

DOI: 10.12737/article_5a001ab97c3d86.97486819

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

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ БОРОСИЛОКСАНАХ*

yrndo@mail.ru

В работе исследована структура боросилоксанового покрытия состава $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, термообработанного в температурном интервале 100–900 °С. С повышением температуры термообработки образцов с боросиликатными покрытиями сначала происходит уплотнение структуры (наиболее вероятно за счет кристаллизации), а затем разрыхление (за счет поризации, аморфизации и перекристаллизации). Увеличение толщины боросиликатного покрытия приводит к уменьшению его пористости. Плотность упаковки олигомерных молекул боросиликатов натрия возрастает при повышении температуры термообработки. Размер молекулярных глобул боросиликата натрия, синтезируемого при 300 °С составляет 0,10–0,25 мкм. Повышение температуры термообработки боросиликатного покрытия в интервале 100–500 °С приводит к непрерывному изменению типа и параметров кристаллической решетки с образованием каркасного боросиликата повышенной плотности.

Ключевые слова: боросилоксаны, покрытия, боросиликат, тонкие пленки, термообработка, структура, свойства

Введение. Известно, что использование кремнийорганических соединений (в частности органосилоксанов) в качестве модификаторов поверхности различных минеральных систем позволяет придать им дополнительные свойства и расширяет область их применения. Содержащиеся в структуре модификаторов силанольные и силанолятные группировки способны к образованию химических связей с поверхностью минеральной подложки, что может быть использовано для дальнейшего направленного изменения свойств поверхности [1].

Введение в модификационный слой боросодержащих соединений позволяет получать боросилоксановые покрытия высокой степени однородности. Это особенно актуально при модифицировании металлгидридных систем, используемых в ядерной технике, с целью снижения термомодифузии из них водорода. Эксплуатация данных материалов предполагает их радиационно-термический нагрев и изменение состава материала [2].

В связи с этим представляется актуальным исследование структуры боросилоксановых покрытий состава $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, термообработанных в температурном интервале 100–900 °С.

Методика. В качестве подложек для покрытий использованы флоат-стекла (50×50×4 мм) марки М0 (ГОСТ 111-2001). Боросилоксановое покрытие на подложку было нанесено по золь-гель технологии из водных растворов борной кислоты и органосиликаната натрия.

Образцы стекол с покрытиями подвергались термообработке при 100, 300 и 500 °С в течение 1 часа.

Структурно-фазовые превращения в боросилоксановом покрытии исследованы методами растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и спектральной модуляционной эллипсометрией.

Основная часть. Структура, положение, интенсивность и поляризация полос ИК-спектра позволяют получать данные о тонкой структуре, строении веществ, кристаллохимических модификациях [3]. Тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ – основа структуры силикатов. Сетку борной кислоты формируют боратные кольца из треугольников $[\text{BO}_3]$.

Каждый атом кислорода оксида, располагаясь

между двумя псевдотетраэдрами $[\text{BO}_3]$, способствует образованию двух сочлененных через вершины полноценных тетраэдров $[\text{BO}_4]$. Бор, тетраэдрически координированный по кислороду, способен встраиваться в силоксановую сетку. Подобие структур вызывает образование совместной боросилоксановой сетки.

ИК-спектр синтезируемого боросиликата натрия состоит из множества узких полос с острыми пиками, образовавших сложные и в основном асимметричные контуры в областях 750–400, 200–1250, 2400–2250, 4000–3450 см^{-1} ; области 1250–700, 2940–2450 и 3450–2940 см^{-1}

диффузные, но не сильно уширены (рис. 1). Такой характер спектра указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру вещества и наличие в ней аморфной матрицы силиката. Тонкая структура полос выявлена благодаря высокому разрешению, которое обеспечено техническими возможностями ИК-Фурье спектрометра NEXUS.

В ИК-спектре для боросиликата наблюдаются близко расположенные полосы деформационных колебаний: для связи (Si-O-Si) при 660, 670, 672, 676, 926 см^{-1} ; для связи (Si-O-B) полосы – при 640 и 920 см^{-1} [3].

Форма полос валентных и деформационных колебаний воды при 3450–2940 и 1700–1600 см^{-1} свидетельствует о том, что она представлена в виде гидроксильных OH-групп, являющиеся структурно связанным компонентом в силиксанах [4–6].

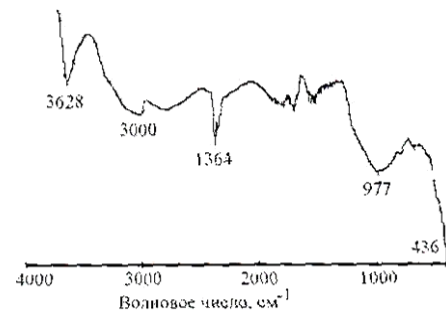


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного боросиликата натрия типа $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$

Анализ микрофотографий РЭМ боросиликатного покрытия, термообработанного при 300 °С, свидетельствует о плотной упаковке олигомерных молекул с размерами 0,15–0,25 мкм (рис. 2).

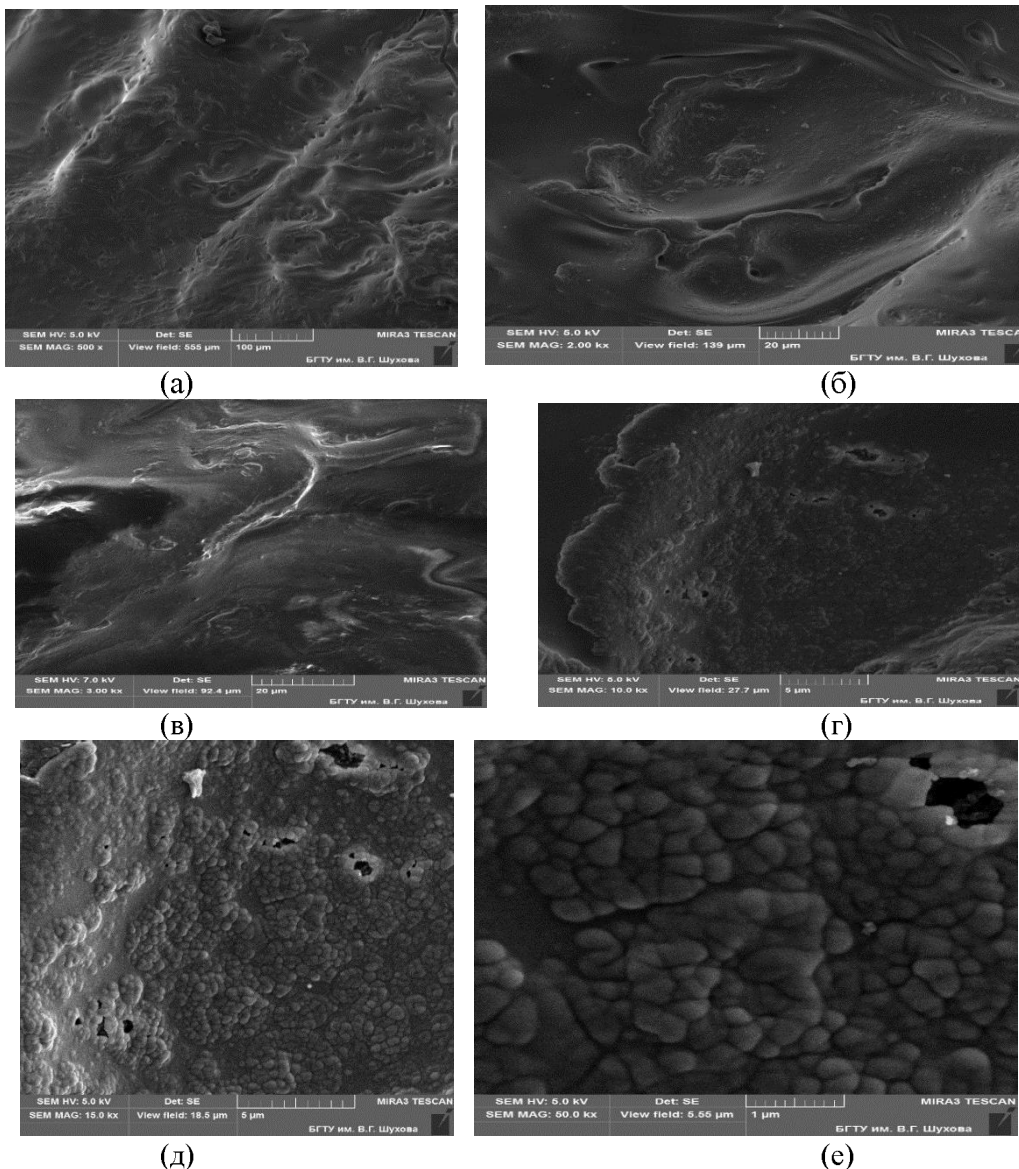


Рис. 2. Объект исследования боросиликата натрия, термообработанный при 300 °С в течение 1 часа (РЭМ): а – увеличение в 500 раз; б – увеличение в 2000 раз; в – увеличение в 3000 раз; г – увеличение в 10000 раз; д – увеличение в 15000 раз; е – увеличение в 50000 раз

Особенности структурного состояния боросиликатного покрытия и его поведение при нагреве исследовалось методом спектральной модуляционной эллипсометрии [7, 8].

Оптические параметры подложки, которые необходимы для точного определения характеристик покрытий, были получены по результатам съемки и моделирования (рис. 3).

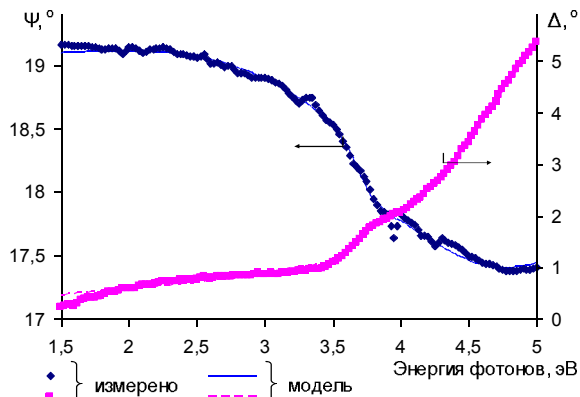


Рис. 3. Данные измерения и моделирования для подложки

Модель состояла из шероховатого выщелоченного поверхностного слоя и собственно стекла, а достигнутое значение χ^2 было 0,0078.

В результате расчета установлено, что показатель преломления стекла (n_D) равен 1,5645 («оловянная» сторона), а толщина поверхностного слоя – 42 нм. Дисперсионная кривая для стекла, которая использовалась в моделировании покрытий, представлена на рис. 4.

Результаты измерений и моделирования для образцов с покрытиями приведены на рис. 5

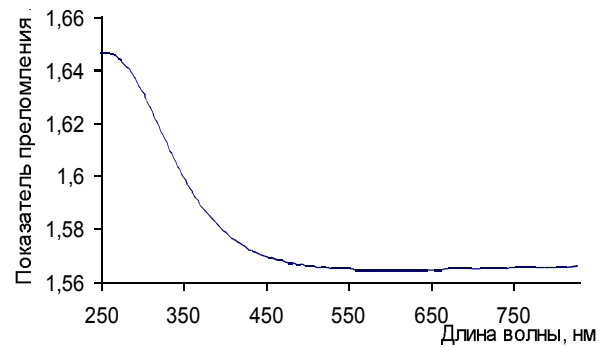
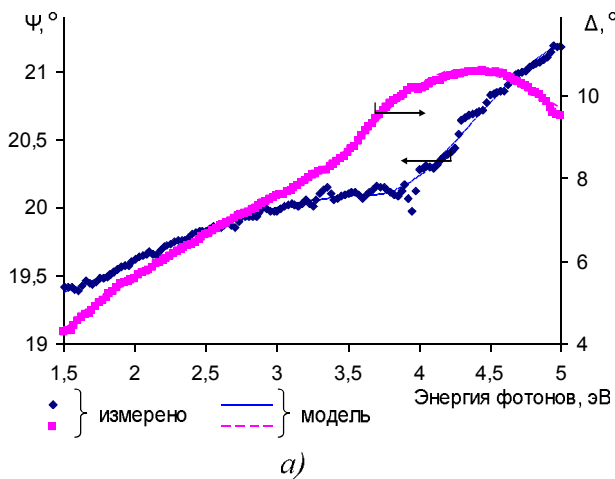
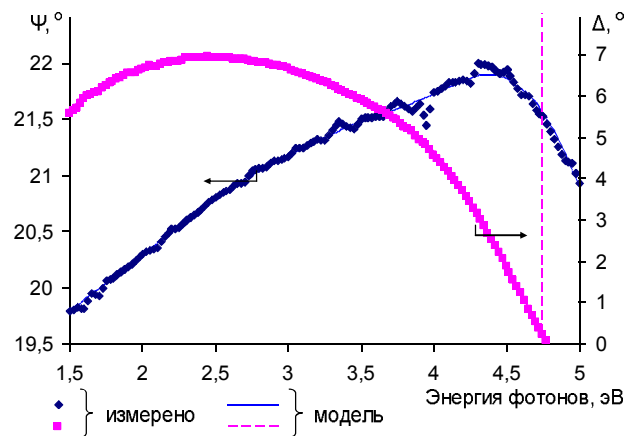


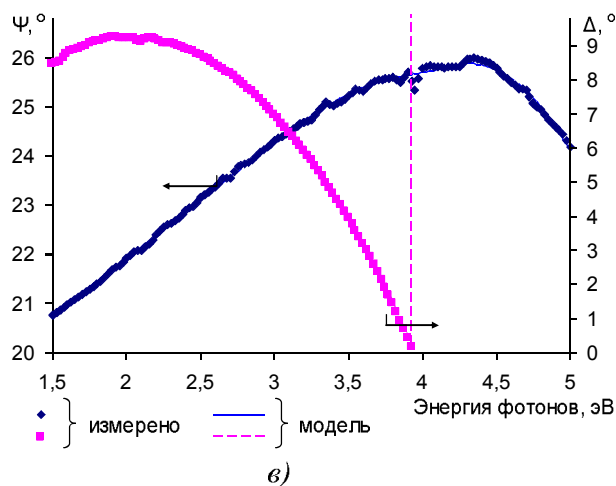
Рис. 4. Дисперсионная кривая для подложки (стекла)



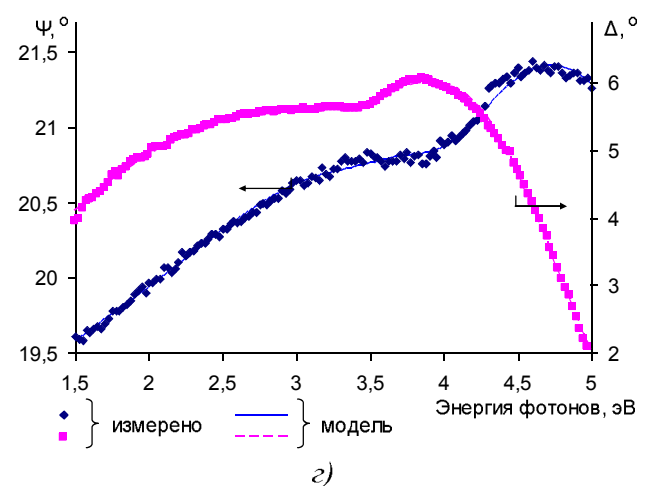
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Спектральные зависимости эллипсометрических углов: а, б и в – образцы боросиликатных покрытий, термообработанных при 100, 300 и 500°C соответственно, г – боросиликатное покрытие нанесено в два приема и термообработанное при 300°C

Наблюдалось изменение эллипсометрических параметров в диапазоне температур 100–500 °С. Установлено, что эти изменения происходят за счет структурно-фазовых превращений и кристаллизации боросиликатной пленки

При расчете характеристик покрытий модель состояла из подложки, интерфейсного и

внешнего слоя покрытия. Толщины d_1 и d_2 для интерфейсных и внешних слоев покрытий, показатели преломления n_{D1} и n_{D2} для этих слоев соответственно, а также объемные пористости (Π) для внешних слоев, сведены в таблице 1.

Таблица 1

Эллипсометрические характеристики боросиликатных покрытий

Параметр	Температура обработки образца, °С			
	100 (рис. 3а)	300 (рис. 3б)	500 (рис. 3в)	300 (рис. 3г)
d_1 , нм	10,3±0,6	7,8±0,4	20±1	1,4±0,1
d_2 , нм	34±1	38±1	49±1	79,5±0,6
n_{D1}	1,6216	1,4575	1,4288	2,2552
n_{D2}	1,4348	1,4587	1,4408	1,5099
Пористость, об. %	15	6	11	3
χ^2	0,0082	0,0078	0,0104	0,0056

В изменении толщины интерфейсного слоя (d_1) не наблюдается какой-либо закономерности из-за малого количества исследуемых режимов и зависимости d_1 от нескольких параметров (степени кристалличности интерфейсного слоя, мощности входящих и выходящих диффузионных потоков для него). Уменьшение показателя преломления интерфейсного слоя (n_{D1}) при нагреве связано с уходом из него высокопреломляющего компонента (SnO_2).

При температуре 300 °С происходит частичная кристаллизация внешнего слоя, о чем свидетельствуют максимум n_{D2} для образца, термообработанного при 300 °С при сравнении с образцами, термообработанными при 100 и 500 °С. Кроме того, при 300 °С должна практически полностью завершиться диссоциация борной кислоты по схеме:



С последующем оплавлением оксида бора (B_2O_3).

Однако уменьшение n_{D2} для образцов, термообработанных при 500 °С, может объясняться несколькими причинами: 1) аморфизацией за счет плавления и растворения кристаллов; 2) перекристаллизацией с выделением новой фазы с меньшим показателем преломления света и/или меньшей плотностью; 3) увеличением доли пор во внешнем слое при выделении газов [9]. Вероятно, в покрытии происходят все три процесса.

Пористость внешнего слоя при термообработке должна уменьшаться, однако повышенное значение пористости (Π) для образца, термообработанного при 500 °С (табл. 1) может быть связано с поризирующим действием выделяющихся

из покрытия газов (водяных паров и углекислого газа).

Резко снизить пористость боросиликатной пленки можно достичь путем создания тонкопленочного многослойного покрытия. Так нанесение второго слоя боросиликата на флотат-стекло и увеличением толщины пленки до 79,5 нм снижает пористость покрытия в 5 раз – до 3 % (об.) при 300 °С и в температурном интервале 300–500 °С пористость пленки не изменяется. Происходит кристаллизация в интерфейсном и внешнем слоях покрытия, о чем свидетельствует значительное повышение показателя преломления света. Пористость достигает минимального значения для закристаллизованных покрытий.

Амплитудные изменения оптической волны (Ψ_{exp}) заметно изменяются в температурном интервале 300–500 °С при максимальной энергии фотонов в области 4,5 эВ, а фазовые изменения оптической волны (Δ_{exp}) непрерывно изменяются в температурном интервале 100–500 °С со смещением максимума кривой от 4,5 эВ (275,5 нм) до 2,0 эВ (620 нм). Таким образом, при нагревании боросиликатной пленки в температурном интервале от 100 до 500 °С наблюдается смещение амплитудной оптической волны из средней УФ-области до видимой оранжевой области электромагнитного спектра.

Изменения эллипсометрических параметров (Ψ_{exp} , Δ_{exp}) сопровождается непрерывным возрастанием толщины тонкопленочного покрытия (от 34 нм при 100 °С до 38 нм при 300 °С и до 49 нм при 500 °С) и показателя преломления света (n_{D2}).

Наблюдается корреляция между оптической плотностью боросиликатного покрытия и рентге-

новской плотностью кристаллов, т.е. с повышением температуры обработки оба показателя динамично возрастают.

Таким образом, по данным эллипсометрии, с повышением температуры термообработки образцов с боросиликатными покрытиями сначала происходит уплотнение структуры (наиболее вероятно за счет кристаллизации), а затем разрыхление (за счет поризации, аморфизации и перекристаллизации). Увеличение толщины боросиликатного покрытия приводит к уменьшению его пористости. Как ранее было установлено, повышение температуры термообработки боросиликатного покрытия в интервале 100–500 °С приводит к непрерывному изменению типа и параметров кристаллической решетки с образованием каркасного боросиликата повышенной плотности.

Тонкопленочные многослойные боросиликатные покрытия способствуют достижению малдефектной низкопористой структуры и могут быть применены для создания защитной оболочки на поверхности металлогидридов.

Выводы:

1. Термообработка образца системы FeO-SiO₂ в восстановительной среде способствовала формированию в интервале 600–700 °С кремнезема, с частично аморфизированной структурой и последующим при 800 °С (начало) и выше фазовым переходом кварца в кристобалит, что примерно на 400 ниже, чем в условиях окислительной термообработки. Температура 800 °С являлась началом образования фаялита.

2. В композиционной смеси системы CaO-FeO диссоциация кальцита начиналась около 500 °С и завершалась на 150° ниже (800 °С) по сравнению с окислительной термообработкой.

3. Восстановительные условия термообработки обеспечивали более интенсивное химическое связывание кремнезема, чем окислительные. Этому способствовало образование магнетита при 500 °С и полиморфное превращение кварца в кристобалит при 800 °С.

Информация об авторах

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

E-mail: yrndo@mail.ru

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

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

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

E-mail: belpavlenko@mail.ru

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

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

**Работа выполнена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Matuhin P.V., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Modifying the Surface of Iron-Oxide Minerals with Organic and Inorganic Modifiers // Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. 18 (10). Pp. 1455–1462.

2. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V. Study of the characteristics of neutron and gamma radiation attenuation compositions based on titanium hydride // Problems of atomic science and technology. 2015. № 2. Pp.84–88.

3. Медведев Е. Ф., Комаревская А. Ш. Изучение фазового состава борной кислоты как компонента стекольной шихты методом ИК-спектроскопии // Стекло и керамика. 2007. № 2. С. 8–12.

4. Медведев Е.Ф. Особенности инфракрасного спектрального анализа стеклообразующей шихты, содержащей борную и кремниевую кислоты // Стекло и керамика. 2007. № 4. С. 7–11.

5. Медведев Е.Ф. Расчетно-графический метод анализа ИК-спектра стеклообразующей, содержащей борат и силикат натрия, борную и кремниевую кислоты // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 3–8.

6. Медведев Е.Ф. Определение полос боросиликата натрия в ИК-спектре многокомпонентной шихты // Стекло и керамика. 2007. № 9. С. 5–8.

7. Ржанова А.В. Основы эллипсометрии. Новосибирск, 1979. С. 5–27.

8. Свиташев, К.К. Эллипсомерия. Теория, методы, приложения. Новосибирск, 1991, 170 с.

9. Арбузов В.Л., Выходец В.Б., Распопова А.Г. Накопление имплантированного водорода в титане // Металлы. 1995. № 4. С. 148–161.

Ястребинская Анна Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

E-mail: karanna1@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Денисова Наталья Александровна, магистрант кафедры теоретической и прикладной химии

E-mail: loveden13@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в сентябре 2017 г.

© Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Денисова Н.А., 2017

Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Yastrebinskaya A.V., Denisova N.A.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN THE THERMOPROCESSED THIN-FILM BOROSILOKSANA

In work the structure of a borosiloksan covering of structure of $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ thermoprocessed in a temperature interval 100–900 °C is investigated. To temperature increase of heat treatment of samples with borosilicate coverings at first there is a consolidation of structure (most possibly due to crystallization), and then loosening (at the expense of a porization, amorphicity and recrystallization). Increase in thickness of a borosilicate covering leads to reduction of its porosity. Packing density the oligomernykh of molecules of borosilikat of sodium increases at heat treatment temperature increase. The size molecular globule the borosilicate of the sodium synthesized at 300 °C is 0,10-0,25 microns. Temperature increase of heat treatment of a borosilicate covering in the range of 100-500 °C leads to continuous change of type and parameters of a crystal lattice with formation of the frame borosilicate of the increased density.

Keywords: borosiloksan, coverings, borosilicate, thin films, heat treatment, structure, properties

Information about the authors

Yastrebinsky Roman Nikolaevich, PhD, Assistant professor.

E-mail: yrndo@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Pavlenko Vyacheslav Ivanovich, Ph.D., Professor.

E-mail: belpavlenko@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Yastrebinskaya Anna Viktorovna, PhD, Assistant professor.

E-mail: karanna1@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Denisova Natalya Aleksandrovna, Master student.

E-mail: loveden13@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2017

© Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Yastrebinskaya A.V., Denisova N.A., 2017