

УДК 54. 057

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Матюхин П.В., Бондаренко Ю.М., Павленко В.И.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: mpvbgtu@mail.ru

Полиморфные превращения являются нежелательным этапом при получении радиационно-защитного металлокомпозиционного материала. Переход из одной метастабильной формы наполнителя в другую сопровождается изменением объема системы «матрица-наполнитель» и микроструктуры металлокомпозиционного материала. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа была установлена наиболее стабильная полиморфная модификация наполнителя на основе оксида висмута в моноклинной  $\alpha$ -форме. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что гидроксильные группы поверхности оксида висмута являются основным типом реакционных центров наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала. Приведенные данные по реакционным центрам наполнителя на основе оксида висмута позволяют детально описать механизм модифицирования его поверхности, с целью дальнейшего совмещения с расплавом матрицы.

**Ключевые слова:** наполнитель, металлокомпозиционный материал, радиационно-защитный материал, оксид висмута, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, полиморфные превращения, модифицирование, реакционные центры

## SPECTRAL ANALYSIS OF THE FILLER BASED ON BISMUTH OXIDE RADIATION-SHIELDING METALLOKOMPOZITION MATERIAL

Matyukhin P.V., Bondarenko Y.M., Pavlenko V.I.

Belgorod Shukhov State Technology University, Belgorod, e-mail: mpvbgtu@mail.ru

Polymorphic transformations are undesirable step in obtaining the radiation-shielding metallokompozition material. The transition from one metastable form of filler in the accompanying change in the volume of the «matrix-filler» and microstructure of the metallokompozition material. By X-ray and differential thermal analysis has been established the most stable polymorph of filler, based on bismuth oxide in the monoclinic  $\alpha$ -form. By infrared spectroscopy that the surface hydroxyl groups of bismuth oxide are the main type of reaction centers of filler in radiation-shielding metallokompozition material. The data on the reaction centers of the filler based on bismuth oxide can describe in detail the mechanism of modification of the surface, in order to further align with the molten matrix.

**Keywords:** filler, metallokompozition material, radiation-protective material, bismuth oxide, infrared spectroscopy, X-ray analysis, differential thermal analysis, polymorphic transformations, modification, reaction centers

На современном этапе развития радиационного материаловедения проблема повышения качества и долговечности конструкций специального назначения (для защиты от ионизирующего излучения в атомной и радиохимической промышленности) может быть успешно решена путем создания новых видов радиационно-защитных материалов [2]. В связи с этим большой практический интерес представляет применение высокодисперсных наполнителей, которые прошли предварительную механико-физическую активацию и химическое модифицирование в качестве наполнителей при получении современных радиационно-защитных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками [3].

При использовании высокодисперсных наполнителей значительную роль в процессе структурообразования играет состояние их поверхности, определяющее прочность контактов в системе «матрица-наполнитель», т.е. вид адгезионного взаимодействия. В зависимости от физико-химических свойств

отдельных компонентов и механизма образования связей на границе раздела фаз, адгезионное взаимодействие можно разделить на три группы: механическая адгезия, обусловленная отсутствием химического взаимодействия и образующаяся при механическом сцеплении матрицы с поверхностью наполнителя; физическая адгезия, обусловленная взаимодействием электронов на атомном уровне; физико-химическая адгезия, определяемая необратимым смачиванием наполнителя и матрицы, их взаимным растворением и возможным последующим образованием химических соединений [8].

**Цель исследования:** методами спектрального анализа установить стабильную форму полиморфной модификации наполнителя на основе оксида висмута радиационно-защитного металлокомпозиционного материала. Описать механизм активации и взаимодействия молекул модификатора с поверхностью наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала.

**Материалы и методы исследования**

В качестве объекта исследования наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала был выбран оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ГОСТ 10216–75), капсулированный в алюмосодержащую матрицу. Усиливали адгезию между наполнителем и матрицей модификатором – хлоридом алюминия  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 3759–75).

Фракционный состав частиц наполнителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  исследован методом лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе «MicroSizer 201». Спектральный анализ радиационно-защитного наполнителя металлокомпозиционного материала был произведен на спектрофотометре «Specord-751R» (ФРГ) (ИК-спектры изучались в диапазоне частот  $4000 - 150 \text{ см}^{-1}$ ); на рентгеновском дифрактометре «Дрон – 2.0» с  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучением ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ ); на дериватографе системы Paulik – Erdey фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагрева  $5 \text{ град/мин}$  на воздухе.

**Результаты исследования и их обсуждение**

При взаимодействии модификатора хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с оксидом висмута важную роль играет структура поверхности наполнителя и форма его частиц. Известно, что частицам  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  присуща неправильная форма с шероховатыми гранями [4]. Шероховатая поверхность способствует механизму сцепления пленки модификатора. Физико-механическая активация в виде истирания и помола значительно повышает концентрацию поверхностных дефектов наполнителя [5]. На рис. 1 представлены размеры фракций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до (а) и после (б) механической активации. Размер частиц наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала после помола находится в пределах  $0,05-5 \text{ мкм}$ .

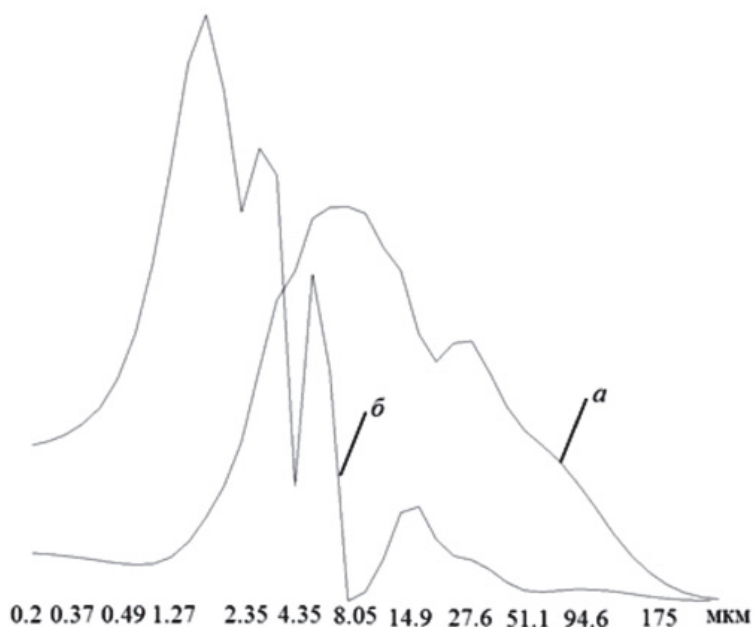


Рис. 1. Фракционный состав наполнителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  радиационно-защитного металлокомпозиционного материала до (а) и после (б) помола

Согласно модели Моделунга, оксид обладает двумя типами центров (кислотные и основные центры Льюиса) [8].

Методами ИК-спектроскопии на поверхности наполнителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  установлено наличие гидроксильных групп, сообщающих поверхности основной характер (рис. 2 а). Наличие полос поглощения у оксида висмута в области  $3550-3450 \text{ см}^{-1}$ , которые согласно данных корреляционной диаграммы групповых частот [1] относятся к валентным колебаниям кристаллизационной воды (полоса  $3550 \text{ см}^{-1}$ ), а также ОН-групп и адсорбционной воды (полоса  $3450 \text{ см}^{-1}$ ). Наличие слабовыраженной по-

лосы (узкий пик)  $1642 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям групп НОН (гидратированная вода). В ИК-спектре полоса поглощения в области  $940 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о маятниковых колебаниях кристаллизационной воды [1].

Кривые спектров в области  $705 \text{ см}^{-1}$ ,  $495 \text{ см}^{-1}$  и  $180 \text{ см}^{-1}$  идентифицированы как валентные колебания групп  $\text{Bi-O}$  [6].

Известно, что поверхность оксидов обычно покрыта полимолекулярным слоем физически адсорбированной воды, которая почти всегда препятствует модифицированию. Поэтому стандартная процедура, предшествующая процессу модифициро-

вания, состоит в удалении физически адсорбированной воды термообработкой при 180°C оксида висмута. Анализ инфракрасных спектров (рис. 2б) наполнителя показал, что при термообработке происходит удаление физически адсорбированной и ги-

дратированной воды, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности валентных колебаний ОН-групп (сглаживание полос поглощения в области 3550–3450 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности полосы 1642 и 940 см<sup>-1</sup>).

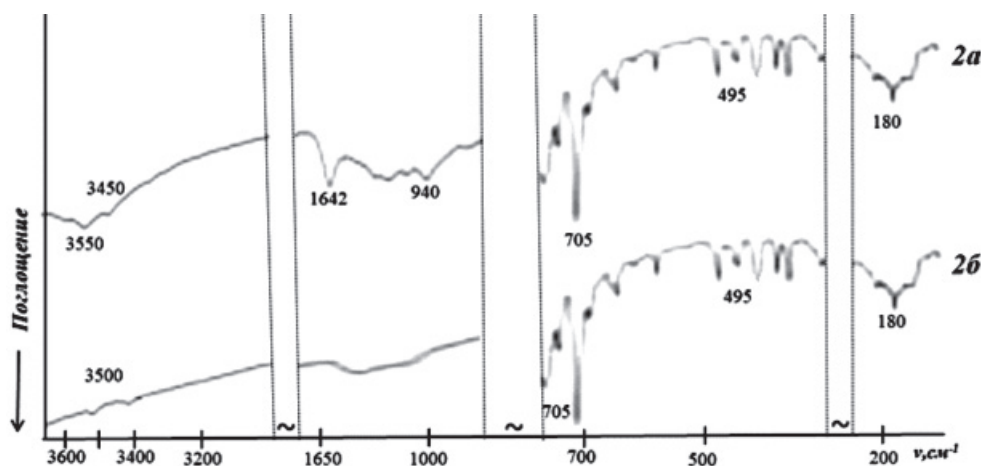
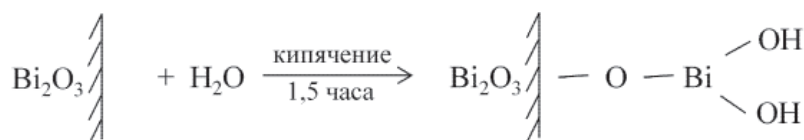


Рис. 2. ИК-спектр наполнителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  радиационно-защитного металлокомпозиционного материала до (а) и после (б) его термообработки при 180°C

Возможность закрепления пленки модификатора на частицах наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала обусловлена наличием на поверхности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  гидроксильных групп –ОН. Гидроксильные группы более активны и легче вступают в реакцию, чем группы  $\text{Bi-O}$ , поскольку протон группы –ОН имеет слабокислый характер и способен вступить в реакции обмена [8].

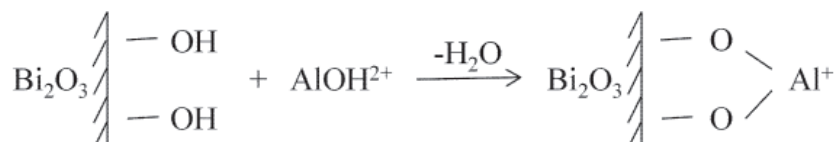
Взаимодействие ионов модификатора с поверхностью наполнителя будет обусловлена как силами электростатического взаимодействия, так и хемосорбцией через гидроксильные группы поверхности, являющиеся основным типом реакционных центров. Принудительно гидроксильную поверхность  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с образованием активных электроакцепторных центров (центров Бренстеда) будем путем его кипячения в воде [8].



Адсорбированная на поверхности оксида висмута ОН-группа обладает повышенной энергией (ассоциативные формы присоединения), пребывание в своеобразном переходном состоянии приводит к повышенной реакционной способности.

Являясь координационно-насыщенными,  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_x^{+2}$  образуют соединения вида  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2^+\text{An}$ .

С учетом всех активных центров взаимодействие ионов  $\text{Al}^{+3}$  из водного раствора с поверхностью оксида висмута можно представить в виде следующей схемы:



Подтверждением этому служит небольшое снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектре модифицированного ионами  $\text{Al}^{+3}$  оксида висмута в области 705, 495 и 180 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Умень-

шение интенсивности спектров в области валентных колебаний групп  $\text{Bi-O}$  говорит о взаимодействии ионов алюминия с отрицательно заряженными участками ОН-групп поверхности наполнителя ме-

таллокомпозиционного материала. Сглаживание полос поглощения в области 3550–3450 см<sup>-1</sup> свидетельствует о химическом взаимодействии ионов модификатора с поверхностью оксида висмута.

Появление небольших полос в области поглощения 1390–1355, 1030–950, 450–400 см<sup>-1</sup> на модифицированном наполнителе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> говорит об образовании монослоя в виде гидратной формы оксида алюминия (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6].

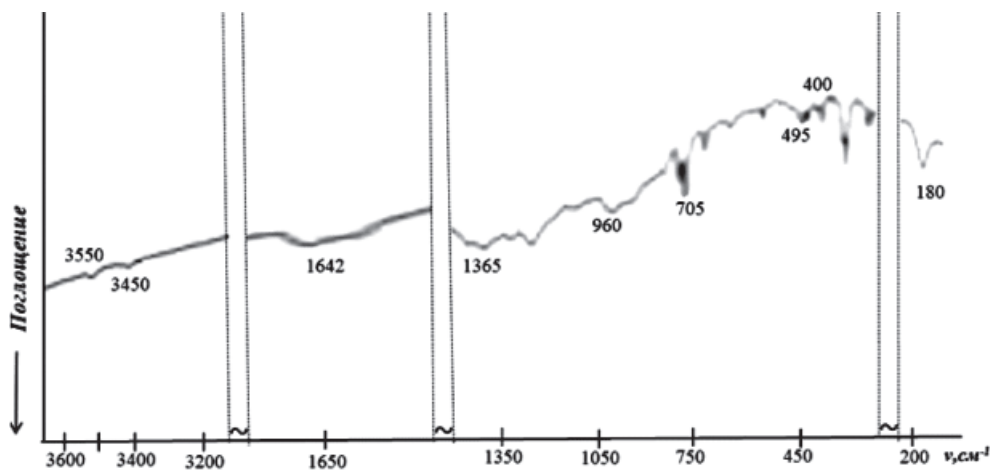


Рис. 3. Ик-спектр модифицированного ионами Al<sup>3+</sup> наполнителя Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металлокомпозиционного материала

Наполнитель Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагревании дает эндотермический эффект при 720°C, связанный с полиморфным превращением моноклинной α-модификацией Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кубическую гранецентрированную высокотемпературную модификацию δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

устойчивую до температуры плавления оксида 824°C (эндозффект в области 810–850°C).

Метастабильные β- и γ-формы могут образовываться при охлаждении δ-формы при температурах 650 и 639°C (рис. 4).

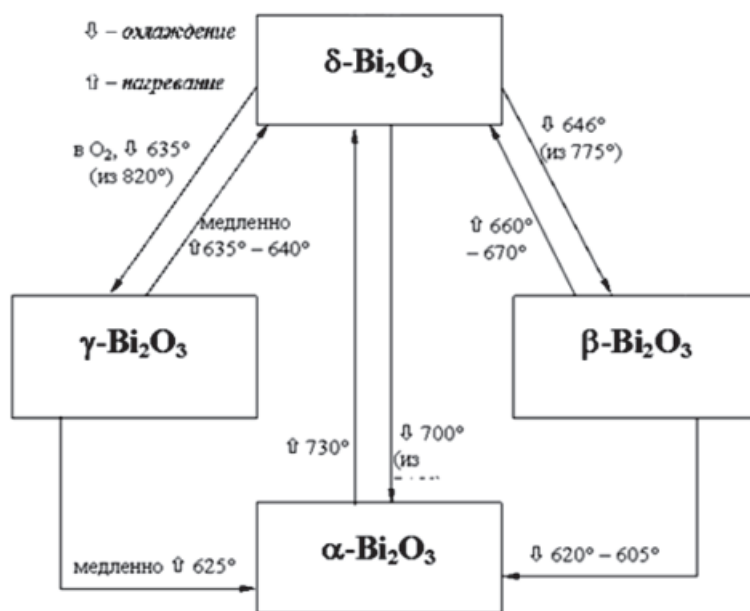


Рис. 4. Схема полиморфных превращений наполнителя Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> радиационно-защитного металлокомпозиционного материала

Рентгенодифракционные исследования не зарегистрировали в интервале температур 17–400°C какие-либо фазовые переходы,

связанные с изменением симметрии решетки. Не обнаружено также заметных скачков объема элементарной ячейки (рис. 5).

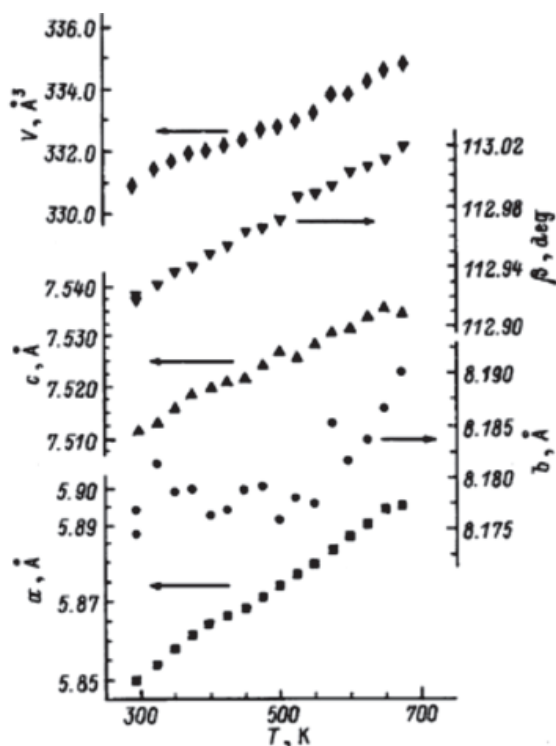


Рис. 5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки наполнителя  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  радиационно-защитного металлокомпозиционного материала

Дифрактограммы, полученные при 17 и 400 °С, отличаются лишь сдвигом рефлексов, связанных с тепловым расширением, и не содержат дополнительных «сверхструктурных» отражений. Необходимо отметить, что параметры элементарной ячейки образца после его охлаждения от 400 °С до комнатной температуры практически совпадают с исходными величинами ( $a = 5,8504(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,1708(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,5136(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,98(2) \text{ \AA}$ ) [4, 7].

### Заключение

Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что гидроксильные группы поверхности оксида висмута являются основным типом реакционных центров наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала. Приведенные данные по реакционным центрам наполнителя на основе оксида висмута позволяют детально описать механизм модифицирования его поверхности с целью дальнейшего совмещения с расплавом алюмосодержащей матрицы.

Модификационные переходы являются нежелательным этапом при получении радиационно-защитного металлокомпозиционного материала. Эндозффекты сопровождаются как изменением объема системы, так и изменением микроструктуры метал-

локомпозиата и возможным образованием микротрещин.

Таким образом, наиболее целесообразно будет использовать в качестве наполнителя радиационно-защитного металлокомпозиционного материала модифицированный оксид висмута в самой устойчивой  $\alpha$ -форме.

Работа выполнена в рамках гранта № Б-19/12 от 10.04.2012, Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012 – 2016 гг. (№ 2011 – ПР – 146).

### Список литературы

1. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. – М.: Наука, 1963. – 214с.
2. Матюхин П.В. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений / П.В. Матюхин, В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский // Вестник Белгородского государственного университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
3. Матюхин П.В. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозиатов / П.В. Матюхин, В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, Ю.М. Бондаренко // Вестник Белгородского государственного университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27–29.
4. Минералы. Простые окислы: Справочник: в 5 т. / под ред. Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1965. – Т. 2, Вып. 2. – 343 с.
5. Морхов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морхов, Л.И. Трусов. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Орлов В.Г. Аномалии физических свойств  $\alpha$ -формы оксида висмута / В.Г. Орлов, А.А. Буш, С.А. Иванов, В.В. Жуков // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 865–870.
8. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: ХИМИЯ, 1986. – 152 с.

### References

1. Bellami L. *IK-spektr slozhnyh molekul* (IR-spectrum of complex molecules). Moscow: Science, 1963. pp. 214.
2. Matyukhin P.V., Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N. *Bulletin of the Belgorod Shukhov State Technology University*. 2012. no 2. pp. 25–27.
3. Matyukhin P.V., Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Bondarenko Y.M. *Bulletin of the Belgorod Shukhov State Technology University*. 2011. no 2. pp. 27–29.
4. *Miniraly. Prostye okisly: Spravochnik: v 8 tomah* (Miniraly. Prostye oxides. Reference. in 5 volumes). Moscow: Science, 1965. Vol. 2. pp. 343.
5. Morhov I.D., Trusov L.I. *Ultradispersnye metallicheskie sredy* (Ultrafine metal environment). Moscow: Atomizdat, 1977. pp. 264.
6. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnyhsoedinenij* (IR-spectrum KR of Inorganic and Coordination Compounds). Moscow:Peace, 1991. pp. 536.
7. Orlov V.G., Bush A.A., Ivanov S.A., Zhurov V.V. *Physics of Solids*. 1997. Vol. 37. no. 5. pp. 865–870
8. Sychev M.M. *Neorganicheskie klei* (Inorganic glue).L:Chemistry, 1986. pp. 152.

### Рецензенты:

Савотченко С.Е., д.ф-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационных технологий Белгородского института повышения квалификации и профессиональной переподготовки специалистов, г. Белгород;

Красильников В.В., д.ф-м.н., профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий НИУ «Белгородский государственный университет», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 21.12.2012.