazed tile production in ancient East Asia / D. Chang, J. Cui, Y. Song [и др.] // Archaeometry. – 2024. – T. 66, № 1. – C. 160–181.
32. Гельман, Е.И. Глазурованная керамика и фарфор средневековых памятников Приморья / Е.И. Гельман. – Владивосток, 1999. – 221 с.
33. In pursuit of evidence for local production of Bohai tricolored earthenware: chemical analyses of lead glaze ceramics excavated from Kraskino and Gorbatka in the Russian Maritime Province / F. Junko, N. Akiko, S. Shinya [et al.] // Asian Archaeology. – 2015. – № 3. – С. 145–165.
34. Studies at the Gorbatka site (on Russian) / E.I. Gelman, Y.G. Nikitin, V.I. Boldin [et al.] // Russia and the Pacific. – 2001. – T. 1. – C. 12–19.

35. Gelman, E.I. Bronze production of Bohai people in the valley of the River Il-istaya (on Russian) / E.I. Gelman, Y. Kojima // Humanitarian studies in Eastern Siberia and the Far East – 2013. – T. 5 (25). – C. 49–57.
36. Nikitin, Y.G. Results of the study of the Cherniatino-2 site (on Russian), 2002. – Vol. 213. – 227 c.
37. Harada, Y.Tung-Ching-Ch'êng: report on the excavation of the site of the capital of P'o-hai / [by Yoshito Harada & Kazuchika Komai] (Text in Japanese and English) / Y. Harada. – Tokyo: Far-Eastern Archaeological Society, 1939.
38. Yamazaki, I. Comparing Glaze and Body of Bohai and Tang Sancai / I. Yamazaki // Japanese Society of Study of Oriental Ceramic. – T. 19. – C. 29–34.
39. Гельман, Е.И. Домохозяйства бохайского городища Горбатка // Вестник археологии, антропологии и этнографии. – 2024. – № 1 (64). – С. 103–112.
40. Gelman, E.I. Bohai Sancai from Russian Primorye / E.I. Gelman // ISAC'99. Shanghai. – 1999. – С. 318–321.
41. Гельман, Е.И. Центр и периферия северо-восточной части государства Бохай / Е.И. Гельман // Россия и АТР. – 2006. – № 3. – С. 39–47.
42. A study of the glazing techniques and provenances of Tang sancai glazes using elemental and lead isotope analyses / J.Y. Shen, J. Henderson, J. Evans [et al.] // Archaeometry. – 2019. – T. 61, № 2. – C. 358–373.
43. Analysis of the elemental composition of Tang Sancai from the four major kilns in China using EDXRF / B. Ma, L. Liu, S.-L. Feng [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – T. 319. – C. 95–99.
44. Non-destructive analysis using PXRF: methodology and application to archaeological ceramics / N. Forster, P. Grave, N. Vickery, L. Kealhofer // X-Ray Spectrometry. – 2011. – T. 40, № 5. – C. 389–398.
45. Goren, Y. Non-destructive provenance study of cuneiform tablets using portable X-ray fluorescence (pXRF) / Y. Goren, H. Mommsen, J. Klinger // Journal of Archaeological Science. – 2011. – T. 38, № 3. – C. 684–696.
46. Wilke, D. Is Non-destructive Provenancing of Pottery Possible With Just a Few Discriminative Trace Elements? / D. Wilke, D. Rauch, P. Rauch // STAR: Science & Technology of Archaeological Research. – 2016. – T. 2, № 2. – C. 141–158.
47. Tykot, R.H. Using Nondestructive Portable X-ray Fluorescence Spectrometers on Stone, Ceramics, Metals, and Other Materials in Museums: Advantages and Limitations / R.H. Tykot // Applied Spectroscopy. – 2016. – T. 70, № 1. – C. 42–56.
48. Marghussian, A.K. Investigation of Neolithic pottery from Ebrahimabad in the central plateau of Iran, utilising chemical-mineralogical and microstructural analyses / A.K. Marghussian, R.A.E. Coningham, H. Fazeli // Journal of Archaeological Science: Reports. – 2017. – T. 16, № 6. – C. 604–615.
49. A preliminary study of the metallurgical ceramics from Kition, Cyprus with the application of pXRF / D. Ioannides, V. Kassianidou, O. Bonnerot, A. Charalambous // Journal of Archaeological Science: Reports. – 2016. – T. 7. – C. 554–565.
50. Henderson, A.R. Testing experimental data for univariate normality / A.R. Henderson // Clinica Chimica Acta. – 2006. – T. 366, № 1-2. – C. 112–129.

51. Archaeometric study of roman tesserae from salamanca (Spain). archaeology and geochemical analysis / V.P. de Dios, M. de los R. de S. García, I. de S. García, R.G. Giménez // *Interdisciplinaria Archaeologica*. – 2018. – T. 9, № 1. – C. 31–42.
52. Zhushchikhovskaya, I.S. Ancient Ceramic Casting Molds from the Southern Russian Far East: Identification of Alloy Traces via Application of Nondestructive SEM-EDS and pXRF Methods / I.S. Zhushchikhovskaya, I.Y. Buravlev // *Heritage*. – 2021. – T. 4, № 4. – C. 2643–2667.
53. Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO<sub>4</sub> ceramic matrices for 90Sr immobilization / E.K. Papynov, O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev [et al.] // *Vacuum*. – 2020. – T. 180. – C. 109628.
54. Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis of SiC and SiC–HfB<sub>2</sub> Ceramics Based on Natural Renewable Raw Materials / N.P. Shapkin, E.K. Papynov, O.O. Shichalin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – T. 66, № 5. – C. 629–637.
55. Cronyn, J.M. The Elements of Archaeological Conservation / J.M. Cronyn / под ред. W.S. Robinson. – London: Routledge, 1990. – 326 c.
56. Microstructure, composition and processing of 15th century Vietnamese porcelains and celadons / P. Colombari, N.Q. Liem, G. Sagon [et al.] // *Journal of Cultural Heritage*. – 2003. – T. 4, № 3. – C. 187–197.
57. Vandiver, P.B. Ancient Glazes / P.B. Vandiver // *Scientific American*. – 1990. – T. 262, № 4. – C. 106–113.
58. Yanyi, G. Raw materials for making porcelain and the characteristics of porcelain wares in North and South China in ancient times / G. Yanyi // *Archaeometry*. – 1987. – T. 29, № 1. – C. 3–19.
59. Cochrane, E.E. Investigating compositional diversity among Fijian ceramics with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS): implications for interaction studies on geologically similar islands / E.E. Cochrane, H. Neff // *Journal of Archaeological Science*. – 2006. – T. 33, № 3. – C. 378–390.
60. Ancient Egyptian Pottery from the Subsurface Floodplain of the Saqqara-Memphis Area: Its Mineralogical and Geochemical Implications\* / M.A. Hamdan, S.M. Martinez, M.T. Garcia Vallès [et al.] // *Archaeometry*. – 2014. – T. 56, № 6. – C. 987–1008.
61. Spataro, M. The New Kingdom settlement of Amara West (Nubia, Sudan): mineralogical and chemical investigation of the ceramics / M. Spataro, M. Millet, N. Spencer // *Archaeological and Anthropological Sciences*. – 2015. – T. 7, № 4. – C. 399–421.
62. Kulkova, M. Paste recipes and raw material sources for pottery-making in hunter-gatherer communities in the forest zone of Eastern Europe (Dnepr-Dvina region, 7–6th millennia BC) / M. Kulkova, A. Mazurkevich, E. Dolbunova // *Journal of Archaeological Science: Reports*. – 2018. – T. 21, № 4. – C. 962–972.
63. Wedepohl, K.H. The Use of Marine Molluskan Shells for Roman Glass and Local Raw Glass Production in the Eifel Area (Western Germany) / K.H. Wedepohl, A. Baumann // *Naturwissenschaften*. – 2000. – T. 87, № 3. – C. 129–132.
64. Freestone, I.C. Strontium Isotopes in the Investigation of Early Glass Production: Byzantine and Early Islamic Glass from the Near East\* / I.C. Freestone,

K.A. Leslie, M. Thirlwall, Y. Gorin-Rosen // Archaeometry. – 2003. – T. 45, № 1. – C. 19–32.

65. The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East / J. Henderson, J.A. Evans, H.J. Sloane [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 2005. – T. 32, № 5. – C. 665–673.

66. Sasanian glass from Veh Ardašīr investigated by strontium and neodymium isotopic analysis / M. Ganio, M. Gulmini, K. Latruwe [et al.] // Journal of Archaeological Science. – 2013. – T. 40, № 12. – C. 4264–4270.

67. Henderson, J. Glass production for the Silk Road? Provenance and trade of Islamic glasses using isotopic and chemical analyses in a geological context / J. Henderson, H. Ma, J. Evans // Journal of Archaeological Science. – 2020. – T. 119. – C. 105164.

68. Tang, X.X. Several problems of Bohai sancai (渤海三彩的几个问题) (in chinese) / X.X. Tang // Knowledge. – 2012. – T. 31, № 2. – C. 26–29.

## **Глава 14. ДАЛЬНЕВОСТОЧНАЯ СЕКЦИЯ НАУЧНОГО СОВЕТА РАН ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ: ИТОГИ ПЯТИЛЕТНЕЙ РАБОТЫ**

---

**Е.К. Папынов, И.Ю. Буравлев, О.О. Шичалин**

*Дальневосточный федеральный университет  
Владивосток, Россия*

**С.Б. Ярусова**

*Владивостокский государственный университет  
Владивосток, Россия*

**Аннотация.** Представлены результаты пятилетней работы Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам в соответствии с ключевыми научными направлениями секции; результаты, демонстрирующие эффективность научно-технической и инновационной деятельности Дальневосточной секции. Приведены успешные примеры внутрироссийской и международной коллaborации с научными и образовательными организациями. Определены дальнейшие направления исследований.

**Ключевые слова:** Научный совет РАН по керамическим материалам, Дальневосточная секция, керамика, композиционные материалы, научные результаты, сотрудничество.

Научный совет РАН по керамическим материалам был создан в 2010 г. при Отделении химии и наук о материалах РАН. В задачи Совета входит проведение анализа состояния и тенденций развития отечественной и мировой науки в области керамических материалов, подготовка рекомендаций для РАН и заинтересованных органов государственной власти, составление координационных планов и научных программ, координация деятельности научно-исследовательских организаций, промышленных предприятий и Российского керамического общества. Научный совет взаимодействует с Европейским керамическим обществом (ECerS), Международным керамическим обществом (ICF) и Всемирной академией керамики (WAC) [1].

До 2020 г. Совет включал секции оксидной керамики, бескислородной керамики, покрытий, композиционной керамики, прозрачных керамических материалов и стеклообразных материалов.

В 2020 г. по инициативе председателя Научного совета РАН по керамическим материалам – академика РАН В.Я. Шевченко была создана Дальневосточная секция Научного совета РАН. В состав секции вошли ученые – специалисты в области технологии современных керамических и композиционных материалов из числа ключевых университетов Дальневосточного региона и научных институтов Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВО РАН): Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток); Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России (г. Владивосток); Владивостокский государственный университет (г. Владивосток); Северо-Восточный федеральный университет (г. Якутск); Сахалинский государственный университет (г. Южно-Сахалинск); Институт материаловедения ДВО РАН (г. Хабаровск); Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

В течение пяти лет ученые Дальневосточной секции в тесной координации с партнерами – российскими и зарубежными научными и образовательными организациями, а также с предприятиями реального сектора экономики (рис. 14.1) активно участвовали в проведении комплексных исследований по ключевым научным направлениям: биокерамика и биостекла; керамические матрицы для иммобилизации радионуклидов; высокотемпературостойкая керамика; функционально-градиентные материалы; магнитная керамика; оптическая керамика; люминофоры; сцинтилляционная керамика; керамика на основе переработки минерального и техногенного сырья; керамические материалы для электрохимии; полимер-керамика; износостойкая керамика и сплавы; биомиметические керамические композиты; керамические объекты культурного наследия региона.

В результате исследований получен широкий спектр многофункциональных материалов с уникальными свойствами [2]:

- остеопластические керамические биокомпозиты на основе волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) в составе с гидроксиапатитом (ГАП) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) для регенерации и реконструкции костных дефектов в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии;
- минералоподобные керамические матрицы структуры перовскита, шеелита, анортита, повеллита, цеолитов и др. для иммобилизации высокоэнергетических изотопов  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и их смесевых композиций для отверженных форм РАО и радиоизотопных изделий;

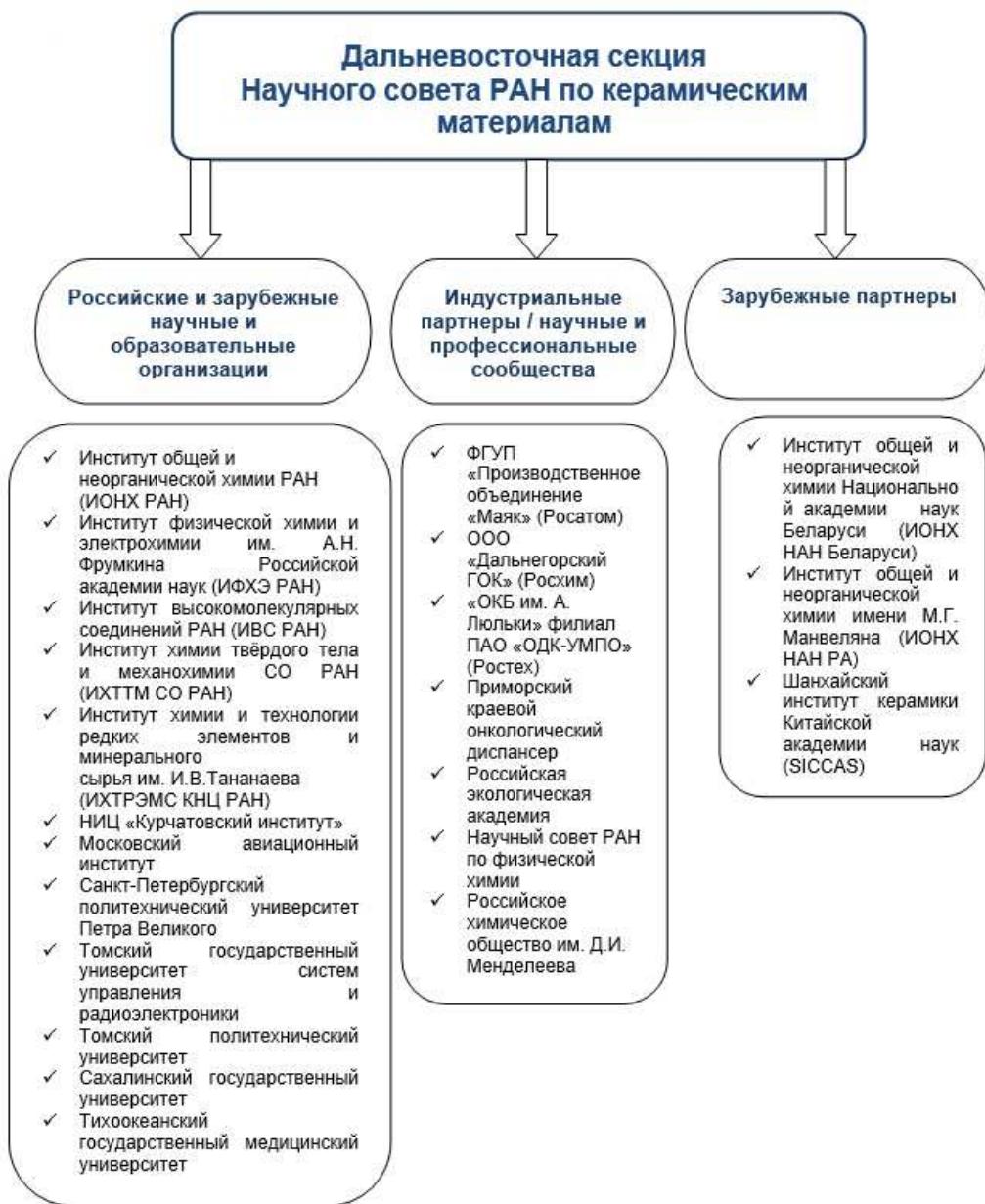


Рис. 14.1. Сотрудничество Дальневосточной секции с российскими и зарубежными партнерами

- двухфазная керамика  $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$  как перспективная система для термоэлектриков n-типа с использованием особенностей двумерного электронного газа;
- керамические топливные композиты  $\text{UO}_2$  в составе с выгорающими поглотителями (ВП) нейtronов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;

- твердотельные люминофоры в форме бифазных керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ce:YAG и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ce:(Y,Gd)AG для использования в качестве преобразователей цвета для светодиодных систем;
- стеклокерамика на основе биоактивного стекла «45S5 Bioglass» для костной имплантологии;
- биомиметические пористые керамические композиты с использованием панцирей морских ежей;
- биокерамика на основе  $\text{ZrO}_2$  и гидроксиапатита (ГАП) для нужд регенеративной и реконструктивной хирургии;
- сцинтилляционная керамика на основе  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Ce:LuAG), легированная  $\text{Ce}^{3+}$ ;
- литийпроводящая керамика состава  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ;
- керамический материал на основе карбида кремния (SiC) и его композитная форма с добавкой диборида гафния (SiC-HfB<sub>2</sub>) для изделий и устройств, работающих в экстремальных термонаруженных условиях эксплуатации;
  - износостойкая керамика, твердые сплавы и высокоэнтропийные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов переходной группы для режущего инструмента;
  - композитная стеклокерамика, состоящая из микрокристаллов tantalата кальция, заключенных в стеклянную оболочку, для лечения больных, нуждающихся в лучевой терапии и др.;
  - игольчатый волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) из различных многокомпонентных систем, в том числе с использованием отходов производства борной кислоты (борогипса);
  - полимерные композиционные материалы на основе сверхвысоко-молекулярного полиэтилена (СВМПЭ), политетрафторэтилена (ПТФЭ), силикатов и алюмосиликатов [2].

За пятилетний период деятельности результаты, полученные учеными Дальневосточной секции, неоднократно были включены в доклады о важнейших научных достижениях российских ученых.

#### Основные достижения:

- Разработан новый способ сверхбыстрого синтеза на основе реакционного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) керамических матриц с каркасной структурой шеелита: стронциевого шеелита ( $\text{SrWO}_4$ ) с высокой способностью к химической иммобилизации высокоэнергетического  ${}^{90}\text{Sr}$  для радионуклидных термоэлектрогенераторов (РИТЭГ) и тепловых установок автономных источников электроэнергии.
- Изготовлен прототип изделий керамических активных зон на основе  ${}^{90}\text{Sr}$  в конструкции источников ионизирующего бета-излучения закрытого типа [3].

- Разработан новый технологический способ получения радиоизотопной продукции в виде источника ионизирующего излучения (ИИИ) открытого типа на основе  $^{90}\text{Sr}$  по технологии реакционного ЭИПС.

- Изготовлен прототип ИИИ открытого типа на основе керамической активной зоны структуры перовскита ( $\text{SrTiO}_3$ ), армированной каркасом из титанового сплава Ti-V-6Al-4V, произведенного аддитивным производством. Высокое качество прототипа ИИИ обусловлено минимальным значением выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$ , высокой трещиностойкостью и механической прочностью, что полностью соответствует ГОСТ Р 50926–96 для отверженных высокоактивных отходов [4–6].

- Синтезирован кристаллический алюмосиликат микромезопористой структуры фожазита, являющийся перспективным в качестве универсального сорбента для обеспечения селективной очистки водных сред от радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , извлечения тяжелого металла  $\text{Pb}^{2+}$ , а также концентрирования ценного РЗЭ в виде  $\text{La}^{3+}$ . Дополнительно доказана эффективность перевода отработанного сорбента в керамическую отверженную форму для потенциального длительного и безопасного захоронения [7, 8].

Результаты пятилетней деятельности секции отражены более, чем в 50 статьях в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах, в 10 патентах, в 2 монографиях и главах в монографиях.

Представлено более 40 докладов на российских и международных конференциях.

Члены Дальневосточной секции входят в организационные комитеты крупных профильных научных мероприятий:

- Международный экологический форум «Сохранение биоразнообразия в Азиатско-Тихоокеанском регионе: 50 лет Программе ЮНЕСКО «Человек и биосфера (МАВ)» (2022);
- VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, посвященная 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия) «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (2023).

В 2024 г. членами Дальневосточной секции организован и успешно проведен IX Международный симпозиум «Химия и химическое образование» в г. Владивостоке, собравший более 200 участников из разных регионов России, стран СНГ и АТР [9, 10]. Всего в рамках работы Симпозиума было представлено около 150 докладов учёных из различных регионов России по секциям: неорганическая, физическая и аналитическая химия; биоорганическая, органическая и элементоорганическая химия; химический дизайн и создание передовых материалов; биомедицинские материалы и технологии; проблемы химического образования; химические аспекты экологии, радиоэкология. По инициативе членов Дальневосточной секции проведена отдельная секция по синхротронным и ней-

тронным исследованиям материалов с участием ученых НИЦ Курчатовский институт КСНИ, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Национального исследовательского Томского политехнического университета, где были рассмотрены результаты исследования керамических материалов, полученные с использованием источников синхротронного излучения. В рамках Симпозиума председателем Дальневосточной секции Е.К. Папыновым организована Третья молодежная школа по радиоэкологии, посвященная памяти выдающегося учёного Дальнего Востока В.А. Авраменко. В рамках Молодежной школы крупнейшими учеными было представлено 18 докладов, связанных с различными аспектами радиохимии и радиоэкологии, в том числе с современными физико-химическими методами переработки жидких радиоактивных отходов, созданием высокоселективных сорбционных материалов, результатами экспедиции по изучению радиоактивности в Тихом океане для установления влияния на окружающую среду последствий аварии на АЭС «Фукусима-1» и др. [11].

По инициативе и при непосредственном участии членов Дальневосточной секции в 2022 г. опубликованы 2 монографии: «Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение» [5] и «Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность» [12] (рис. 14.2).

В монографии «Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение» представлены работы и результаты научных исследований, включающие разнообразные авторские подходы химического синтеза в получении широкого спектра функциональных керамических и композитных материалов на основе оксидов, алюмосиликатов, силикатов, боридов и др., в том числе в составе с полимерными матрицами на основе полиэтилена и политетрафторэтилена. Уделено детальное внимание изучению физико-химических основ формирования состава и структуры материалов, морфологических особенностей, физико-механических характеристик и индивидуальных функциональных свойств. Книга отмечена двумя дипломами – дипломом Дальневосточной книжной выставки «Печатный двор» (конкурс «Лучшая научная книга», номинация «Монографии») и дипломом Российского союза промышленников и предпринимателей.

Коллективная монография «Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность» представлена основными разделами, объединяющими научные исследования, связанные с историческими аспектами развития экологии Дальнего Востока, современными проблемами окружающей среды и предлагаемыми научными разработками для улучшения и сохранения ее качества, а также с вопросами эколо-

гического образования, просвещения и экотуризма. Отдельный раздел посвящен Владимиру Клавдиевичу Арсеньеву – выдающемуся исследователю Дальнего Востока. В 2022 г. исполнилось 150 лет со дня рождения В.К. Арсеньева, и этот год был объявлен годом его имени.



Рис. 14.2. Коллективные монографии членов Дальневосточной секции и дипломы книжной выставки «Печатный двор – 2023»

Членами Дальневосточной секции подготовлены главы в разделе «Научные разработки для улучшения качества окружающей среды», связанные с созданием магнитного сорбента на основе цеолита структуры нозеана для очистки водных сред от радионуклидов цезия и стронция, а также с использованием сорбционных материалов на основе силикатов кальция, полученных из промышленных и растительных отходов. Книга

отмечена дипломом Дальневосточной выставки «Печатный двор» (конкурс «Лучшая научная книга», номинация «Монографии») [13, 14].

В 2024 г. членами Дальневосточной секции подготовлены 2 коллективные монографии: «Комплексная переработка борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов» (под науч. ред. д-ра техн. наук, проф. П.С. Гордиенко; отв. ред. С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев) [15] и «Керамика и композиты: направленный синтез, функциональные свойства, практическое применение» (под науч. ред. Е.К. Папынова; отв. ред. И.Ю. Буравлев, С.Б. Ярусова).

За прошедший период активно развивалось международное сотрудничество с учеными из КНР, Беларуси, Армении и Алжира.

Результатом научного сотрудничества с учеными из Института общей и неорганической химии НАН Беларуси стал цикл научных статей, посвященных разработке эффективных сорбционных материалов, перспективных для создания керамических матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов передовыми методами порошковой металлургии [16–21].

В 2022 г. с Институтом общей и неорганической химии им. М.Г. Манвелляна опубликована совместная глава в коллективной монографии [5], а при поддержке ученых из Алжира по тематике секции опубликована глава в монографии «Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry» (издательство Elsevier) [22].

Активно развивается сотрудничество членов Дальневосточной секции с Шанхайским институтом керамики Китайской академии наук (SICCAS). Это яркий пример продуктивного сотрудничества, позволившего за относительно короткий период совместной работы достичь высоких индикативных показателей, включающих опубликование более 10 научных статей в Scopus и Web of Science первого и второго квартиля, реализацию двух программ по научному обмену специалистов, участие в грантовых конкурсах ведущих научных фондов России и Китая и др.

Председатель Дальневосточной секции Е.К. Папынов с учеными Института наукоемких технологий и передовых материалов (ИТПМ) Дальневосточного федерального университета (ДВФУ) в 2023 г. посетили SICCAS и приняли участие в научных семинарах, организованных коллегами-учеными из Китая. В ходе визита ученыe ДВФУ выступили с пленарными лекциями и заслушали научные доклады исследователей SICCAS в области разработки и изучения новых функциональных керамических материалов, а также в области изучения и сохранения материально-культурного наследия [23].

В сентябре 2024 г. ДВФУ на своей площадке принял ответный визит ученых из SICCAS, в ходе которого произошел обмен опытом и сформировались договоренности о продолжении тесного сотрудничества для

достижения амбициозных планов в рамках реализации исследований, в частности, по ключевым направлениям СНТР РФ.

В ближайшие годы динамично развивающимися направлениями, с которыми связывают перспективы ученые ДВ секции, станут научные исследования в рамках реализации федерального проекта по созданию уникальной научной установки класса «Мегасайенс» на о. Русский (г. Владивосток) в Дальневосточном федеральном округе УНУ «Русский источник фотонов» (синхротрон «РИФ») в соответствии с распоряжением Правительства РФ от 02.06.2022 № 1412-р.

В 2023 г. Министерство науки и высшего образования России поддержало проекты членов ДВ секции по созданию двух молодежных лабораторий, ориентированных на развитие методов рентгеновской дифракции и спектроскопии рентгеновского поглощения для создания новых функциональных материалов. Цель создания лабораторий – развитие кадрового потенциала для выполнения фундаментальных и прикладных научно-технических задач в рамках реализации крупнейшего проекта класса «мегасайенс» [24].

На базе ИТПМ ДВФУ организованы две молодежные лаборатории:

- 1) молодежная лаборатория рентгеноструктурных исследований и инжиниринга материалов;
- 2) молодежная лаборатория структурного материаловедения.

В рамках деятельности созданных молодежных лабораторий планируется активное развитие следующих направлений по профилю Дальневосточной секции:

- структурно-фазовые исследования при синтезе новых функциональных материалов с применением рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения;
- спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов, востребованных в атомной промышленности;
- комплексное исследование технологий синхротронной визуализации для решения задач исследования и сохранения материальных объектов культурного наследия (археологическая керамика).

В результате активной пятилетней работы Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам достигнуты высокие научно-технические результаты, в том числе при активном развитии внутрироссийской и международной коллaborации. Основные итоги деятельности Дальневосточной секции представлены в виде доклада на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (7–12 октября, 2024 г.) [25]. Все это открывает перспективы для более эффективной научно-технической и инновационной деятельности, получения новых

научных результатов, разработки качественных образовательных программ и программ академического обмена.

*Благодарности.* Авторы выражают благодарность Научному совету РАН по керамическим материалам и его председателю академику РАН **В.Я. Шевченко** за инициативу в создании и поддержку деятельности Дальневосточной секции.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Научный совет РАН по керамическим материалам. – URL: [http://www.iscras.ru/?page\\_id=2160](http://www.iscras.ru/?page_id=2160)
2. О создании и деятельности Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам / Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев, О.О. Шичалин // Новые материалы и технологии в условиях Арктики: матер. VI Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи, посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия) (Якутск, 27–29 ноября 2023 г.). – Якутск: Изд-во: СВФУ, 2023. – С. 215–217.
3. Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO<sub>4</sub> ceramic matrices for 90Sr immobilization / E.K. Papunov, O.O. Shichalin, I.Yu. Buravlev [et al.] // Vacuum. – 2020. – Vol. 180. – P. 109628. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109628
4. Ionizing radiation source-open type fabrication using additive technology and spark plasma sintering / E.K. Papunov, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, № 2. – P. 3083–3087.
5. Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 240 с. – ISBN 978-5-9736-0677-0; DOI: <https://doi.org/10/12466/0677-0-2022>
6. Доклад о важнейших научных достижениях российских ученых в 2022 году. Книга 2. Материалы РААЧ, РАО, РАХ, вузов, госкорпораций, ГНЦ и НИЦ РФ. – Москва: РАН, 2023. – С. 68.
7. Study of adsorption and immobilization of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices / O.O. Shichalin, E.K. Papunov, N.P. Ivanov [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 332. – P. 125662. – DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125662
8. Доклад о важнейших научных достижениях российских ученых в 2023 году. Часть 1. Материалы Отделений РАН, РААЧ, РАО и РАХ. – Москва: РАН, 2024. – С. 100, 101.
9. Химия и химическое образование: современные проблемы, тенденции и перспективы развития / Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова, А.А. Белов, В.И. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 303–308. – DOI: 10.31857/S0044457X25030014
10. В ДВФУ начал работу IX Международный симпозиум «Химия и химическое образование». – URL: [https://www.dvfu.ru/institute\\_of\\_high\\_technologies\\_and\\_advanced\\_materials/news/v\\_dvfu\\_nachal\\_rabotu\\_ix\\_mezhdunarodnyy\\_simpoziu\\_m\\_khimiya\\_i\\_khimicheskoe\\_obrazovanie/](https://www.dvfu.ru/institute_of_high_technologies_and_advanced_materials/news/v_dvfu_nachal_rabotu_ix_mezhdunarodnyy_simpoziu_m_khimiya_i_khimicheskoe_obrazovanie/)

11. Члены научной секции «Инженерная и промышленная экология» РЭА (Приморское краевое отделение РЭА) стали организаторами и активными участниками IX Международного симпозиума «Химия и химическое образование» и Третьей молодежной школы по радиоэкологии (Владивосток, 30 сентября – 3 октября 2024 г.). – URL: <https://rosekoakademia.ru/news/chleny-nauchnoj-sekci-inzhenernaya-i-promyshlennaya-ekologiya-re-a-primorskoe-kraevoe-otdelenie-reastali-organizatorami-i-aktivnymi-uchastnikami-ix-mezhdunarodnogo-simpoziuma-ximiya-i-ximiches/>
12. Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография / под ред. В.Ю. Цыганкова, С.Б. Ярусовой. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 380 с. – ISBN 978-5-9736-0685-5; DOI: <https://doi.org/10.24866/0685-5-2022-380>
13. Издательство ВВГУ удостоено награды Дальневосточной выставки «Печатный двор» за лучшие книги. – URL: [https://www.vvsu.ru/latest/article-2151514754/Izdatel\\_stvo\\_VVGU\\_udostoen/](https://www.vvsu.ru/latest/article-2151514754/Izdatel_stvo_VVGU_udostoen/)
14. Коллективные монографии с участием сотрудников ИТМ ДВФУ отмечены дипломами XXIV Дальневосточной книжной выставки «Печатный двор – 2023». – URL: [https://www.dvfu.ru/institute\\_of\\_high\\_technologies\\_and\\_advanced\\_materials/news/kollektivnye\\_monografii\\_s\\_uchastiem\\_sotrudnikov\\_instituta\\_naukoemkikh\\_tekhnologiy\\_i\\_peredovykh\\_materialov\\_dalnevostochnogo\\_federalnogo\\_universiteta\\_otmecheny\\_diplomami\\_xxiv\\_dalnevostochnoy\\_knizhnoy\\_vy/](https://www.dvfu.ru/institute_of_high_technologies_and_advanced_materials/news/kollektivnye_monografii_s_uchastiem_sotrudnikov_instituta_naukoemkikh_tekhnologiy_i_peredovykh_materialov_dalnevostochnogo_federalnogo_universiteta_otmecheny_diplomami_xxiv_dalnevostochnoy_knizhnoy_vy/)
15. Комплексная переработка борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов: монография / кол. авторов; под науч. ред. П.С. Гордиенко; отв. ред. С.Б. Яруса, И.Ю. Буравлев. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2024. – 198 с. – ISBN 978-5-9736-0725-8; DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0725-8>
16. Synthesis of amorphous  $KAlSi_3O_8$  for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / S.B. Yarusova, O.O. Shichalin, A.A. Belov [et al.] // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, № 3. – P. 3808–3817. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.164
17. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for  $^{60}\text{Co}$  immobilization / O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, A.I. Ivanets [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 912. – P. 165233. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165233
18. A novel approach for rice straw agricultural waste utilization: Synthesis of solid aluminosilicate matrices for cesium immobilization / A.E. Panasenko, O.O. Shichalin, S.B. Yarusova [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54. – P. 3250–3259. – DOI: 10.1016/j.net.2022.04.005
19. Effect of  $Mg^{2+}$ -,  $Sr^{2+}$ -, and  $Fe^{3+}$ -substitution on  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{60}\text{Co}$  adsorption on amorphous calcium phosphates: Adsorption performance, selectivity, and mechanism / A.I. Ivanets, A. Zarkov, V.G. Prozorovich [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10. – P. 107425. – DOI: 10.1016/j.jece.2022.107425
20. Adsorption of Co(II) ions using Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates: adsorption modeling and mechanistic aspects / A.I. Ivanets, I.L. Shashkova, N.V. Kitikova [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29. – P. 75989–76002. – DOI: 10.1007/s11356-022-20764-3

21. Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for  $^{60}\text{Co}$  removal and immobilization by spark plasma sintering / O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, N.P. Ivanov [et al.] // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Vol. 59. – P. 05042. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105042
22. Chapter 18 – The use of ultrasonic treatment in technological processes of complex processing of industrial waste: Energetic insights / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry. Editor(s): Oualid Hamdaoui, Kaouther Kerboua, Elsevier. – 2022. – P. 299–313. – ISBN 9780323919371, DOI: 10.1016/B978-0-323-91937-1.00008-6
23. Ученые ДВФУ и Китайской академии наук будут проводить совместные исследования в инновационной деятельности. – URL: [https://www.dvfu.ru/news/fefu-news/uchenye\\_dvfu\\_i\\_kitayskoy\\_akademii\\_nauk\\_budut\\_provodit\\_sovmestnye\\_issledovaniya\\_v\\_innovatsionnoy\\_deyatelnosti/](https://www.dvfu.ru/news/fefu-news/uchenye_dvfu_i_kitayskoy_akademii_nauk_budut_provodit_sovmestnye_issledovaniya_v_innovatsionnoy_deyatelnosti/)
24. Новые молодежные лаборатории откроются в ДВФУ. – URL: [https://www.dvfu.ru/news/news/novye\\_molodezhnye\\_laboratorii\\_otkroyutsya\\_v\\_dvfu/](https://www.dvfu.ru/news/news/novye_molodezhnye_laboratorii_otkroyutsya_v_dvfu/)
25. Сергиенко, В.И. Современное состояние и перспективы развития исследований в области керамических и стеклоподобных материалов на Дальнем Востоке / В.И. Сергиенко, Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7–12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия: сб. тезисов докладов в 7 т. Т. 5. – Москва: ООО «Адмирал Принт», 2024. – 372 с. – С. 334. –ISBN 978-5-00202-669-2

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

---

Монография является вторым научным трудом членов Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам совместно с коллегами из других регионов РФ, а также коллегами из Беларуси; посвящена современным достижениям в области создания, исследования функциональных свойств и поиска областей практического применения керамических и композиционных материалов.

Научное издание приурочено к пятилетию Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам и подготовлено при поддержке Научного совета РАН по керамическим материалам. Дальневосточная секция Научного совета РАН объединяет специалистов в области технологии современных керамических материалов – ученых из числа научных институтов Дальневосточного отделения Российской академии наук (Института химии ДВО РАН, Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, Института геологии и природопользования ДВО РАН, Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН) и ключевых университетов Дальневосточного региона (Дальневосточного федерального университета, Владивостокского государственного университета, Северо-восточного федерального университета им. М.К. Аммосова).

В монографии представлены: результаты исследований по широкому спектру материалов, включая хемоактивные, биомедицинские, ядерные, радиационные, оптические, магнитные, термоустойчивые, износостойкие и другие инновационные материалы, адаптированные для применения в различных отраслях промышленности; работы по получению и исследованию материалов из техногенного сырья, а также впервые представлены результаты развития нового мультидисциплинарного направления на стыке археологии и материаловедения.

В результате активной пятилетней работы Дальневосточной секции Научного совета РАН по керамическим материалам достигнуты высокие научно-технические результаты, что открывает перспективы для более эффективной научно-технической и инновационной деятельности, получения новых научных результатов, разработки качественных образовательных программ и программ академического обмена.

В 2024 г. членами Дальневосточной секции в Дальневосточном федеральном университете организован и успешно проведен IX Международ-

ный симпозиум «Химия и химическое образование», собравший более 200 участников из разных регионов России, стран СНГ и АТР. По инициативе членов Дальневосточной секции проведена отдельная секция по синхротронным и нейтронным исследованиям материалов с участием ученых НИЦ Курчатовский институт ККСНИ, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Национального исследовательского Томского политехнического университета, где были рассмотрены результаты исследования керамических материалов, полученные с использованием источников синхротронного излучения. Данное масштабное мероприятие открывает перспективы расширения состава Дальневосточной секции, а также новые направления научных исследований в рамках реализации федерально проекта по созданию уникальной научной установки класса «Мегасайенс» на о. Русский (г. Владивосток) в Дальневосточном федеральном округе «Русский источник фотонов» (синхротрон «РИФ») в соответствии с распоряжением Правительства РФ от 02.06.2022 № 1412-р.

Авторы монографии надеются, что результаты исследований в области керамических и композиционных материалов будут интересны и полезны специалистам соответствующего профиля, аспирантам, магистрантам и станут основой для развития дальнейших работ по рассмотренным вопросам.

*Е.К. Папынов,*  
председатель Дальневосточной секции Научного совета РАН  
по керамическим материалам, канд. хим. наук

Научное издание

**КЕРАМИКА И КОМПОЗИТЫ: НАПРАВЛЕННЫЙ  
СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА,  
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

**Монография**

Под науч. ред. канд. хим. наук Е.К. Папынова  
Редактор И.Г. Шабунина  
Компьютерная верстка М.А. Портновой

---

**CERAMICS AND COMPOSITES:  
DIRECTED SYNTHESIS, FUNCTIONAL PROPERTIES,  
PRACTICAL APPLICATION**

**Monograph**

Under the scientific editorship of Candidate of Chemical Sciences E.K. Papunov  
Editor I.G. Shabunina  
Computer layout by M.A. Portnova

Подписано в печать 15.07.2025. Формат 70×100/16  
Усл.-печ. л. 23,20. Уч.-изд.л. 22,00. Тираж 500 экз. (I–50). Заказ 358

---

Издательство Владивостокского государственного университета  
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41  
Отпечатано в ресурсном информационно-методическом центре ВВГУ  
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

ISBN 978-5-9736-0741-8



9 785973 607418