

Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ НАНОТРУБЧАТЫХ СЕРПЕНТИНОВ ДЛЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ*

yrndo@mail.ru

В работе исследованы технологические условия синтеза и образования нанотрубчатого борсодержащего серпентина. В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов. В качестве исходных материалов для синтеза борсодержащего хризотила использовали оксид (или гидроксид) магния, кремниевую и борную кислоты при различных молекулярных соотношениях указанных компонентов.

С уменьшением температура уменьшается и скорость взаимодействия между компонентами шихты. Для завершения реакции требуется увеличение времени выдержки, а время выдержки, определяемое скоростью реакций, лимитируется составом исходной шихты: чем больше в исходной шихте кремнезёма, тем дольше протекает процесс серпентинообразования.

Транспортирующим агентом для кремнезёма в гидротермальных условиях служат как вода, так и пар, следовательно, чем больше воды в реакционном объёме автоклава при данной температуре, тем больше в ней растворено кремнезёма, но увеличение количества воды приводит к увеличению давления. При увеличении температуры реакции до 573 °К (давление $9,81 \cdot 10^6$ Па) реакция завершается за два часа. Продукты реакции представлены на рисунке. Содержание атомов бора в хризотиле составляет 10,9 % масс.

Ключевые слова: борсодержащий нанотрубчатый хризотил, состав, условия получения, структура.

Введение.

Исследования в области материаловедения все чаще сталкиваются с вопросом наноструктурирования материалов. Нанокристаллические материалы обладают значительно более высокими показателями микротвёрдости и теплоемкости по сравнению с крупнокристаллическими материалами аналогичного состава. Химическая активность веществ также сильно увеличивается при увеличении их дисперсности. Уменьшение размера кристаллитов рассматривают в качестве эффективного метода изменения свойств твёрдого тела [1]. Кроме того, известно, что соизмеримость длин волн гамма- и рентгеновского излучения ($\lambda \approx 0,1$ нм) и размеров ультрадисперсных частиц обуславливает эффективное усиление когерентного рассеивания рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения, а также тепловых нейтронов на подобных материалах [2]. В частности, применение нанопорошков радиационно-защитных материалов позволяет повысить коэффициент поглощения нейтронов в 1,5 раза, а коэффициент рассеяния γ -излучения – до 30–40 % [3].

Введение наноразмерных частиц в объем композита возможно путем импрегнирования волокнистых нанотрубчатых структур, играю-

щих роль армирующего компонента радиационно-защитной композиционной матрицы. В этом направлении эффективно использование наполнителей на основе нанотрубчатых серпентиновых гидросиликатов, в частности хризотилов, содержащих в своем составе до 14,5 мас. % химически связанной воды, что определяет их высокие нейтронно-защитные свойства. Кроме того, ценность хризотила как армирующего компонента в цементной матрице определяется его механическими и термическими свойствами. Так, недеформированное волокно хризотила имеет предел прочности при растяжении до 3000 МПа, что превосходит данный показатель даже у стали, а модуль упругости находится в пределах $1,6\text{--}2,1 \cdot 10^4$ МПа. При этом материал сохраняет свои свойства при нагревании до температуры 500 °С.

Известно, что бор хорошо поглощает тепловые нейтроны и может изоморфно замещать кремний в минералах. Введение в состав серпентиновых нанотрубок атомов бора повысит нейтронно-защитные свойства композита в тепловой и надтепловой области спектра и обеспечит возможность их равномерного распределения в композиционном блоке защиты [4].

В работе исследованы технологические условия синтеза и образования нанотрубчатого боросодержащего серпентина.

Методика. Все образцы синтезированы из шихты, состоящей из смеси магния и кремниевой кислоты с соотношением компонентов 3 : 2. Исследованные образцы синтезировали при 673 °К, давлении водяного пара $9,81 \cdot 10^7$ Па и суточной изотермической выдержке в присутствии различных добавок.

Основная часть.

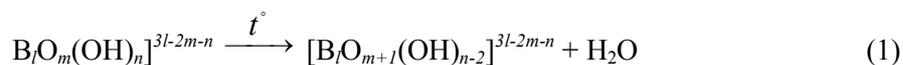
Рассмотрим условия образования боросодержащего серпентина.

Соседство бора и кремния в таблице Менделеева предопределило близости многих физических и химических свойств этих элементов. Бор, как и кремний, в природе встречается чаще всего в виде кислородных соединений. По сравнению с силикатами, кристаллохимия боратов изучена хуже. В отличие от кремния, бор может находиться не только в тетраэдрической координации, но и в плоской – треугольной (B_2O_3).

Еще в 50-е годы прошлого века кристаллохимики считали, что бор в кислородсодержащих структурах находится в тройной координации, а немногочисленные соединения, в которых бор находится: в тетраэдрической координации, считали исключением. Позже, начиная с 80-х годов и по наше время, установлено, что тетраэдрическая координация для боросодержащих соединений не менее характерна, чем тройная

[5]. Тетраэдры бора могут быть как правильными, или почти правильными, так и такими, у которых одна из вершин отстоит несколько дальше или ближе, чем три остальные [5]. Изменчивость конфигурации и симметрии борного тетраэдра сказывается на структуре его соединений. Необходимо отметить, что бораты с тетраэдрической координацией бора получают при повышенных температурах (гидротермальный синтез) и избытке основания (щелочная среда), т.е. другими словами, строение боратов зависит от многих (различных) факторов (в том числе и от валентности катиона). В отличие от кремния, в координационную сферу бора может входить гидроксильная группа, что усложняет исследование структуры боросодержащих минералов.

Объединение изолированных тетраэдров $B(OH)_4$ в полиионы, являясь процессом комплексообразования, не обязательно требует присутствия щёлочи, что объясняется меньшей энергией кристаллической решётки полиионов (роль основания сводится к увеличению доли тетраэдров в растворе в результате реакции $B(OH)_3 + OH^- = B(OH)_4^-$). Замечательным свойством полиионов является их способность полимеризоваться при понижении температуры. При этом вместо двух концевых гидроксильных групп образуется атом кислорода, соединяющий соседние полиионы и связанный с двумя атомами бора. При этом выделяется молекула воды:



Причём, в зависимости от глубины полимеризации возможно образование следующих структур: изолированный полиион–димер, например пинноит – $Mg[B_2O(OH)_6]$, – цепочечный полимер – слоистый полимер – каркас (при образовании цепочечного мотива полиион теряет одну молекулу воды, при возникновении слоистого – две, каркасного – три).

В качестве исходных материалов для синтеза боросодержащего хризотила мы использовали оксид (или гидроксид) магния, кремниевую и борную кислоты. Синтез проводили при молекулярных соотношениях $MgO : SiO_2 : B_2O_3 = 1,5 - 2 : 1 - 0,1 : 0,1 - 1,5$ (учитывая требование $MgO : (SiO_2 + B_2O_3) = 1,5$, т.е., чтобы отношение окислов соответствовало таковому в серпентине), при температурах 423 – 573°К, давлении $9,81 \cdot 10^6 - 2,45 \cdot 10^8$ Па и продолжительности изотермической выдержки 2–72 часа. Полученный материал, в отличие от существующих серпентинов, содержит в своём составе бор. Принадлежность синтезированной фазы к серпентину

доказывается результатам рентгеновского анализа.

В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов.

Боросодержащий хризотил можно получить, например, из шихты, состоящей из оксида магния, кремниевой и борной кислот, измельчённых до полного прохождения через сито 008, взятых в молекулярном соотношении $MgO : SiO_2 : B_2O_3 = 1,5 : 0,5 : 0,5$ и тщательно перемешанных в сухом состоянии. Навеску подготовленной таким образом шихты автоклавировали в течение 1 часа при 573 °К с изотермической выдержкой при этой температуре 24 часа (давление $9,81 \cdot 10^7$ Па).

Полученный продукт, высушенный в сушильном шкафу при 273 – 383 °К, согласно данным рентгеновских порошковых дифрактограмм, является серпентином.

Боросодержащий хризотил другого состава получали из шихты с соотношением компонен-

тов $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1,5 : 0,1 : 0,9$, автоклавируемой при $573 \text{ }^\circ\text{K}$ и $2,45 \cdot 10^8 \text{ Па}$ (предельное давление, на которое рассчитаны наши автоклавы), с изотермической выдержкой при этой температуре 5 часов. Согласно рентгенометрическим данным, продуктом синтеза является серпентин. Аналогичные результаты получаются и при давлении $9,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$ и $9,81 \cdot 10^7 \text{ Па}$, т.е. давление не влияет на стабильность синтезированной фазы, что хорошо согласуется с литературными данными для серпентина.

С уменьшением температура уменьшается и скорость взаимодействия между компонентами шихты. Для завершения реакции требуется увеличение времени выдержки, а время выдержки, определяемое скоростью реакций, лимитируется составом исходной шихты: чем больше в исходной шихте кремнезёма, тем дольше протекает процесс серпентинообразования.

Волокнистые кристаллы получены и из шихты, состоящей из исходных компонентов в соотношении $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2,4 : 0,1 : 1,5$, при давлении $9,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$ и температуре $423 \text{ }^\circ\text{K}$. При этой температуре для завершения процесса серпентинизации требуется трое суток, ввиду того что растворимость кремнезёма очень мала. Транспортирующим агентом для кремнезёма в гидротермальных условиях служат как вода, так и пар, следовательно, чем больше воды в реакционном объёме автоклава при данной температуре, тем больше в ней растворено кремнезёма, но увеличение количества воды приводит к увеличению давления. При увеличении температуры реакции до $573 \text{ }^\circ\text{K}$ (давление $9,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$) реакция завершается за два часа. Продукты реакции представлены на рисунке. Содержание атомов бора в хризотиле составляет 10,9 % масс.

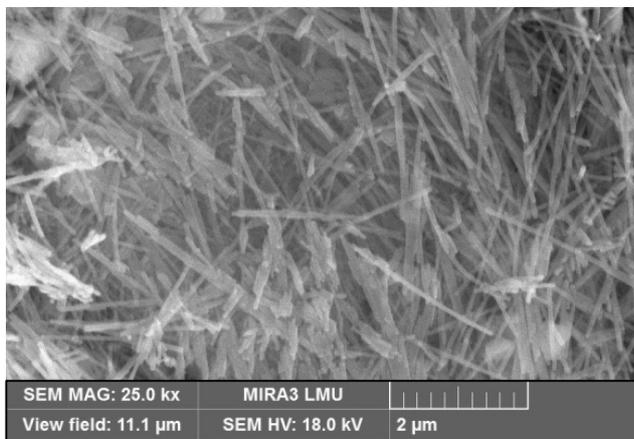


Рис. Серпентин состава $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{SiB}_3\text{O}_{10}$; синтез при $573 \text{ }^\circ\text{K}$ и $9,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$ в течение 2 час

Выводы.

Исследованы технологические условия синтеза и образования нанотрубчатого боросодержащего серпентина. В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов. В качестве исходных материалов для синтеза боросодержащего хризотила использовали оксид (или гидроксид) магния, кремниевую и борную кислоты при различных молекулярных соотношениях указанных компонентов.

С уменьшением температура уменьшается и скорость взаимодействия между компонентами шихты. Для завершения реакции требуется увеличение времени выдержки, а время выдержки, определяемое скоростью реакций, лимитируется составом исходной шихты: чем больше в исходной шихте кремнезёма, тем дольше протекает процесс серпентинообразования.

Транспортирующим агентом для кремнезёма в гидротермальных условиях служат как вода, так и пар, следовательно, чем больше воды в реакционном объёме автоклава при данной температуре, тем больше в ней растворено кремнезёма, но увеличение количества воды приводит к увеличению давления. При увеличении температуры реакции до $573 \text{ }^\circ\text{K}$ (давление $9,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$) реакция завершается за два часа. Продукты реакции представлены на рисунке. Содержание атомов бора в хризотиле составляет 10,9 % масс.

**Работа выполнена при поддержке базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект №1300.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, №1. С. 55–83.
2. Артемьев В.А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 6. С. 5–9
3. Гульбин В.Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2. № 3. С. 272–286
4. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. 2006. № 3. С. 22.
5. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов // Издательство: Наука, 2008. 760 с.

Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I.

SYNTHESIS OF BORON-CONTAINING NANOTUBULAR SERPENTIN FOR RADIATION AND PROTECTIVE CONSTRUCTIONAL CEMENT COMPOSITES

In work technological conditions of synthesis and formation of nanotubular boron-containing serpentine are researched. Depending on the quantity containing in the synthesized pine forest phase, products of hydrothermal synthesis possess various capability of absorption of thermal neutrons. As initial materials for synthesis of boron-containing chrysotile used oxide (or hydroxide) magnesium, silicon and boric acids in case of various molecular ratios of the specified components.

With reduction temperature decreases also the speed of interaction between furnace charge components. Completion of reaction requires increase in hold time, and the hold time determined by the speed of reactions is limited by composition of initial furnace charge: the more in initial furnace charge of silicon dioxide, the process of a formation of serpentine proceeds longer.

Serve as the transporting agent for silicon dioxide in hydrothermal conditions both water, and steam, therefore, the more waters in reactionary amount of the autoclave at this temperature, the more in it it is dissolved silicon dioxide, but increase in an amount of water leads to increase in pressure. In case of increase in temperature of reaction to 573 °K (pressure of 9,81·10⁶ Pas) reaction comes to the end in two hours. Products of reaction are provided in the drawing. Content of atoms of pine forest in chrysotile constitutes 10,9 % of masses.

Key words: *boron-containing nanotubular chrysotile, structure, obtaining conditions, structure.*

Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: yrndo@mail.ru

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, директор химико-технологического института.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: belpavlenko@mail.ru