Известия НАН Армении, Физика, т.55, №1, с.33–42 (2020)

УДК 666.1.022; 621.039

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИОПСИДА, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А.А. САРГСЯН¹, В.В. БАГРАМЯН^{1*}, Н.Б. КНЯЗЯН¹, В.В. АРУТЮНЯН², Н.Е. ГРИГОРЯН², Э.М. АЛЕКСАНЯН², А.О. БАДАЛЯН²

¹Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна, НАН Армении, Ереван, Армения ²Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

*e-mail: v bagramyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 05 сентября 2019 г.)

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза диопсида. Изучены изменения физико-химических характеристик под воздействием радиаций, имитирующих условия космоса, и влияния УФ и ВУФ излучения Солнца на оптические свойства диопсида. Микроволновый метод обеспечивает получение кристаллического диопсида CaO·MgO·2SiO₂ при более низких температурах (850°C) по сравнению с традиционными способами. Синтезированный диопсид имеет высокое диффузное отражение, радиационно-стойкий и может применяться в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий.

1. Введение

В настоящей работе представлены исследования по разработке гидротермально-микроволнового (ГТМВ) метода синтеза чистых силикатов кальция, магния и их двойной соли – диопсида (CaMgSi₂O₆). Силикаты элементов второй группы имеют разнообразное применение – от строительства до точных технологий. Они широко распространены в виде различных минералов, однако в специальных целях часто требуются в чистом виде (без примесей). Пигменты и керамика на основе диопсида имеют широкое применение благодаря его ценным свойствам. Они могут использоваться в качестве добавки для снижения усадки и повышения прочности и термостойкости керамических масс. Стеклокерамика на основе диопсида является потенциальным кандидатом для применения в инженерии костной ткани в качестве материалов для дентальных и костных имплантатов. Перспективным является использование диопсида в качестве пигментов терморегулирующих покрытий для летательных и космических аппаратов благодаря их радиационной стойкости и высокой отражательной способности в видимом спектре солнечного излучения.

Существенная особенность структуры диопсида заключается в последо-

вательном соединении между собой тетраэдров SiO₄, образующих непрерывные цепочки [SiO₄]⁴⁻. Это сочленение происходит в боковом направлении за счет катионов (Ca, Mg и др.), располагающихся в разных положениях в октаэдрах относительно друг друга. Такая структура диопсида позволяет предположить возможность процесса изоморфного замещения катионов (Ca, Mg и др.) в составе диопсида различными элементами (V, Co, Ni, Cr, Fe и др.) [1–3] для улучшения его физико-химических характеристик. Основные способы получения керамики и керамических пигментов из диопсида следующие: прокаливание при высоких температурах смеси из природного сырья (тальк, волластонит, трепел, кварц и т.д.); совместное сплавление солей или гидроксидов соответствующих металлов с последующим прокаливанием смеси, а также золь-гель методы [1–7].

Актуальной задачей является разработка новых перспективных способов получения диопсидовых термостойких радиационностойких материалов для применения в космическом материаловедении.

Со временем интерес к химическим реакциям, протекающих в условиях микроволнового нагрева, все возрастает [8–17]. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, является эффективным способом получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Микроволновый синтез диопсида методом соосаждения из водных растворов силиката натрия и водорастворимых солей кальция и магния экономичен и прост в осуществлении.

Цель данной работы – разработка нового ГТМВ способа получения диопсидовых термостойких и радиационно-стойких материалов из принципиально нового сырья, а именно, из кремнеземсодержащих горных пород Армении: перлитов, диатомитов, кварцитов и др.

2. Экспериментальная часть

ГТМВ методом получены силикаты кальция, магния и их двойной силикатной соли – CaMgSi₂O₆. Синтез силикатов осуществляли в тефлоновых автоклавах в мультимодовой микроволновой печи марки MC-6 фирмы «BOЛTA». Условия синтеза: частота микроволн 2.45 ГГц (энергия – 10⁻⁵ эВ), температура реакционной среды 220–240°С, давление 27–33 атм, время 120–180 мин. Количества исходных растворов брались с таким расчетом, чтобы обеспечить заданный состав конечного продукта. Синтез осуществляли взаимодействием 0.5 М растворов азотнокислого кальция/магния с силикатом натрия, поддерживая pH среды в диапазоне 6.8–7.0. Для синтеза двойной соли кальций магний силиката (диопсида) использовали раствор смеси солей кальция и магния, полученным кислотным разложением доломита или магнезита и известняка, и раствор Na₂O·SiO₂. Растворы силиката натрия получались разработанным нами ГТМВ методом из кремнеземсодержащих горных пород [10–13].

После выдержки определенное время в условиях микроволнового облучения образованный осадок силикатов отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и тщательно отмывали от ионов NO_3^- и Na^+ горячей водой, после чего высушивали до влажности 8–10% в микроволновой печи марки CE1073AR фирмы «Samsung». После сушки проводили термообработку полученного соединения в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы «Nabertherm». Проведены физико-химические исследования полученных силикатов CaSiO₃, MgSiO₃ и CaMgSi₂O₅. Определены изменения физико- химических свойств образцов после их облучения быстрыми электронами. Облучение образцов проводили с использованием линейного ускорителя электронов ELU-5 в режиме низкого давления (10^{-5} – 10^{-6} Па) и температуры (90 K) с энергией 3 МэВ и дозой 10^{16} эл/см².

Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63 (излучение $CuK\alpha$), а дифференциально-термический и термогравиметрический анализ до температуры 1500°С – на дериватографе фирмы «МОМ». Коэффициенты диффузного отражения облученных и необлученных образцов определены с помощью спектрофотометров ФМШ-56М и SPECORD-M-40-UV VIS. Люминесцентные свойства образцов были изучены на экспериментальной установке LUMEN. Спектроскопические характеристики (возбуждение люминесценции и люминесцентные свойства) образцов исследованы в широкой области спектра. Эксперименты выполнены при температурах 300 К при возбуждении фотонами в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКсЭЛ 1000-5 сверхвысокого давления. Для ксеноновой лампы специально был изготовлен светосильный осветитель с оптическими линзами из кварцевого стекла марки КУ. Мощность спектра излучения ксеноновой лампы в области 240-360 нм составляет 1000 кВт. Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на медный кристаллодержатель продувного азотного криостата, обеспечивающего высокий вакуум не хуже 2×10^{-6} Тор, что гарантировало чистоту поверхности при низкотемпературных экспериментах. Система регистрации позволяла проводить измерения спектров люминесценции в различных спектральных точках при селективном фотовозбуждении до 3.5 эВ, а также спектры люминесценции в диапазоне от 1.2 до 3.5 эВ.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно данным физико-химических анализа синтезированные вещества представляет собой силикаты состава CaO·SiO₂·mH₂O, MgO·SiO₂·mH₂O и двойную соль – гидросиликат кальция-магния CaO·MgO·2SiO₂·mH₂O. Они представляют собой белые аморфные мелкодисперсные вещества. Термообработаные образцы CaO·MgO·2SiO₂ имеют кристаллическую структуру диопсида.



Рис.1. Спектры диффузного отражения (ε) образцов MgSiO₃ (микроволновый синтез 240°С, 1.5 час): *1* – до облучения, *2* – термообработка при 850°С, до облучения, *3* – термообработка при 850°С, после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

Температура образования диопсида установлена термографическим анализом, в интервале температур от 20 до 1500°С. Наличие экзотермического эффекта в интервале температур 840–870°С с максимумом при 850°С обусловлен образованием диопсида. Образование диопсидовой структуры подтверждается методом рентгенофазового анализа образцов CaO·MgO·2SiO₂, выдержанных при 850°С в течение 2 часов [17]. После термообработки при 850°С диопсид является основной кристаллической фазой. Образование диопсида происходит при более



Рис.2. Спектры диффузного отражения (ε) образцов CaSiO₃ (микроволновый синтез 240°C, 1.5 час): *I* – до облучения, *2* – термообработка при 850°C, до облучения, *3* – термообработка при 850°C, после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

низкой температуре (понижение температуры образования диопсида составляет 200–300°С) и в 2–3 раза быстрее по сравнению с традиционными твердофазными методами синтеза. Таким образом, диопсид получается уже при 850°С. Гидротермально микроволновый синтез дает лучшие результаты по сравнению с традиционными методами. Это обусловлено одновременным образованием активных центров во всем объеме реакционной смеси вследствие равномерного, безградиентного нагрева реакционного объема микроволновым излучением и, по всей вероятности, локальным повышением давления в микропорах образующегося продукта. Измерены спектры диффузного отражения полученных образцов до и после радиации. Результаты показаны на рис.1–3.



Рис.3. Спектры диффузного отражения (ε) образцов CaMgSi₂O₆ (микроволновый синтез, 240°C, 1.5 час): *1* – до облучения, *2* – термообработка при 850°C, до облучения, *3* – термообработка при 850°C, после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

Видно, что диффузное отражение диопсида в обоих случаях выше, чем индивидуальных силикатов кальция и магния. Снижение диффузного отражения после радиации, равной 15–летной дозе облучения в космосе, составляет 10–15% процентов, что находится в пределах допустимой нормы (20%).

Результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) силикатов при возбуждении люминесценции лазерным излучением с длиной волны 405 нм образцов силикатов кальция, магния и диопсида до и после радиации представлены на рис.4–7. Из полученных результатов следует, что интенсивность люминесценции диопсида выше в видимой области спектра, однако после воздействия радиации интенсивность люминесценции диопсида и силиката кальция ослабевает, а силиката магния усиливается.

Изменения интенсивности в спектрах ФЛ (максимумы при 2.4, 2.6 и 2.75 эВ) в облученных образцах можно объяснить образованием дефектов и центров поглощения в структуре образцов. Механизмы дефектообразования при облучении электронами силикатов, модифицированных термообработкой или



Рис.4. Спектры фотолюминесценции $MgSiO_3$ (микроволновый синтез 240°С, 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: 1 – необлученный образец, 2 – облученный электронами 3 МэВ дозой 10^{16} эл/см².

заряженными частицами могут быть следующими: воздействие электронов приводит к образованию междоузельных ионов магния, кальция, кислорода и их вакансий в различном зарядовом состоянии по двум механизмам – прямое смещение при упругом взаимодействии; смещение при ионизации и искажение электрического поля кристаллической решетки. Ионы магния или кальция в различном зарядовом состоянии могут накапливаться в поверхностном слое, а ионы кислорода после взаимодействия и нейтрализации частично выходят в вакуум. Образуются вакансии магния или кальция и кислорода. Многочисленные выбитые атомы в ходе этих процессов производят каскад атомных столкновений, и в



Рис.5. Спектры фотолюминесценции CaSiO₃ (микроволновый синтез 240°С, 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: *1* – необлученный образец, *2* – облученный электронами 3 Мэв дозой 10¹⁶ эл/см².



Рис.6. Спектры фотолюминесценции CaO·MgO·2SiO₂ (микроволновый синтез 240°C, 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: *1* – необлученный образец, *2* – облученный электронами 3 Мэв дозой 10¹⁶ эл/см².

результате создаётся неравновесное и неоднородное распределение точечных дефектов: в центре преобладают вакансии, на периферии – междоузельные атомы [18–20]. Образовавшиеся дефекты стекают на поверхность, где рекомбинируются, не образуя дополнительных центров поглощения. Высокая эффективность процесса определяется большой удельной поверхностью и энергией, при которой значительная часть столкновений имеет место в этом поверхностном слое.

В случае облучения электронами с энергией 3 МэВ процессы упругого



Рис.7. Спектры фотолюминесценции CaO·MgO·2SiO₂ (микроволновый синтез 240°С, 1.5 час, термообработка при 850°С). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300К: *1* – необлученный образец, *2* – облученный электронами 3 Мэв дозой 10¹⁶ эл/см².

столкновения электронов с ядрами не характерны для столь низких значений энергии, поэтому потери энергии определяются образованием электронно-дырочных пар. Имеет место и ионизационный механизм образования дефектов при котором многократная ионизация атомов приводит к смещению ионов из своих центров равновесия. Ситуация меняется, если кристаллическая решетка искажена в результате термообработки или радиационного воздействия, или в ней присутствуют изначально заряженные центры, снижающие симметрию окружения. В этом случае увеличивается время взаимодействия ионизированных атомов, что существенно повышает вероятность образования дефектов.

Спектры ФЛ различных силикатных образцов показывают, что при воздействии лазерным излучением с длиной волны 405 нм наблюдается относительно высокая люминесценция в спектральном диапазоне 1.8–2.7 эВ. Видно, что максимумы полос ФЛ смещаются в результате перераспределения дефектных центров излучения, образующихся при термообработке и облучении (см. рис.6,7). Наблюдаемые в спектрах ФЛ исследуемых образцах полосы на 2.5 и 2.7 эВ, характерные для люминесценции многих силикатов, обычно связывают с излучением дефектных центров [SiO4]^{4–}, обусловленных локальными искажениями кремний-кислородных тетраэдров.

Полосы ФЛ, наблюдаемые при максимумах 2.1, 2.4, 2.5, 2.6 и 2.7 эВ в необлученных и облученных электронами образцах могут быть главным образом вызваны с возникновением собственных дефектов: вакансий катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и кислорода, соответственно. Максимумы в области 1.8–2.65 эВ после облучения обусловлены промежуточной стадией формирования экситонно-дефектных комплексов или короткоживущих дефектов в виде вакансий $V_{mg}(V_{Ca})$ и междоузельных ионов $Mg^+(Ca^+)$, образующихся при разрыве связи, как оптические переходы в V⁻ центре. Полученные результаты можно объяснить смещением уровня Ферми, в результате которого может изменяться зарядовое состояние центров и характер их участия в процессе люминесценции. Таким образом, люминесценция в изученных силикатах в случае возбуждения оптически активных центров фотонами включает стадию формирования многокомпонентных дефектных комплексов, которые эффективно возбуждаются в области видимого излучения.

4. Заключение

На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый метод синтеза CaO·MgO·2SiO₂ из растворов солей исходных компонентов экономичен и перспективен. Кристаллизация диопсида завершается при температурах на 200–300°C ниже по сравнению с традиционными способами. Микроволновый метод обеспечивает получение мелкодисперсного и гомогенного кристаллического порошка CaO·MgO·2SiO₂ при более низких температурах и коротких временах синтеза. Синтезированный диопсид имеет более высокий коэффициент интегрального отражения, чем силикаты кальция и магния или их механическая смесь, является радиационно-стойким и может применяться в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий. ГТМВ синтез диопсида более экономичен благодаря коротким временам синтеза и низким энергетическим затратам.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г.Н. Масленникова, И.В. Пиш. Керамические пигменты, Москва, ООО РИФ «Стройматериалы», 2009.
- 2. М.Б. Седельникова. Техника и технология силикатов, 18, 13 (2011).
- 3. М.Б. Седельникова, Н.В. Лисеенко, В.М. Погребенков. Известия ТПУ, Химия, 318, 31 (2011).
- 4. K.-R. Pyon, K.-S. Han, B.-H. Lee. J. Ceramic Processing Research, 12, 279 (2011).
- 5. J. Alarcon. J. Eur. Ceram. Soc., 20, 251(2000).
- 6. C. Valentin, M.C. Munoz, J. Alarcon. J. Sol-Gel Sci. Tech., 15, 221 (2000).
- 7. G. Del Nero, G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni. J. European Ceramic Society, 24, 3603(2004).
- 8. С.С. Берданосов. Соросовский образовательный журнал, 7, 127 (2001).
- Д.Л. Рахманкулов, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Улаев, С.Ю. Шавшукова. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. Москва, Химия, 2003.
- V.V. Bagramyan, A.A. Sargsyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 49, 731 (2015).
- 11. В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, А.М. Меликсетян, А.А. Казарян, К. Леонелли. Химический журнал Армении, 66, 49 (2013).
- 12. В.В. Баграмян. Материалы III Международнай конференции по химии и химической технологии, Ереван, 320 (2013).
- 13. В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, К. Понзони, Р. Роса, К. Леонели. Журнал Химическая Технология., 10, 585 (2014).
- V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, A.S. Sargsyan, N.B. Knyayan, V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan. Armenian Journal of Physics, 10, 56 (2017).
- В.В. Баграмян. Материалы III Международнай конференции по химии и химической технологии, 323 (2013).
- 16. В.В. Баграмян, Р.В. Арутюнян, А.А. Саргсян, А.М. Меликсетян, А.А. Казарян, Г.Х. Петросян, К. Леонелли. Химический журнал Армении, 66, 578 (2013).
- V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Hakhverdyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan, A.A. Sahakyan, V.B. Gavalyan, S.B. Soghomonyan, T.S. Harutyunyan, V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, Armenian Journal of Physics, 9, 201 (2016).

- 18. **М.М. Михайлов.** Неорганические материалы, **24**, 415 (1988).
- 19. **М.М. Михайлов.** Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Новосибирск, Наука, 1999.
- 20. **М.М. Михайлов.** Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск, Изд-во Том. Ун-та, 2007.

ሆኮԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԴԻՈՊՍԻԴԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱՉՅԱՆ, Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն.Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է.Մ.ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Հ.ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Մշակվել է դիոպսիդի հիդրոթերմալ- միկրոալիքային սինթեզի եղանակ։ Ուսումնասիրվել են նրա ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխությունները տիեզերական պայմաններին նույնական ռադիացիայի հետևանքով և Արեգակի ՈւՄ և ՎՈւՄ ձառագայթման ազդեցությունը նրա օպտիկական հատկությունների վրա։ Միկրոալիքային մեթոդն ապահովում է բյուրեղային դիոպսիդի՝ CaO·MgO·2SiO₂ ստացումն ավելի ցածր ջերմաստիձաններում (850°C) ավանդական մեթոդների հետ համեմատած։ Մինթեզված դիոպսիդն ունի ավելի մեծ դիֆուզիոն անդրադարձում, ձառագայթակայուն է և կարող է օգտագործվել որպես պիգմենտ ջերմակարգավորիչ ծածկույթներում։

OPTICAL PROPERTIES AND RADIATION RESISTANCE OF DIOPSIDE OBTAINED BY MICROWAVE METHOD

A.A. SARGSYAN, V.V. BAGHRAMYAN, N.B. KNYAZYAN, V.V. HARUTYUNYAN, N.E. GRIGORYAN, A.M. ALIKSANYAN, A.O. BADALYAN

Hydrothermal Microwave method for the synthesis of diopside was developed. Physicochemical properties are determined, changes in these characteristics due to radiation, which simulate space conditions, are studied. The influence of the UV and VUV radiation of the Sun on its optical properties are studied. The microwave method provides crystalline CaO·MgO·2SiO₂-diopside at lower temperatures (850°C) compared to traditional methods. The synthesized diopside has a high diffusion reflection, it is radiation-resistant and can be used as a pigment for temperature-regulating coatings.