

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/22092

*Медведев Е.Ф., д-р техн. наук*  
*Российский федеральный ядерный центр –*  
*Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики*  
*Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.*  
*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА В ВОДНОЙ СРЕДЕ СИЛИКАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ

minjko\_n\_i@mail.ru

*Изложены условия и особенности синтеза в водной среде многокомпонентных стеклообразующих силикатных и боросиликатных составов, содержащих РЗЭ, свинец, магний, кальций, алюминий и серебро. Отмечено, что в ходе сушки за счёт естественного испарения воды происходило фазовое разделение в форме капельной ликвиции и кристаллизации. Приведены соответствующие фотографии.*

**Ключевые слова:** нанотехнология, синтез, водная среда, РЗЭ, свинец, магний, кальций, алюминий, серебро, лимонная кислота, алюминон, ликвиция, кристаллизация.

Химия неорганического стекла – динамично развивающаяся отрасль материаловедения, определяющая технический прогресс во многих областях науки и техники. Основное преимущество отрасли обусловлено широкой материальной базой: в технологии стекла применяются 83 из известных элементов, а число возможных комбинаций (составов) бесконечно. Стекло перспективно для интенсивно развивающейся водородной энергетики, в частности, управляемого термоядерного синтеза с применением мощных лазеров (ЛТС). Принципиально процесс состоит в синтезе  $^3\text{He}$  из дейтерия D и трития T с выделением нейтрона и тепловой энергии. Одна из сложнейших задач ЛТС – устранение гидродинамической неустойчивости образующейся плазмы, что зависит от равномерности облучения, совершенства формы и состава мишени (стеклянной микросферы), наполненной газобразной смесью изотопов водорода. Если ответ на первый вопрос лежит в области физики, то решение последних задач – прерогатива материаловедения. Ключевой задачей современного материаловедения является применение нанотехнологий для синтеза химически однородных веществ.

Цель работы заключалась в разработке способов синтеза в водной среде химически однородных силикатных и боросиликатных композиций с РЗЭ, свинцом, магнием, кальцием, алюминием и серебром и изучении их деградации в ходе сушки.

Итак, для лазерно-физических исследований необходимы стеклянные микросферы диаметром порядка миллиметра и стенкой не толще десятых долей микрона, однородные по составу, содержащие элементы для диагностики нейтронного и рентгеновского излучения – редкоземельные элементы (РЗЭ) и свинец соответственно. Целесообразно применение магния, кальция и алюминия, в традиционной технологии они повышают механическую прочность и химическую стойкость стекла. Добавка серебра будет способствовать удержанию водорода в структуре стекла и замедлит его утечку из наполненных газом микросфер. Отметим, что непроницаемых для водорода стёкол не существует [1]. Очевидно, промышленные технологии не подходят для изготовления стеклянных микросфер.

В нанотехнологии стёкол перспективны синтез в водном растворе и золь-гель способы с использованием кремнийорганических компонентов [2,3], когда простое перемешивание позволяет гомогенизировать состав веществ на молекулярном уровне. Однако некоторые особенности исходных веществ существенно осложняют синтез в растворе.

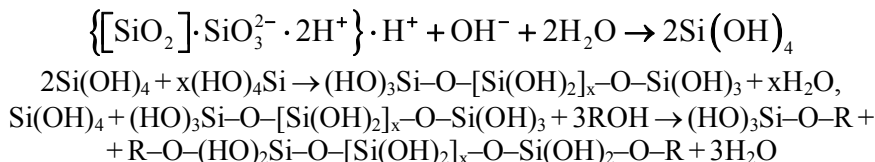
В отличие от органического геля, образующегося при полимеризации разветвлённых олигомеров, формирующих гигантский кластер (собственно гель), неорганический силикатный гель формируют растущие фрактальные агрегаты, образованные мицеллами:



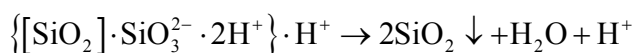
мицелла

Рост мицелл происходит, когда катионы  $H^+$  внешней координационной сферы взаимодействуют с анионами  $OH^-$ , а катионы  $H^+$  внутренней координационной сферы – со "свободными" анионами  $SiO_3^{2-}$ . Близко расположенные факталы, объединяясь, образуют гель. Кислотность–

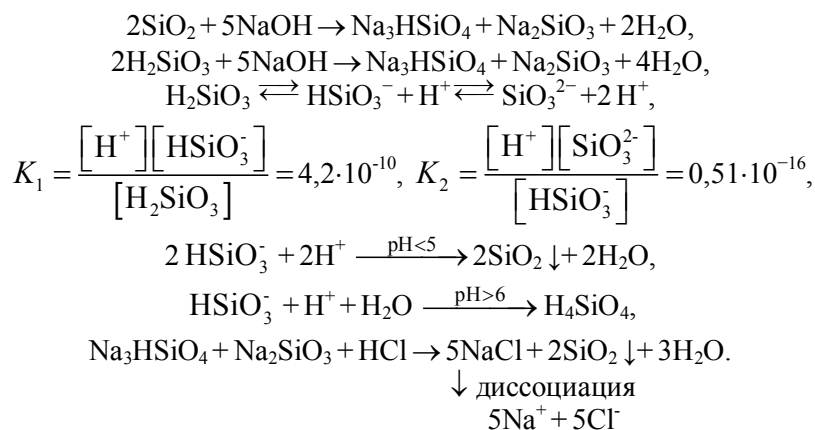
основность среды – критичный фактор для синтеза силикатов. В щелочной среде анионная часть мицеллы гидролизуеться до ортокремниевой кислоты  $(Si(OH)_4 \equiv H_4SiO_4)$ , затем происходит поликонденсация и синтез силикатов



В кислой среде мицеллы разрушаются с выделением осадка  $SiO_2$ , и дальнейший синтез уже невозможен:



Схему фазообразования можно представить следующим образом:



Приведенные схемы объясняют устойчивость силикатов в щелочной среде и неустойчивость в кислой среде. Такие элементы как Mg, Al, Ca, Ag, Pb преимущественно растворяются в кислотах, но даже следовых количеств неорганических кислот достаточно, чтобы нарушить устойчивость силикатов и вызвать образование осадка  $SiO_2$ .

В многокомпонентных составах, в том числе с несколькими стеклообразователями, высока вероятность фазового разделения и спонтанной кристаллизации. Это явление интересно гносеологически, но нежелательно для технологии микросфер. В то же время с учётом особенностей стеклообразного состояния можно предположить, что вследствие статистического распределения фрагментов фаз поликомпонентный состав будет способствовать упрочнению структуры стекла и снижению его пористости.

Вода – универсальный растворитель с гетерополярными ионно-ковалентными связями. Её молекулы входят в

координационные сферы реагентов, а диполи усиливают диссоциацию и реакционную способность веществ. Обладая аномально высокой теплоёмкостью, вода облегчает силикато- и стеклообразование. Ассоциируясь, её молекулы способствуют структурированию растворов и гелеобразованию. Валентный угол  $\angle HOH$   $104,3^\circ$  близок к углу  $109,5^\circ$  в тетраэдрах  $[SiO_4]$ , это способствует закреплению воды в структуре стекла [4, 5]. Однако вода не растворяет оксиды свинца и РЗЭ; карбонаты и гидроксиды  $MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$  слабо растворимы. Поэтому лучше использовать промежуточные формы, например, комплексные соединения.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что в силикатной и боросиликатной средах могут растворяться цитраты РЗЭ, свинца и серебра. Лимонная кислота хорошо растворяется в воде и уникальна тем, что три её карбоксильные  $COOH$ -группы

Таблица 1

**Схема получения растворов основных и дополнительных компонентов стеклообразующего состава (типовые условия)**

Эксперимент		Порядок действий	Объём раствора $V, \text{ л}$		рН среды		Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время $\tau, \text{ мин}$	Навеска $m, \text{ г}$
Номер	Выполняемое действие		$V_n$	$V_k$	$\text{pH}_n$	$\text{pH}_k$			
1	Растворение NaOH	итв	–	0,1	5,5 <sup>в</sup>	12	50	10	7
2	Получение водной суспензии $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	итв	–	0,1	5,5	5,5	25	10	4,6
3	Синтез NaSi	1→2	0,1	0,1 <sup>у</sup>	5,5 <sup>в</sup>	12	97	270	ир
4	Растворение лимонной кислоты в воде	итв	–	0,05	5,5 <sup>в</sup>	2	25	5	1,5
5	Получение водной суспензии PbO	итв	–	0,05	5,5 <sup>в</sup>	5,5 <sup>в</sup>	25	10	0,5
6	Синтез PbCA	4→5	0,05	0,1 <sup>у</sup>	5,5 <sup>в</sup>	3,5	25	140	ир
7	Синтез PbCANaSi	3→6	0,1	0,14	2	12	25	140	ир
8	Растворение $\text{H}_3\text{BO}_3$	итв	0,1	0,1	5,5 <sup>в</sup>	5,5	25	10	0,5
9	Растворение KOH	итв	–	0,05	5,5 <sup>в</sup>	12	25	10	1,3
10	Синтез бората калия	9→8	0,1	0,14	5,5	12	25	35	ир
11	Совместное растворение $\text{Li}_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	итв	–	0,1	5,5 <sup>в</sup>	5,5	25	10	LiS0,05 TU0,24
12	Синтез NaBSi	3→8	0,1	0,14	5,5	12	25	90	ир
13	Синтез LiSTUNaSi	3→11	0,1	0,12	5,5	12	25	10	ир
14	Растворение алюминона	итв	0,05	0,05	5,5	5,5	25	5	0,1
15	Синтез $\text{R}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CA}-\text{TU}-\text{Alu}$	10, 12, 13, 14→7	0,45	1	12	12	25	30	ир

Примечание. Индексы "н" – начальный рН, "к" – конечный рН, "в" – вода, "у" – после упаривания раствора; "итв" – использовано твёрдое вещество; "ир" – использован раствор; "→" – порядок добавления реагентов: перед знаком "→" – добавляемый реагент, после "→" – среда; NaSi, NaBSi, Na-BSi, PbCA, LiS, NaB, KB, CA, TU, Alu – силикат натрия, боросиликат натрия, продукт взаимодействия NaOH со смесью борной и кремниевой кислот (BSi), суспензия после взаимодействия PbO с лимонной кислотой  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (citric acid), сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , борат натрия, борат калия, тиомочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  и алюминон  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$  соответственно участвуют в реакциях с металлами, а гидроксильная OH-группа может обеспечить сродство с щелочной кремнийсодержащей средой. РЗЭ, свинец и серебро комплексообразователи, поэтому в качестве комплексона была выбрана лимонная кислота.

Для синтеза использовались два вида мешалок, электроплита и дозатор. В основном перемешивание проводилось на магнитной мешалке; при образовании вязких суспензий применялась стеклянная пропеллерная мешалка с электроприводом, которая укреплялась на штативе над раствором. Для растворения кремниевой кислоты требовался длительный нагрев на электроплите до 97–100 °С и интенсивное перемешивание. Все процессы контролировались рН-метрически, для идентификации фазового состава применялась ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ и рентгенография, лазерный микронзондовый спектроскопический анализ.

Условия, последовательность получения растворов и компонентные составы приведены в табл. 1 и работах [6–11].

#### Получение натриевоборосиликатного раствора

При получении натриевоборосиликатного раствора необходимо строго соблюдать последовательность синтеза. Вначале растворялась кремниевая кислота, а оставшийся раствор гид-

роксида натрия использовался для получения боратного раствора. Затем оба раствора смешивались. При одновременном нахождении кислот в реакторе из-за конкурентного взаимодействия с гидроксидом натрия часть кремниевой кислоты оставалась в нерастворённом состоянии, для её растворения требовалось дополнительное количество щелочного раствора, но это изменяло условия синтеза и состав конечного продукта. Экспериментально определены пределы изменения силикатного модуля  $n_{\text{Si}}$ , выразившего отношение концентраций оксидов кремния и натрия:  $1 \leq n_{\text{Si}} \leq 3,4$ , при силикатном модуле  $n_{\text{Si}} > 3,4$  синтез в водной среде невозможен.

В ходе сушки растворов силиката натрия происходила ликвация (рис. 1 а), а затем кристаллизация. На синтез силикатов разной стехиометрии при модуле  $n_{\text{Si}} \approx 3$  (рис. 1 б) указывали несимметричные пики в области ИК-спектров при 1250–750  $\text{см}^{-1}$ : высококремнезёмистых силикатов (полосы с максимумами при 1000–750  $\text{см}^{-1}$ ) и высокощелочных (полосы с максимумами при 1250–1000  $\text{см}^{-1}$ ). Рентгенофазовым методом определены моно- и дисиликат натрия, а

также  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  как продукт взаимодействия щелочного компонента с  $\text{CO}_2$  воздуха. При одном и том же модуле образовались структурно разные силикаты натрия: на рис. 1 б светлая область обогащена, а тёмная обеднена  $\text{SiO}_2$ . На поверхности обнаружены двухмерные дендриты (рис. 1 в) и редко встречающиеся в неорганической химии сферолиты, симметричные относительно своего центра (рис. 1 з, д), откуда происходило их развитие. При небольшом числе зародышей и высокой скорости кристаллизации в двух направлениях образовались лучи из связанных между собой упорядоченных и аморфных участков, создававшие характерную для радиальных сферолитов светотеневую картину. В органических веществах их формируют специфически

уложенные полимерные цепочки [12]. Дендриты и сферолиты на поверхности геля – разновидности двухмерного силиката натрия.

Кристаллизация в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  происходила иначе (рис. 1 е–к). Вначале на поверхности раствора образовались сростки кристаллов в виде игл длиной около 1 мм, на них как на каркасе формировались кристаллические пластины, послужившие основой для формирования трёхмерных кристаллов  $\text{NaB}(\text{OH})_4$  в виде усечённых пирамид в результате послойного роста. В ходе сушки боросиликата  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  на его поверхности образовались дендриты в виде сростков полых трубок (рис. 1 л, м).

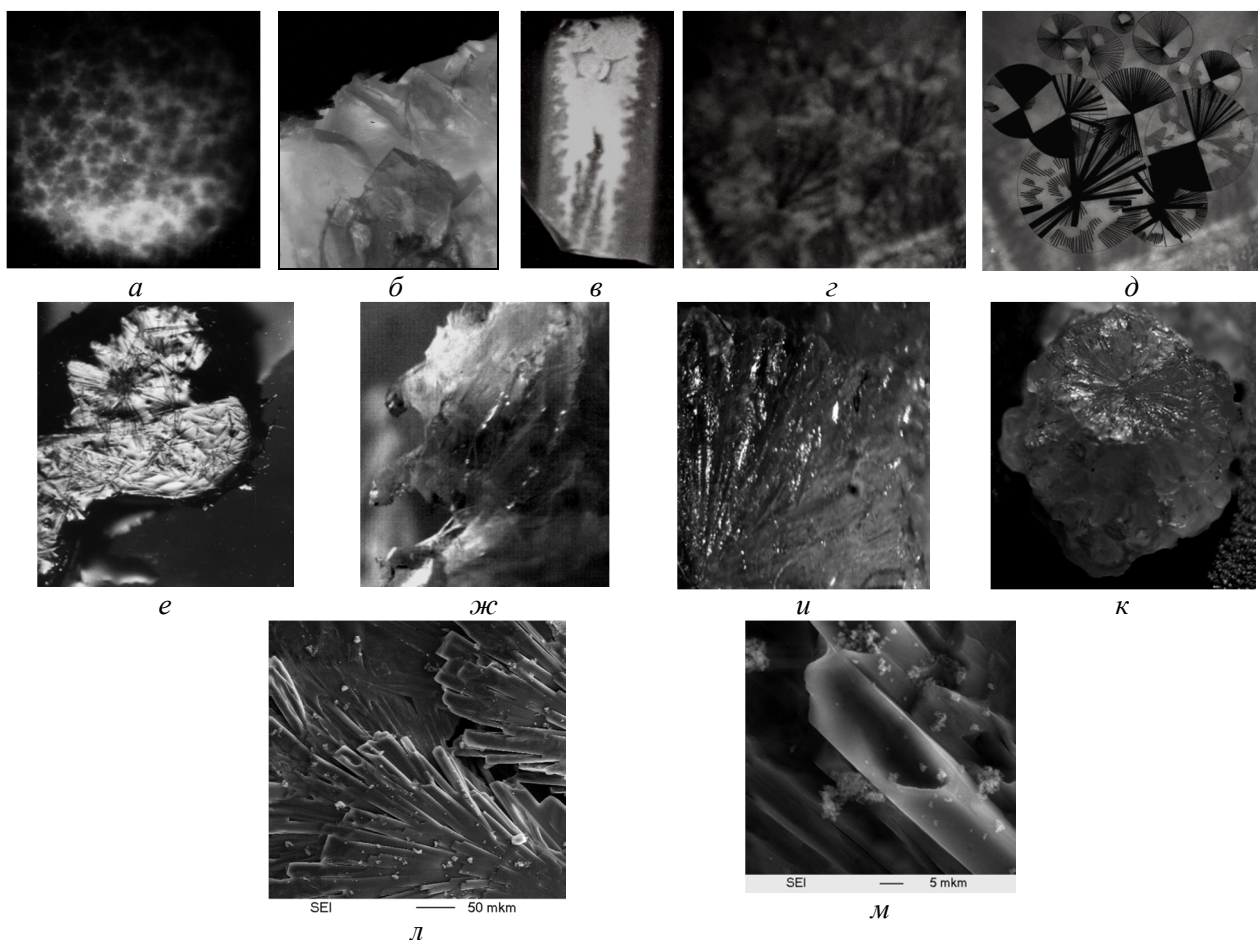


Рис. 1. Фазовое разделение в среде силиката натрия, бората натрия и боросиликата натрия<sup>1</sup>: а – следы ликвации в силикате натрия,  $\times 54$ , б – формы кристаллов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\times 54$ , в – растущие по периметру дендриты силиката натрия,  $\times 54$ ; в – сферолиты на поверхности натриевосиликатного геля,  $\times 23$ , з – тот же снимок после обработки; е – сростки игольчатых кристаллов бората натрия,  $\times 23$ ; жс – игольчатые кристаллы бората натрия с нарощим основным монолитом,  $\times 23$ ; и – кристаллическая пластина в началероста монолита бората натрия,  $\times 23$ ; к – кристалл–монолит бората натрия; л – общий вид дендрита на поверхности ксерогеля боросиликата натрия; м – фрагмент дендрита (трубка) вой для формирования трёхмерных кристаллов  $\text{NaB}(\text{OH})_4$ <sup>2</sup> в виде усечённых пирамид в результате послойного роста. В ходе сушки боросиликата  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  на его поверхности образовались дендриты в виде сростков полых трубок (рис. 1 л, м).

<sup>1</sup> Здесь и далее приведены фотографии, полученные Е. Ф. Медведевым при технической помощи Ю. Ф. Мешалкина; А. А. Аушевым, В. И. Пуховой и А. Ф. Ковыловым (РФЯЦ–ВНИИЭФ).

<sup>2</sup> Борат натрия идентифицирован в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИХС им. И. В. Гребенщикова РАН (г. Санкт–Петербург) И. Г. Поляковой, А. Е. Лапшиным и Ю. Ф. Шепелевым.

Таким образом, при взаимодействии в водной среде кремниевой и борной кислот с гидроксидом натрия высока вероятность синтеза ряда веществ, отличавшихся по компонентному, фазовому составу и механизму образования.

#### Получение раствора силиката натрия с магнием и кальцием

Для синтеза применялись мелкодисперсные порошки  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$ . Отдельно получались водные суспензии  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ , растворы силиката натрия и лимонной кислоты  $C_6H_8O_7$ . Раствор кислоты при нагревании дозатором добавлялся к суспензиям до получения прозрачных бесцветных растворов. Из кальцийсодержавшего раствора при нагревании удалялся газ, это указывало на образование цитрата и

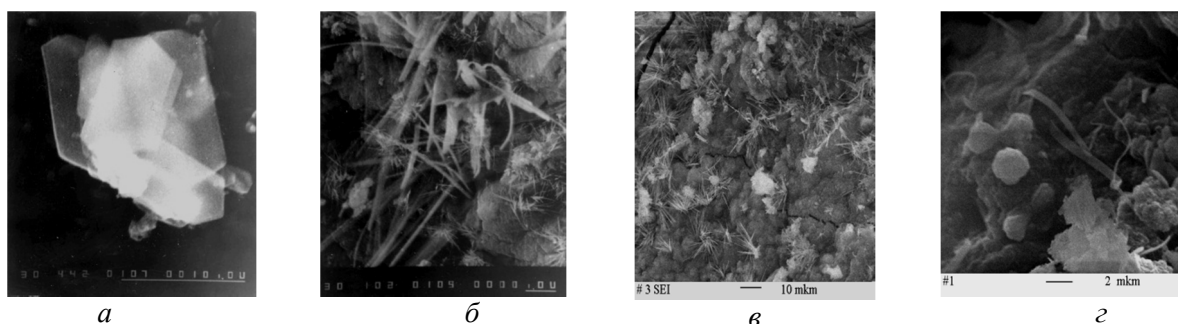


Рис. 2. Рентгеновские микрофотографии ксерогелей  $Na_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-C_6H_8O_7-H_2O$  (а-в) и  $Na_2O-CaO-SiO_2$  (z): сростки кристаллов а – пластинчатые,  $\times 4400$ ; б – игольчатые ( $\times 1000$ ); в, z – разные формы кристаллов внутри ксерогелей (фотографии получены в режиме псевдообъемного изображения поверхностных слоёв SEI)

#### Получение раствора вещества системы $\Sigma R_2O-RO-PbO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-C_6H_8O_7-C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3-H_2O$ ( $R_2=Li, Na, K$ ; $R=Mg, Ca$ )

В отдельности были получены основной, промежуточные растворы и раствор алюминона  $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$  (дополнительный комплексон). В лимонной кислоте отдельно растворялись  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$ . Полученные растворы компонентов смешивались в одном реакционном сосуде. После добавления алюминона произошло окрашивание в интенсивный малиновый цвет. Итоговый раствор являлся суммой механически перемешанных десяти промежуточных растворов. Во время сушки происходило локальное пересыщение раствора и фазовое разделение в форме ликвации и кристаллизации (рис. 3).

#### Получение раствора силиката натрия с алюминием

Для синтеза (табл. 1) использовались алюминон  $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$  – индикатор для обнаружения ионов  $Al^{3+}$ ; и трихлорид  $AlCl_3$ , мелкодисперсное кристаллическое вещество. В воде растворялись  $AlCl_3$  и отдельно при нагревании алюминон. После добавления алюминона к раствору  $AlCl_3$  наблюдалась характерная малино-

$CO_2$ . После смешивания растворов с силикатом натрия прозрачность сохранялась 15–20 минут. Затем наблюдалась опалесценция. Через 1–2 часа образовался гель.

Рентгеновские микрофотографии геля (рис. 2) свидетельствовали о сложном фазовом составе верхнего слоя и внутренней части вещества системы  $Na_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-C_6H_8O_7-H_2O$ . Сверху, на границе фаз "вещество–воздух", образовались пластинчатые кристаллы и сростки, внутри обнаружены сростки тонких игл и кристаллы в форме узких полос типа штапеля (рис. 2 а – в). Вещество в основном крупнозернистое, структура которого напоминала структуру ксерогеля системы  $Na_2O-CaO-SiO_2$  (рис. 2 z).

во–красная окраска. Качественной реакцией с  $AgNO_3$  обнаружено присутствие ионов  $Cl^-$ . После добавления нескольких капель 10-ти процентного раствора аммиака раствор алюминия смешивался с раствором силиката натрия. Силикатный раствор окрасился в розовый цвет, который усиливался постепенно (признак комплексобразования) без нарушения прозрачности. Со временем образовался опалесцирующий гель.

#### Получение раствора силиката натрия с серебром

Оксид  $Ag_2O$  в воде не растворяется. Поэтому вначале получалась водная суспензия, в неё при перемешивании дозатором добавлялась лимонная кислота (табл. 1) до получения прозрачного бесцветного раствора. После смешивания с раствором силиката натрия итоговый раствор окрасился в жёлтый постепенно усиливавшийся цвет. Спустя сутки он стал коричневым, через несколько дней – тёмно-коричневым, прозрачность сохранилась. По мере испарения воды наблюдалась опалесценция (признак гелеобразования). Через 6 недель от начала синтеза гель утратил текучесть и уменьшился в объёме вдвое. Через 7 недель появились трещины; на 8-й неделе гель

отделился от стенок ёмкости. Сушка завершилась через 9 недель. На поверхности непрозрачного тёмно-коричневого геля отмечалась структура "капли в матрице".

Потемнение обусловлено содержанием фотохромного серебра, так как сушка проводилась при естественном освещении.

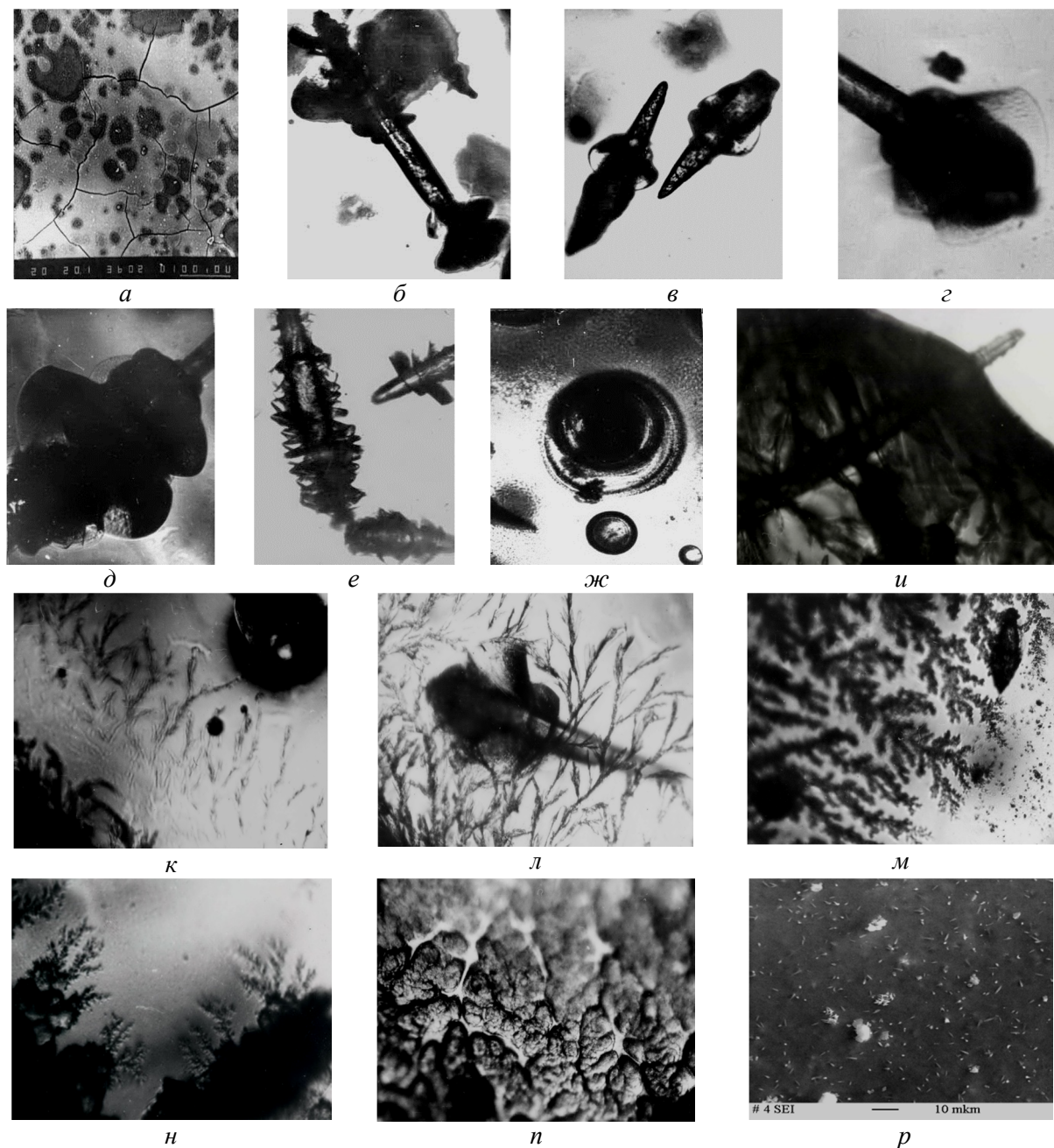


Рис. 3. Фазы в шихте, содержащей свинец: *a* – ликвация,  $\times 200$ ; кристаллы игольчатой формы с теневыми картинками потоков *б*, *в* – внешний вид,  $\times 23$ ; *з*–*е* – фрагменты, *ж* – кристалл, расположенный перпендикулярно поверхности геля,  $\times 23$ ; *и* – кристалл, частично находящийся в геле и над его поверхностью,  $\times 54$ ; рост дендритов (*к*–*п*,  $\times 23$ ) на поверхности геля, *к* – зарождение на границе "подложка–гель–воздух", *л* – растущие ветви, *м* – центры дендритообразования ввиду справа на свободном поле, *н* – развитие новых ветвей на сформировавшихся дендритах, *п* – завершение роста дендритов; *р* – игольчатые микрокристаллы расположены перпендикулярно поверхности геля

Рентгеновским методом установлено фазовое разделение в форме капельной ликвации (рис. 4). На фотографиях видны "кратеры" – капли, ограниченные выступавшими валиками (рис. 4 *а*–*в*). Впоследствии из их сформировались

цилиндрические образования, высота которых много меньше диаметра (рис. 4 *з*, *д*), состоящие из доменов (рис. 4 *е*). По элементному составу фазы на поверхности и внутри вещества ничем не отличались.

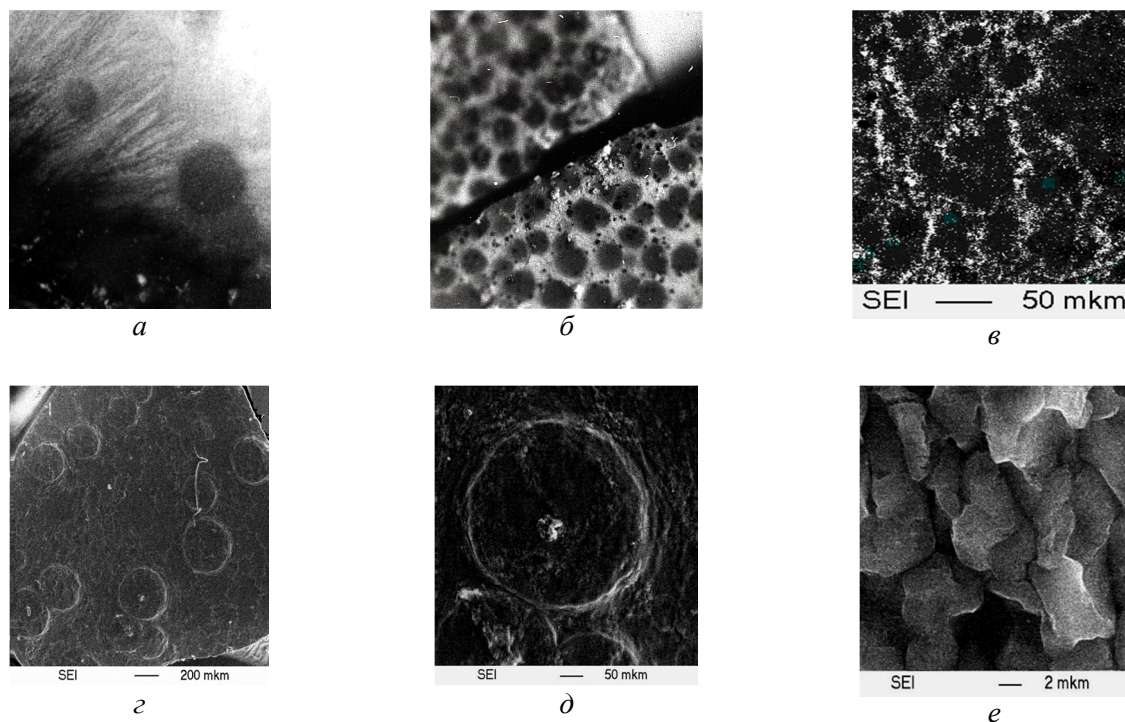


Рис. 4. Структура геля системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7-\text{H}_2\text{C}_{22}\text{N}_3\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}$ :  
*a, б* – сферические образования на изломе и поверхности геля соответственно ( $\times 2$ ); *в–д* – панорама капель-"кратеров" и выступающих "цилиндров" соответственно; *е* – фрагмент поверхности "цилиндра" (домены)

#### Получение раствора вещества системы

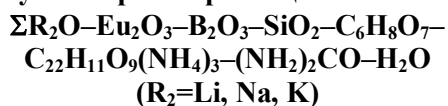


Схема получения раствора  $\Sigma\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  приведена в табл. 1. Сначала при нагревании в воде растворялась лимонная кислота (рН 2). В горячий раствор при перемешивании в несколько приёмов добавлялся порошок оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  до полного растворения, затем – алюминон, растворы силиката натрия, борной кислоты и карбамида. Итоговый прозрачный малинового цвета раствор (рН 12) после разбавления водой до плотности 1,1–1,2 г/мл использовался для изготовления микросфер по методу капель. Для получения фритты раствор, не разбавляя, нагревался в муфельной печи до  $80^\circ\text{C}$  до получения пены. После растирания пены получившийся порошок рассеивался на фракции. Из порошка при  $1200^\circ\text{C}$  было сварено прозрачное стекло с большим количеством мелких пузырей. Это указывало на газонасыщенность синтетической шихты, что благоприятно для изготовления полых микроизделий. В контрольных опытах после быстрого замораживания жидким азотом растворы с  $C_{\text{Eu}_2\text{O}_3} \geq 5$  мас. % хранились ~3 месяца в морозильной камере при  $-15^\circ\text{C}$ , затем размораживались при  $+20^\circ\text{C}$  и использовались для изготовления микросфер по методу капель. Таким образом, для сохранения

гомогенности и выработочных свойств натриево-силикатных водных растворов возможно замораживание.

На рис. 5 *a* показан фрагмент поверхности стеклянной микросферы  $50 \times 50$  мкм, снятый в рентгеновском характеристическом спектре европия, светлые точки – кластеры, состоявшие из нескольких атомов металла. Методом рентгеновского микроанализа<sup>3</sup> в шести точках через каждые  $60^\circ$  по экватору сфер при диаметре анализируемой области 10 мкм и толщине слоя стекла 1 мкм установлено, что неоднородность распределения европия не превышала 13 %. Ошибка измерений вызвана сферичностью объектов, так как для стандартного анализа требуется плоская форма.

Распределение основных и дополнительных элементов в шихтах и стеклах с  $\text{Eu}^4$  идентичны (рис. 5 *б*), т. е. при термообработке шихт потерь элементов не произошло.

<sup>3</sup> Фотография в рентгеновском характеристическом спектре европия получена в Уральском политехническом университете, предоставлена В. И. Изгородиным (РФЯЦ-ВНИИЭФ). Масс-спектрометрический анализ выполнили А. А. Дружинин и В. Л. Суматохин (РФЯЦ-ВНИИЭФ).

<sup>4</sup> Образцы стекол получены Е. Ф. Медведевым и Е. П. Головиным (Владимирский государственный университет) при  $1350^\circ\text{C}$ .

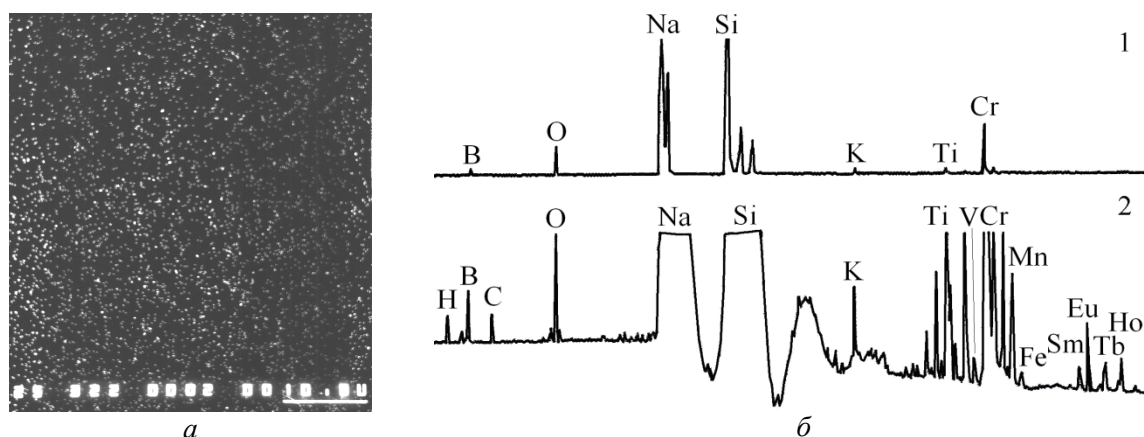
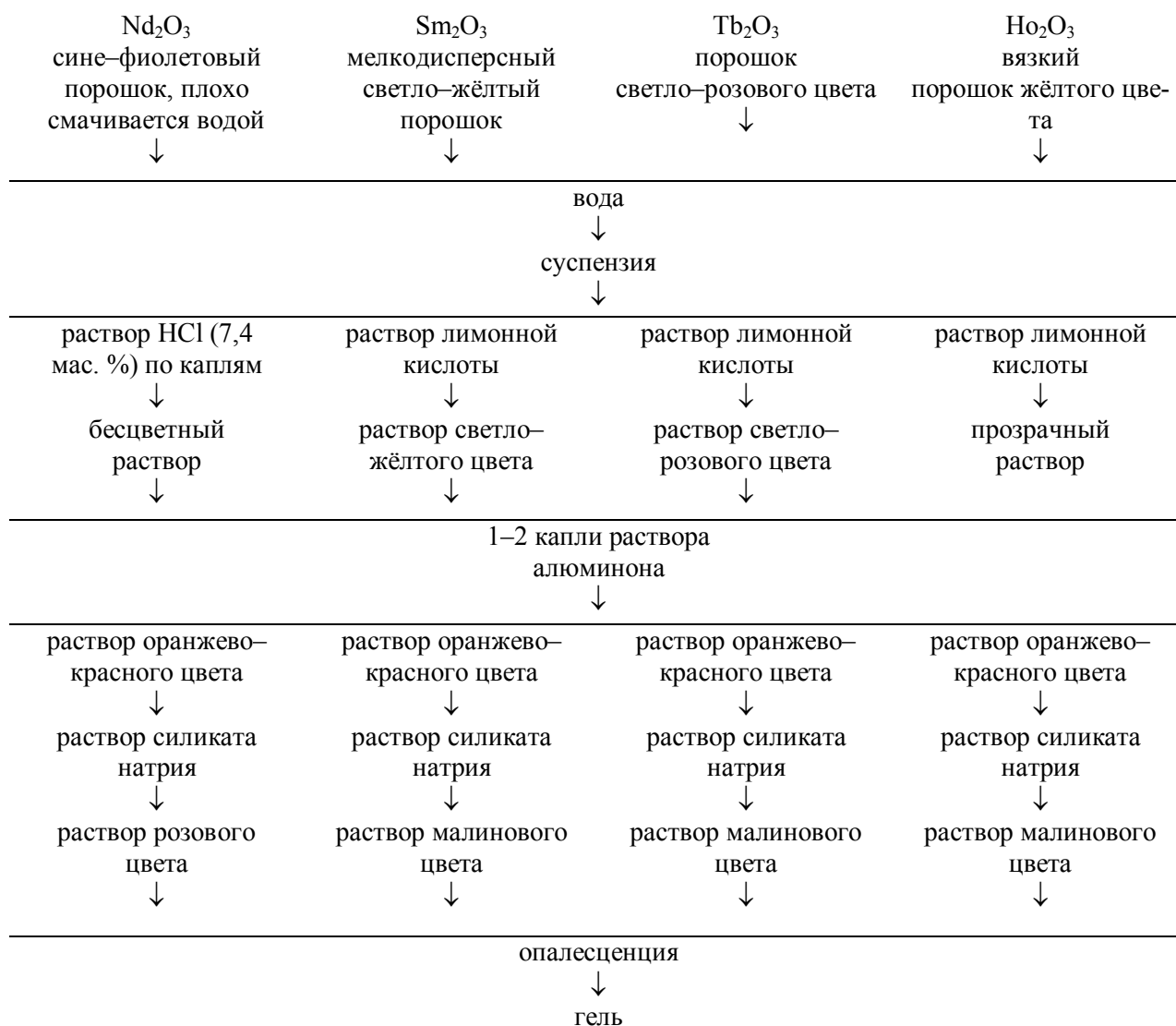


Рис. 5. Фрагмент поверхности стеклянной микросферы с европием: *а* – кластеры европия в стеклянной матрице,  $\times 3200$ ; *б* – масс-спектры (лазерный микрозондовый спектроскопический анализ стекла), 1 – спектр основных элементов; 2 – развёрнутый спектр

### Схемы получения водных силикатных растворов с РЗЭ



При добавлении алюминона вероятно фазовое разделение типа "масло в воде". Для дробления каплей целесообразно использовать аммиак. В случае избытка аммиака растворы

необходимо осторожно нагреть. При использовании концентрированных растворов (первая схема с  $Nd_2O_3$ ) быстро происходили гелеобразование и смена цветов в следующей



последовательности: лиловый – оранжевый – интенсивно – розовый – оранжевый.

Разработанные составы защищены патентами Российской Федерации (табл. 2).

### Выводы

Используя принципы нанотехнологии, осуществлены синтезы шихт в водной среде, отличавшиеся тем, что все компоненты растворялись отдельно, затем смешивались. Для растворения кремниевой и борной кислот применялся раствор NaOH, вначале растворялась кремниевая кислота, и только после этого борная.

Дополнительные компоненты использовались в форме комплексных соединений. В случае Mg, Ca, Ag, Pb, Sm, Eu, Ho, Tb применялись

лимонная кислота и алюминон; для получения силикатного раствора с алюминием – его трихлорид, алюминон и аммиак; для растворения  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – соляная кислота и алюминон.

Экспериментально определены пределы изменения силикатного модуля  $1 \leq n_{\text{Si}} \leq 3,4$ .

Для продолжительного сохранения гомогенности растворов на основе силиката натрия целесообразно использовать замораживание.

Получены фотографии ликвационных процессов и кристаллизации в ходе сушки растворов, свидетельствовавших о сложном фазовом составе синтезированных веществ.

Таблица 2

Стеклообразующие композиции для изготовления микросфер

Компонент	Содержание компонента, мас. %			
	2033978 [5]*	2036171 [6]*	2036856 [7]*	2205802 [8]*
$\text{H}_3\text{BO}_3$	7,46–7,82	8,21–8,31	7,64–7,82	5,56–7,44
NaOH	25,43–26,59	27,60–27,72	26,46–26,72	13,60–15,52
KOH	10,01–10,36	11,01–11,14	10,25–10,48	0,06–0,15
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	нет	0,07–0,70	нет	нет
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,25–0,74	нет	0,22–0,74	нет
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,70–4,00	нет	0,70–4,00	нет
PbO	нет	нет	нет	6,65–6,82
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3,90–22,30	нет	3,90–22,30	20,50–22,90
$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$	0,60–3,50	нет	нет	0,10–0,24
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1,00–2,90	нет	1,00–3,00	нет
$\text{CaCO}_3$	нет	нет	нет	5,94–6,06
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	нет	нет	нет	1,17–1,45
$\text{Al}(\text{OH})_3$	нет	нет	нет	0,02–0,05
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	остальное	остальное	остальное	остальное

Примечание. \* – указаны номера патентов; "нет" – отсутствие вещества в составе.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медведев Е. Ф. Теоретические основы технологии микросферных стёкол. Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 2014. 196 с.

2. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 208 с.

3. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанообъектов. Москва: Изд. Флинта: Наука, 2009.- 168с.

4. Нараев В. Н. Влияние "воды" на физико-химические свойства стекол // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 5. С. 449–530

5. Эйтель В. Физическая химия силикатов / Пер. с англ. А. А. Леонтьевой, И. А. Островского, Я. М. Коца, Н. И. Овсянниковой и Г. П. Орловой; под ред. Н. Н. Курцевой, А. А. Майера и

К. М. Феодотьева. М.: ИИЛ, 1962. 1056 с. // Eitel W. The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago: The University of Chicago Press, 1954

6. Пат. 2033978 Российская Федерация, МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. – № 5054567/33; Заявлено 14.07.92; Опубл. 30.04.95, Бюл. № 12. 4 с.

7. Пат. 2036171 Российская Федерация, МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. – № 5050105/33; Заявлено 14.07.92; Опубл. 27.05.95, Бюл. № 15. 4 с.

8. Пат. 2036856 Российская Федерация, МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. – № 5051238/33; Заявлено 03.07.92; Опубл. 09.06.95, Бюл. № 16. 5 с.

9. Пат. 2205802 Российская Федерация, МПК 7 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления стеклянных микросфер / Медведев Е. Ф. – Заявлено 19.04.01; Оpubл. 10.06.03, Бюл. № 16. 6 с.

10. Пат. 2235693 Российская Федерация, МКИ 7 С 03 В 19/10, 8/02. Способ получения стеклянных микросфер с регулируемыми свойствами из синтетических шихт / Медведев Е. Ф. – № 2001127421; Заявлено 08.10.01; Оpubл. 10.09.04, Бюл. № 25. 7 с.

11. Пат. 2393999 Российская Федерация, МПК С 03 С 1/02. Способ синтеза компонентов стеклообразующей шихты на основе натриево-силикатной системы / Медведев Е. Ф. – № 2008149410; Заявлено 15.12.08; Оpubл. 10.07.10, Бюл. № 19. 9 с.

12. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.

---

**Medvedev E.F., Minjko N.I.**

**FEATURES OF SYNTHESIS IN AN AQUEOUS ENVIRONMENT, SILICATE AND BOROSILICATE GLASS MATERIALS**

*Conditions and special features of synthesis in the aqueous medium of multicomponent glass-forming silicate and borosilicate compositions containing rare-earth elements, lead, magnesium, calcium, aluminium and silver were presented. It was noted that phase separation in the form of droplet liquation and crystallization took place through water natural evaporation. The corresponding still pictures are demonstrated.*

**Key words.** *Nanotechnology, synthesis, aqueous medium, rare-earth elements, lead, magnesium, calcium, aluminium, silver, aurintricarboxylic acid ammonium salt, liquation, crystallization.*

---

**Медведев Евгений Фёдорович**, доктор технических наук

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики

Адрес: 607188, г. Саров. Нижегородская область, пр-т Мира, 37.

E-mail: mef58@yandex.ru

**Минько Нина Ивановна**, доктор технических наук, профессор.

Белгородский государственный технологический университет

Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

E-mail: minjko\_n\_i@mail.ru