

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32. P. 751-767.
2. Андреев О.В., Сикерина Н.В., Разумкова И.А. Научные технологии в неорганической химии // Вестник ТГУ. 2005. № 3. С. 121-131.
3. Wakeshima, M., Furuuchi, F., Hinatsu, Y. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides,  $\text{EuRCuS}_3$  (R = Y, Gd-Lu) // Journal of Physics: Condensed Matter 16. 2004. P. 5503-5518.
4. Русейкина А.В., Харитонова В.П., Боровинская Ж.А. Термодинамические характеристики фазовых превращений в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$  // Тез. заочных докладов. 7-й семинар СО РАН — УрО РАН Термодинамика и материаловедение. Новосибирск, 2010. С. 16.
5. Бамбуров В.Г., Андреев О.В. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 676-683.
6. Русейкина А.В., Залинеева А.С., Андреев О.В. и др. Оптимизация термографических исследований в методе дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Setsys Evolution 1750 (TGA-DSC 1600) // Физико-химический анализ природных и технических систем: Сб. статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. С. 159-171.
7. Оленников Е.А., Андреев О.В., Захаров А.А. и др. Аппроксимационная модель пиков на дифференциально-термических кривых // М-лы XIII Всерос. конф. по термическому анализу. Самара: СамГАСА. 2003. С. 26-28.
8. Христин Н.А., Андреев О.В., Коротков А.С. и др. Термодинамическая оценка теплот плавления сульфидов ЩЗЭ и РЗЭ // М-лы I Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2002». Воронеж. 2002. С. 369.

*Александр Витальевич КЕРТМАН —*

*доцент кафедры неорганической  
и физической химии*

*Тюменского государственного университета,*

*кандидат химических наук*

*akertman@utmn.ru*

УДК 546.654+41-221

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА $\text{CaLa}_2\text{S}_4$**

## **PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF OBTAINING OPTICAL CERAMICS OF STRUCTURE $\text{CaLa}_2\text{S}_4$**

**АННОТАЦИЯ.** Рассмотрена взаимосвязь между морфологией порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , условиями горячего прессования и свойствами оптической керамики. Объяснены причины, приводящие к непрозрачности керамики. Сформулированы требования к порошку  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , как к исходному сырью для получения прозрачной керамики.

**SUMMARY.** The interrelation between morphology of powder  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , conditions of hot pressing and properties of optical ceramics are considered. The reasons leading to opacity of ceramics are explained. Requirements for powder  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , as to initial raw materials for obtaining transparent ceramics, are formulated.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Сульфид кальция лантана, оптическая керамика, горячее прессование, прозрачность, морфология частиц, влияние посторонних примесей.

**KEY WORDS.** Sulphide of calcium-lanthanum, optical ceramics, hot pressing, transparency, morphology of particles, influence of extraneous impurity.

В работах [1], [2], [3], [4], [5] показано, что  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (структурный тип  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) стехиометрического состава является перспективным материалом для изготовления оптической поликристаллической керамики, прозрачной в ИК области. При получении керамических изделий в равных технологических условиях получают образцы с невоспроизводимыми спектральными характеристиками, отличными, как правило, от теоретических, а иногда и полностью непрозрачные. Отсутствие четкой ясности во взаимосвязи между условиями получения порошка двойного сульфида, морфологией его частиц и структурно-чувствительными характеристиками со свойствами получаемой горячепрессованной оптической поликристаллической керамики существенно сдерживает улучшение физико-химических и оптических свойств последней. Решение этих вопросов позволит сформулировать требования к порошку сульфида, как к исходному сырью для оптической керамики. Исследование же свойств горячепрессованной керамики на основе сульфидов РЗЭ является важным моментом для выяснения возможности использования поликристаллической оптической керамики вместо или наряду с кристаллическими оптическими материалами, получение которых до сих пор, особенно тугоплавких, связано со значительными технологическими трудностями.

Учитывая все более возникающий интерес к оптическим свойствам керамик на основе сульфидов РЗЭ, также следует сказать о специфике электронного строения атомов лантанидов. Обладая прозрачностью в достаточно широком диапазоне спектра от 0,5 до 30 мкм, в ряде соединений на область прозрачности налагается поглощение, которое обуславливается переходами с участием 4f-электронов в ионах лантанида. В связи с этим, гладкой полосой пропускания будут обладать соединения на основе лантана и в определенной мере церия, гадолиния, тербия, тулия, иттербия. В соединениях с празеодимом, неодимом, европием, диспрозием, гольмием и эрбием должны наблюдаться полосы поглощения почти во всей области прозрачности [6]. Разумеется, исходя из этого замечания, большее внимание уделяется сложным соединениям на основе  $\gamma$ -модификации полуторного сульфида лантана.

Для выяснения причин, которые ведут к невоспроизводимым результатам, необходимо определить, что приводит к полной непрозрачности керамических образцов, а что вносит только количественные изменения в их пропускание. В первую очередь следует рассмотреть такие параметры исходного сырья, как фазовый состав образца, природу самой матрицы, природу и массовое содержание примесей, особенно кислородсодержащих, морфологию порошка (гранулометрический состав, форма и распределение частиц и кристаллических зерен в пространстве).

Выбранные технологические параметры формирования керамики приводят к определенной ее микроструктуре, характеризующей данный процесс. Сама микроструктура керамического поликристаллического материала также влияет на его оптические свойства. Поэтому для керамических материалов необходимо контролировать такие параметры, как пористость, величину пор и их распределение по размерам в объеме образца; форму и размер зерен, общую характеристику границ между зернами; природу и количество посторонних включений, характер их распределения в объеме образца.

**Влияние температуры горячего прессования.** Для выбора температуры прессования проведено предварительное получение керамических материалов на основе порошка состава  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  при различных температурах с последующим измерением пикнометрической плотности получаемой керамики (рис. 1), пикнометрическая жидкость — толуол.

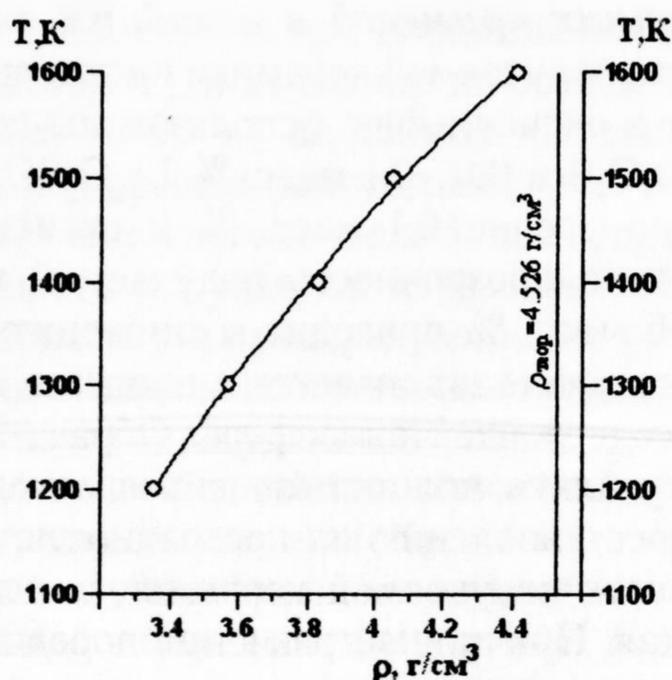


Рис. 1. Зависимость плотности керамики состава  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  от температуры горячего прессования.  $P=2 \text{ т/см}^2$ ,  $t=60 \text{ мин}$ . Дисперсность исходного порошка 4-10 мкм

С повышением температуры прессования происходит закономерное (почти линейное) увеличение плотности образцов и при температуре 1600 К, приблизительно равной 70% от температуры плавления исходного порошка сульфида, значение пикнометрической плотности получаемой керамики максимально приближается к значению рентгеновской плотности. Дальнейшее увеличение температуры прессования не приводит к существенному увеличению пикнометрической плотности конечного продукта. Исходя из этого, температура прессования определялась из условия:  $T_{\text{пресс.}} \approx 0,7 T_{\text{пл.}}$

**Влияние стехиометрического состава образцов.** В процессе прессования в результате воздействия высоких температур может происходить частичная диссоциация исходного сульфида, приводящая к частичной потере сульфидной серы и нарушению стехиометрии соединения, что проявляется в увеличении параметра э. я. сульфидной фазы и уменьшении содержания  $\text{S}^{2-}$ . При этом происходит частичная или полная потеря прозрачности керамических образцов. Однако проведение дополнительного отжига таких образцов в потоке сульфидирующих газов ( $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) при температуре 1000-1270 К в течение 1-2 ч. приводит к «просветлению» керамических изделий и полному восстановлению прозрачности (рис. 2).

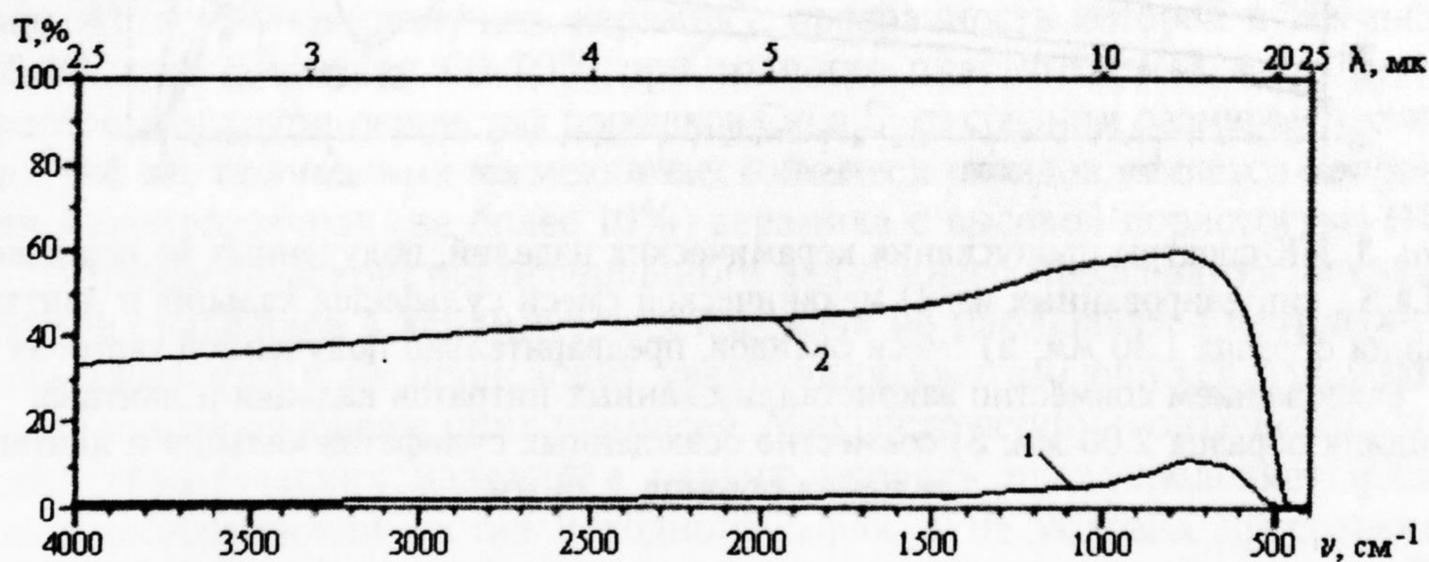


Рис. 2. ИК-спектры пропускания керамического изделия на основе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Толщина образца 2,40 мм: 1) до обработки в потоке  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2) после дополнительной обработки в потоке  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при температуре 1270 К в течение 2 ч.

**Влияние посторонних примесей в исходном порошке.** Для проверки влияния на прозрачность получаемой керамики кислородсодержащих примесей, таких как оксисульфат и оксисульфид, использованы порошки  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , содержащие 1-10 масс. %  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  и 0,01-0,1 масс. %  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Выявлено, что содержание оксисульфата на уровне 0,1 масс. % и оксисульфида до 1 масс. % практически не влияет на прозрачность получаемой керамики. Содержание оксисульфида от 1 до 5 масс. % приводит к снижению прозрачности керамических изделий, которая восстанавливается в процессе дополнительного отжига изделия в сульфидсодержащей атмосфере. Образцы с содержанием более 5 масс. %  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  получались полностью непрозрачными, а дополнительный отжиг не приводил к восстановлению их прозрачности. Кроме вышеуказанных примесей на прозрачность получаемой керамики влияют такие примеси, как углерод и оксид кремния. Причина загрязнения порошка сульфида частицами углерода заключается в частичном термическом распаде сероуглерода, используемого в качестве сульфидирующего газа в процессе синтеза при высоких температурах, а оксид кремния загрязняет порошок сульфида в результате газопереноса от стенок кварцевых реакторов, в которых проводят подобные реакции синтеза. Контроль над количеством углерода в синтезированных партиях сульфидов проводили путем подсчета частиц углерода, которые остаются на фильтре после растворения определенной навески сульфида в растворе соляной кислоты и фильтрования полученного раствора. Контроль над содержанием оксида кремния проводили методом ИК-спектроскопии по величине полосы поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями связи Si-O. Образцы порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированные из смеси товарных оксидов (время синтеза 150-160 ч.), на ИК-спектрах содержали полосы поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$ , в 100 мг порошка содержалось в среднем 10-15 частиц углерода. Полоса поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$  сохранялась и в керамических образцах (рис. 3). Также визуально наблюдались частицы углерода.

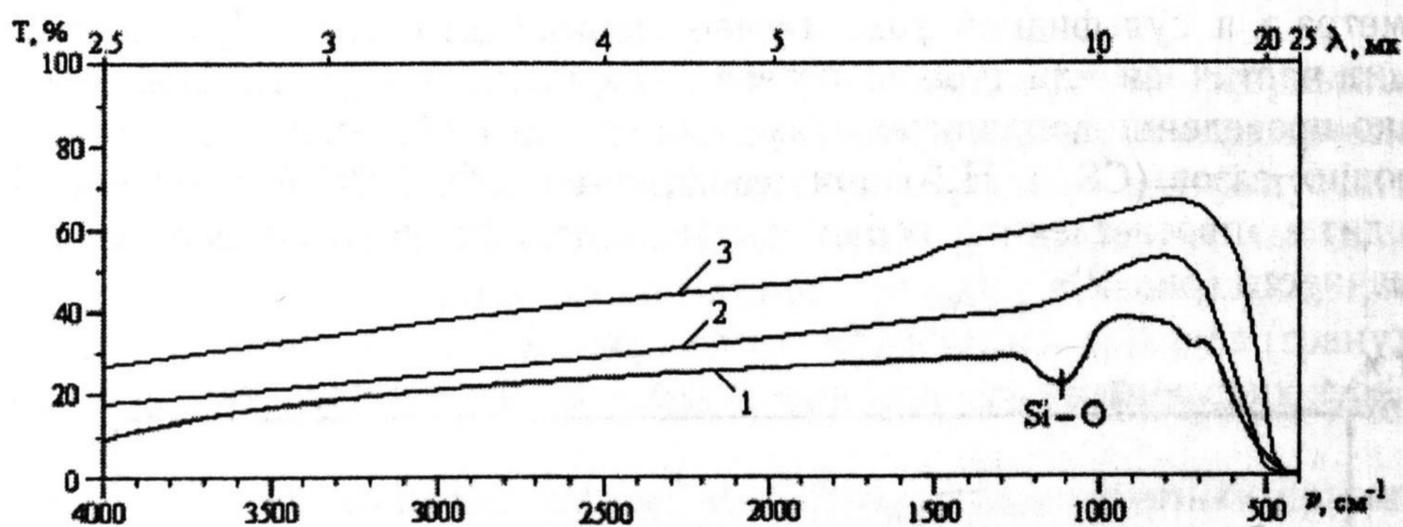


Рис. 3. ИК-спектры пропускания керамических изделий, полученных из порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированных из: 1) механической смеси сульфидов кальция и лантана, толщина образца 1,30 мм; 2) смеси оксидов, предварительно полученной термическим разложением совместно закристиализованных нитратов кальция и лантана, толщина образца 2,00 мм; 3) совместно осажденных сульфатов кальция и лантана, толщина образца 2,25 мм

Для предотвращения загрязнения синтезируемых порошков сульфидов углеродом и оксидом кремния разработаны способы синтеза порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , сокращающие время синтеза, а следовательно, и время контакта обрабатываемой шихты с сероуглеродом и стенками кварцевых реакторов. Партии порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированные из смеси оксидов, предварительно полученной терми-

ческим разложением совместно закристаллизованных нитратов кальция и лантана (время синтеза 30-40 ч.), и из совместно осажденных сульфатов кальция и лантана (время синтеза 70-80 ч.), по данным ИК-спектроскопии не содержали  $\text{SiO}_2$  (рис. 3), а в 100 мг порошка присутствовало не более 1-3 частиц углерода.

**Гранулометрический состав исходного порошка сульфида.** Особое влияние на прозрачность получаемой керамики оказывает размер зерен порошкообразного материала и их распределение по размерам. При уменьшении размера зерен степень спекания керамического изделия возрастает. Это определяется увеличением начальной удельной поверхности исходного порошка, что равносильно повышению свободной поверхностной энергии, которая определяет движущую силу процесса спекания. Кроме того, применение мелкодисперсного порошка приводит к увеличению числа контактов зерен в единице объема, приводящее к максимальному заполнению пор. С другой стороны, наличие мелких зерен в керамическом изделии будет снижать его прозрачность за счет процессов рассеяния света. Применение рекристаллизационного прессования, в результате которого при пластической деформации исходного порошка происходит образование центров кристаллизации и последующий рост кристаллов, свободных от напряжений, за счет кристаллов, искаженных при пластической деформации, позволяет в конечном керамическом изделии увеличить число крупных кристаллов без увеличения числа пор и повысить его прозрачность. Использование грубозернистых порошков для проведения рекристаллизационного горячего прессования приводит к значительно меньшему относительному росту зерен. Это объясняется тем, что в мелкодисперсном порошке всегда имеется некоторое число частиц, размер которых значительно превышает средний размер частиц порошка. Такие крупные частицы действуют как зародыши процесса рекристаллизации и рост зерен происходит со скоростью, пропорциональной значению обратной величины среднего размера частиц  $1/\delta_{\text{cp}}$ . В крупнодисперсных порошках вероятность присутствия зерен с большим размером, чем средний, уменьшается, следовательно, образование центров кристаллизации и рекристаллизация затрудняются, и скорость роста зерен  $v=f(1/\delta_{\text{cp}})$  уменьшается. Влияние размеров зерен исходного порошка на прозрачность получаемых керамических изделий рассмотрено в результате прессования партий порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированных из различных исходных смесей. Прессование порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированного из смеси совместно осажденных сульфатов кальция и лантана и имеющего, в основном, средний размер частиц 4-6 мкм (рис. 4), позволяло получать керамику, прозрачность которой в ИК-диапазоне 2,5-20 мкм достигала 60-70% при толщине пластинки 2-3 мм. Результатом прессования крупнозернистых порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  со средним размером частиц 20-25 мкм (рис. 4), полученных из механической смеси оксидов является непрозрачная или малопрозрачная (не более 10%) керамика с высокой пористостью (10-15%).

В процессе рекристаллизационного вакуумного прессования исходных порошков сульфидов в керамических изделиях не наблюдается появления новых примесных фаз и не происходит увеличения уже имеющихся в исходном порошке кислородсодержащих примесей. Микроструктуру и оптическую прозрачность керамических изделий в первую очередь предопределяет фазовый и гранулометрический состав исходного сырья, а не условия прессования. Нарушение стехиометрии образцов, возникающее при прессовании и приводящее к их непрозрачности легко восстанавливается в процессе их дополнительного высокотемпературного отжига в сульфидирующей атмосфере в равновесных условиях. При содержании в исходном порошке окисульфидной фазы более 5 масс. % приводит к полному отсутствию прозрачности получаемой керамики,

которая не восстанавливается в процессе дополнительного отжига в сульфидсодержащей атмосфере.

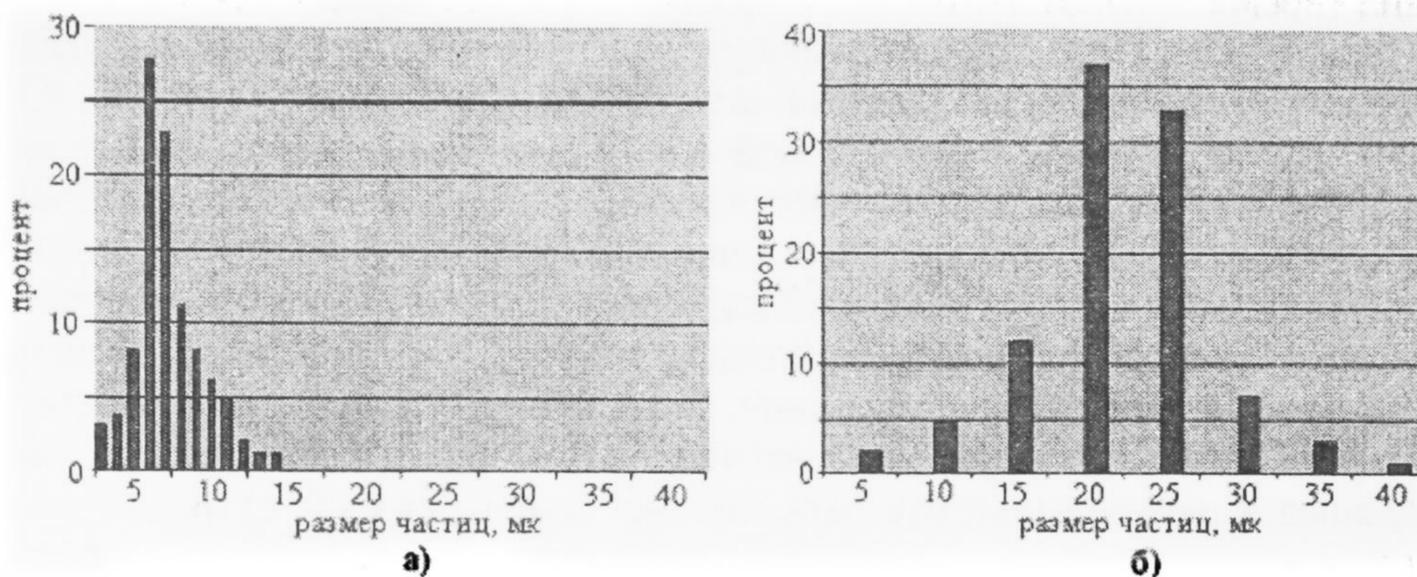


Рис. 4. Гистограммы порошков  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированных из:  
 а) совместно осажденных сульфатов кальция и лантана;  
 б) механической смеси оксидов кальция и лантана

Получение порошка сульфида  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  высокой фазовой однородности с заданным фазовым и гранулометрическим составом определяется морфологией исходного сырья для синтеза. Наиболее оптимальным для синтеза порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , как исходного сырья для оптической керамики, по нашему мнению, является шихта, состоящая из совместно осажденных сульфатов кальция и лантана. Путем совместного осаждения, во-первых, достигается равномерное распределение катионов кальция и лантана в каждой отдельной частице и в шихте в целом, что приводит к сокращению времени синтеза и, соответственно, повышению гомогенности продукта. Во-вторых, размер сферических частиц совместно осажденных сульфатов кальция и лантана составляет в основном 5-8 мкм, а размер частиц синтезируемого тетрасульфида дилантана кальция практически не меняется из-за протекания процесса восстановления более крупных  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов до  $\text{S}^{2-}$  ионов, и составляет в основном 4-6 мкм.

Керамические изделия на основе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , полученные в оптимальных условиях, имеющие прозрачность до 70% в ИК-диапазоне, показали высокую устойчивость к растрескиванию при резких перепадах температур. Керамические изделия на основе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , нагретые до 490-500 К и сброшенные в ледяную воду (перепад температур 220-230 градусов), не претерпевают никаких механических изменений. Дальнейшее повышение перепада температур приводит к появлению микротрещин на керамических изделиях. Следует отметить, что используемая в настоящее время для ИК-окон керамика на основе сульфида цинка выдерживает перепад температур до 110-120 градусов.

Исходя из проведенных исследований, определены требования к порошку  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , как к исходному сырью для создания оптически прозрачной поликристаллической керамики. Исходный сульфид должен характеризоваться высокой степенью гомогенности, а именно, содержание оксисульфида в исходном порошке должно контролироваться на уровне не более 0,5-1 масс. %, общее содержание кислорода — не более 0,7 масс. %, содержание  $\text{SiO}_2$  — не более  $10^{-3}$  масс. %, содержание углерода — не более 3-5 частиц, приходящиеся на 100 мг порошка сульфида. По гранулометрическому составу исходный порошок сульфида должен иметь сферообразные частицы, преимущественно со средним размером зерен 4-6 мкм (70-80%), содержание крупных частиц с размером 8-12 мкм должно составлять не более 10-15%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White, W.B., Chess, D., Chess, C.A., Biggers, J.W.  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ : ceramics window material for the 8 to 14  $\mu\text{m}$  region // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1982. V. 297. P. 38-43.
2. Beswick, J.A., Pedder, D.I., Lewis, J.C., Ainger, F.W. New infra-red window materials // New Opt. Mater. 1983. V. 400. P. 12-20.
3. Savage, J.A., Levis, K.L. Fabrication of infrared optical ceramics in the  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  solid solution system // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1986. V. 683. P. 79-84.
4. Covino, J., Harris, D.C., Hills, M.E., Loda, R.T., Schwartz, R.W. Development of calcium lanthanum sulfide as an 8-12  $\mu\text{m}$  transmitting ceramic // Proceedings of the SPIE — The International Society for Optical Engineering. 1984. V. 505. P. 42-46.
5. Ming Shyong Tsai, Min Hsiung Hon. Hot-press sintering and the properties of lanthanum-rich calcium lanthanum sulfide ceramic // Journal of Materials Research. 1994. V. 9. № 11. P. 2939-2943.
6. Скорняков Г.П., Суров М.Е., Астафьева Л.В., Дронова Г.Н., Маслаков А.А. Оптические свойства керамик  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  и  $\text{EuS}$  // Журнал прикладной химии. 1981. Т. 31. Вып. 2. С. 343-346.

**Евгений Викторович КИМ** —  
начальник Центра нанотехнологий  
Технопарка ТюмГУ  
[uisge.b@gmail.com](mailto:uisge.b@gmail.com)

**Олег Валерьевич АНДРЕЕВ** —  
зав. кафедрой неорганической и физической химии,  
профессор, доктор химических наук  
[andreev@utmn.ru](mailto:andreev@utmn.ru)

**Виктор Юрьевич РЯДИНСКИЙ** —  
директор Технопарка, кандидат технических наук  
[ecolog59@mail.ru](mailto:ecolog59@mail.ru)

Тюменский государственный университет

УДК 502.65

## МОДЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ШЛАМОВЫХ АМБАРОВ

## MODEL OF WATER BODIES CONTAMINATION FROM CUTTING PITS

**АННОТАЦИЯ.** Приведены выводы расчетных уравнений метода электрохимической аналогии и их применения для моделирования процессов загрязнения в системе «шламовый амбар — водный объект», результаты прогноза и их верификация.

**SUMMARY.** The article contains the findings of design equations of electrochemical analogy method and their application for contamination processes modeling in system «cutting pit — water body», as well as the results of prognosis and their verification.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Шламовый амбар, загрязнение, электрохимическая аналогия.

**KEY WORDS.** Cutting pit, contamination, electrochemical analogy.

Шламонакопители (шламовые амбары) являются одними из основных источников загрязнения нефтегазодобывающих провинций. Только на территории Ханты-Мансийского автономного округа — Югры (основного нефтедобывающего региона России) находится около 3000 шламовых амбаров, а количество накопленных в