

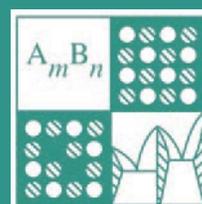
Том 60, Номер 2

ISSN 0002-337X

Февраль 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 2, 2024

Синтез и термодинамические свойства германата $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ <i>Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, Ю. Ф. Каргин, Г. В. Васильев, В. В. Белецкий, В. М. Денисов</i>	141
Особенности образования сильнолегированных бором наноалмазов в процессе пиролиза димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана под давлением <i>К. М. Кондрина, С. Г. Ляпин, А. А. Ширяев, Ю. В. Григорьев, Е. А. Екимов</i>	147
Особенности процесса измельчения зеренной структуры материала Tiс–NiCr, полученного методом СВС-экструзии <i>М. С. Антипов, Л. С. Стельмах, А. М. Столин, П. М. Бажин</i>	154
Синтез пленок TiSiN методом реактивного магнетронного распыления при комнатной температуре <i>В. С. Суляева, М. М. Сырковашин, А. К. Кожевников, Е. Н. Ермакова</i>	164
Парамагнитный эффект Мейснера в сверхпроводящих боридах родия с магнитной подсистемой и при ее отсутствии <i>С. А. Лаченков, В. А. Власенко, А. Ю. Цветков, М. А. Кононов</i>	175
Особенности формирования сферических мезопористых частиц кремнезема при температурах ниже комнатной <i>Е. Ю. Стовяга, Д. А. Кириленко, М. А. Яговкина, Д. А. Курдюков</i>	183
Структура РФЭС магнетита <i>К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, А. В. Сафонов, В. Г. Яржемский, А. Ю. Тетерин, Г. Д. Артемьев, И. И. Зиньковская</i>	193
Исследование гигроскопичности $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>Д. А. Ватлин, О. Г. Резницких, Е. А. Шерстобитова, О. В. Бушкова</i>	205
Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-K}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ <i>А. С. Егорова, М. А. Сухаренко, И. С. Портнова, И. К. Гаркушин</i>	214
Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе NaF-KF-MgF_2 <i>И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко, Е. М. Дворянова</i>	221
Уровень чистоты ванадия, ниобия и тантала (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) <i>О. П. Лазукина, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов</i>	228
Влияние органоалюмоксанов на микроструктуру и плотность композитов $\text{Al}_2\text{O}_{3f}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <i>М. С. Варфоломеев, Г. И. Щербакова</i>	239

Изучение условий получения феррита кобальта(II) на поверхности биочара

Н. П. Шабельская, А. М. Раджабов, М. А. Егорова, А. В. Арзуманова, В. А. Ульянова

249

Ударная вязкость низкоуглеродистых низколегированных сталей с ферритно-бейнитной микроструктурой по результатам множественных испытаний

М. М. Кантор, К. Г. Воркачев, В. А. Боженков, К. А. Солнцев

257

УДК 536.63

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Л. Г. Чумилина¹, Ю. Ф. Каргин²,
Г. В. Васильев¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Германат кальция-скандия $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ синтезирован методом твердофазных реакций обжигом на воздухе стехиометрической смеси исходных оксидов CaO , Sc_2O_3 и GeO_2 при температурах 1273–1623 К. С использованием данных рентгенофазового анализа однофазных образцов уточнен параметр элементарной ячейки ($a = 12.508(48) \text{ \AA}$, $V = 1956.92(2) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $Ia-3d$) кристаллов $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой граната. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость поликристаллических образцов в области 320–1050 К. По этим данным рассчитаны термодинамические функции германата кальция-скандия.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германат кальция-скандия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X24020012, **EDN:** LJDILT

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей и практиков к соединениям с общей формулой $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) обусловлен возможностями их практического применения. В зависимости от РЗЭ эти соединения имеют разные структуры: силикокарнотитовая ($\text{R} = \text{Pr-Dy}$) и гранатовая ($\text{R} = \text{Er-Lu}$) [1]. Последние являются перспективными ионными проводниками и СВЧ-диэлектриками, матрицами для люминофоров [2–4]. Эти люминофоры нашли применение в лазерной технике, в медицине, используются для создания плазменных дисплеев и светодиодов [5–8].

К таким соединениям относится и германат $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, который к настоящему времени наименее исследован. Диаграмма состояния системы $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ не построена. В граничащих бинарных системах

отмечено наличие следующих соединений: $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3 - \text{CaSc}_2\text{O}_4$ [9–11]; $\text{CaO-GeO}_2 - \text{CaGe}_2\text{O}_5$, Ca_2GeO_4 , Ca_3GeO_5 [12], Ca_2GeO_4 [13–15], $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ [16]; $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Sc}_4\text{GeO}_8$, $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [17, 18]. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в тройной системе $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. Температурные зависимости теплоемкости получены только для CaSc_2O_4 [10] и Ca_2GeO_4 [13, 14].

Цель работы — синтез германата $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и исследование его высоко-температурной теплоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ синтезировали твердофазным методом из CaO «ос.ч.»,

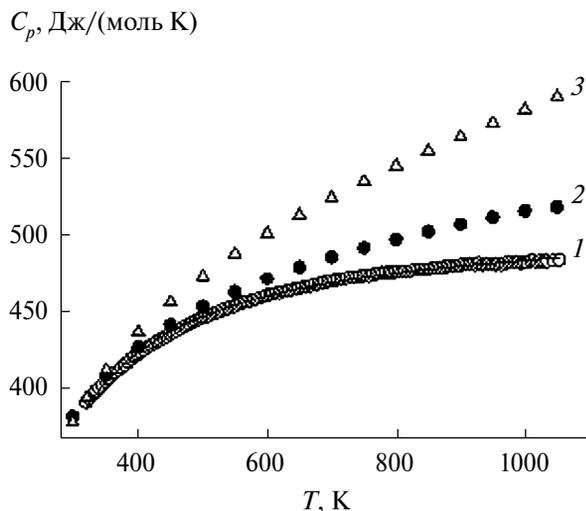


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 1 – наши данные, 2 – расчет методом НК, 3 – расчет по уравнению (3), сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

Sc_2O_3 – 99.99%, GeO_2 – 99.999%. Исходные реагенты предварительно прокаливали при температуре 773 К. Стехиометрическую смесь перетирали в агатовой ступке. Затем образцы прессовали в таблетки без связующего на гидравлическом прессе ПЛГ-20. Далее их обжигали на воздухе в муфельной печи SNOL ЭКПС-10/1300 при температуре 1273 К в течение 10 ч, после чего перетирали и снова прессовали. Дальнейший обжиг проводили в высокотемпературной печи ML10/1800С при температурах 1373, 1473 и 1623 К по 10 ч. Для интенсификации твердофазной реакции после каждого цикла отжига таблетки снова перетирали и прессовали.

Контроль фазового состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра Bruker D8 с линейным детектором VANTEC-1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 8° – 90° с шагом 0.014° . Уточнение проводили методом Ритвельда в программе TOPAS 3. Установлено, что при синтезе $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ по описанной методике в образцах содержится 1.18% примесей в виде непрореагировавших исходных оксидов. По этой причине проведен дополнительный обжиг при температуре 1623 К в течение 10 ч.

В результате получили однофазный образец ортогерманата $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Высокотемпературную теплоемкость C_p синтезированного германата кальция-скандия измеряли с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) по стандартной методике, которая описана нами ранее [19]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Германат $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ относится к структурному типу граната (пр. гр. $Ia-3d$) и по данным проведенного РФА имел следующие параметры элементарной ячейки: $a = 12.508(48) \text{ \AA}$, $V = 1956.92(2) \text{ \AA}^3$. Полученные нами значения удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе. В частности, по данным [20] $a = 12.512(2) \text{ \AA}$, $V = 1958.755 \text{ \AA}^3$, а в работе [3] в зависимости от температуры обжига получены следующие значения: $a = 12.51112 \text{ \AA}$, $V = 1958.342 \text{ \AA}^3$ при 1598 К; $a = 12.51019 \text{ \AA}$, $V = 1957.906 \text{ \AA}^3$ при 1623 К; $a = 12.50953 \text{ \AA}$, $V = 1957.591 \text{ \AA}^3$ при 1648 К; $a = 12.51029 \text{ \AA}$, $V = 1957.950 \text{ \AA}^3$ при 1673 К.

На рис. 1 показано влияние температуры (320–1050 К) на молярную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Полученные данные могут быть описаны уравнением Майера–Келли [21]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для исследованного германата имеет следующий вид:

$$C_p = (479.20 \pm 0.88) + (14.67 \pm 0.90) \times 10^{-3} T - (96.99 \pm 0.88) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Для уравнения (2) коэффициент корреляции равен 0.9991, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой составляет 1.02%.

Какие-либо данные по теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в литературе отсутствуют и сравнить полученные нами значения молярной теплоемкости с данными других авторов

Таблица 1. Сравнение данных по теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (уравнение (2)) с рассчитанными величинами при 298 К (Дж/(моль К))

Эксперимент	НК	ИМК	ГВ
374.40	377.05 (0.71)	393.70 (5.15)	378.56 (1.11)

Примечание. В скобках приведены отклонения, %.

не представлялось возможным. Поэтому для сравнения с экспериментальными значениями теплоемкости германата кальция-скандия был проведен расчет C_p этого соединения методом Неймана–Коппа (НК) [22, 23]. Эти результаты показаны на рис. 1. Видно, что при низких температурах экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости совпадают. При $T > 500$ К рассчитанные значения C_p превышают экспериментальные данные и это различие увеличивается с ростом температуры.

Необходимые для расчетов данные по температурным зависимостям теплоемкости исходных оксидов брали из литературы: CaO [24, 25], Sc_2O_3 [26] и GeO_2 [27].

Сравнение значений теплоемкости C_p при 298 К (уравнение (2)) с рассчитанными величинами методом НК [22, 23], инкрементным методом Кумока (ИМК) [28] и групповых вкладов (ГВ) [29] показано в табл. 1. Из представленных данных следует, что методы НК и ГВ дают хорошее согласие с экспериментом для теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Следует отметить, что метод ГВ, в основе которого лежит уравнение

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (3)$$

позволяет прогнозировать не только значение теплоемкости при 298 К, но и ее температурную зависимость. Значения теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в зависимости от температуры, рассчитанные по уравнению (3) с использованием табличных значений для Ca , Sc , Ge и кислорода [29], показаны на рис. 1. Видно, что в этом случае различие с экспериментальными данными гораздо больше, чем с рассчитанными методом НК. Достоинством метода ГВ является отсутствие необходимости иметь дополнительные сведения о свойствах анализируемого соединения. В то же время, как отмечено самими авторами метода ГВ [29], так и в выполненном специальном анализе применимости метода для предсказания температурной зависимости теплоемкости твердых тел [30], если для $C_{p,298}$ наблюдает-

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
320	389.2	-	-	-
350	405.2	11.9	35.6	1.54
400	424.5	32.70	91.06	9.31
450	437.9	54.28	141.9	21.26
500	447.8	76.43	188.6	35.69
550	455.2	99.02	231.6	51.57
600	461.1	121.9	271.5	68.25
650	465.8	145.1	308.6	85.33
700	469.7	168.5	343.2	102.5
750	473.1	192.1	375.8	119.7
800	475.8	215.8	406.4	136.6
850	478.3	239.6	435.3	153.4
900	480.4	263.6	462.7	169.8
950	482.4	287.7	488.7	185.9
1000	484.2	311.8	513.5	201.7
1050	485.8	336.1	537.2	217.1

* $-\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})]$.

ся удовлетворительное согласие с экспериментальными величинами, то для $C_p = f(T)$ могут наблюдаться существенные различия с опытными данными. Поэтому метод ГВ нельзя считать универсальным. Это подтверждают и наши результаты.

Сведений о стандартных энтальпии $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и энергии Гиббса $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ образования германата $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в литературе нет. Эти величины мы рассчитали методом ГВ [31], и они равны -5666.9 ± 50.5 кДж/моль и $-5248.3.9 \pm 65.2$ кДж/моль соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германат со структурой граната $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ синтезирован обжигом на воздухе в интервале 1273–1623 К стехиометрических смесей CaO , Sc_2O_3 и GeO_2 . Рентгенографически уточнены параметр и объем его элементарной ячейки (пр. гр. $Ia-3d$, $a = 12.508(12)$ Å, $V = 1956.8743(55)$ Å³). В области температур 320–1050 К измерена теплоемкость синтезированных однофазных образцов германата кальция-скандия. По экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piccinellia F., Lausib A., Bettinellia M.* Structural Investigation of the New $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) Compounds and Luminescence Spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Doped with the Eu^{3+} Ion // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 205. P. 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
2. *Lee J., Ohba N., Asahi R.* Design Rules for High Oxygen-Ion Conductivity in Garnet-Type Oxides // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 1358–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02044>
3. *He Y., Wei X., Wu Y., Chen X., Yang J., Zhou H.* Effects of Packing Fraction, Lattice Vibration, and Bond Valence on the Microwave Dielectric Properties of low- ϵ_r Garnet-Type $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Ceramics // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 322. P. 123980(1-8). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123980>
4. *Tang Y., Zhang Z., Li J., Xu M., Zhai Y., Duan L., Su C., Liu L., Sun Y., Fang L.* $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A = Ca, Mg): Two Novel Microwave Dielectric Ceramics with Contrasting τ_f and Q // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 4. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.052>
5. *Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G., Tyutyunik A.P., Chufarov A.Yu., Gorbatov E.V., Baklanova I.V., Zubkov V.G.* Sensitized IR Luminescence in $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Nd^{3+} , Ho^{3+} under 808 nm Laser Excitation // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 6959–6967. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
6. *Cui J., Zheng Y., Wang Zh., Cao L., Wang Z., Li P.* Improving the Luminescence Thermal Stability of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Cr^{3+} Based on Cation Substitution and its Application in NIR LEDs // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 2772-2778. <https://doi.org/10.1039/02MA00009A>
7. *Ji Ch., Huang Zh., Tian X., Tian X., Zhang L., He H., Wen J., Peng Y.* $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ Biactivated $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 0.04 Sm^{3+} : Pr^{3+} Red Phosphor with High Thermal Stability for Low Correlated Temperature WLED // *J. Lumin.* 2021. V. 232. P. 117775(1-8). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.11775>
8. *Rammohan A.A.* Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED) // *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2016. V. 9. P. 165-179. <https://doi.org/10.25103/jestr.094.24>
9. *Müller-Buschbaum H., Schnering H.G.* Über Oxoscandate. I. Zur Kenntnis des CaSc_2O_4 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. B. 336. № 5. S. 295–305. <https://doi.org/10.1002/zaac.19653360510>

10. *Klimm D., Philippen J., Markurt T., Kwasniewski A.* Ce⁴⁺: CaSc₂O₄ Crystal Fibers for Green Light Emission: Growth Issues and Characterization // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2014. V. 11. P. 21(1–5). <https://doi.org/10.1557/opl.2014.365>
11. *Chen X., Wang F., Zhi W., Liu W., Wang X., Tian Y., Xu B., Yang B.* Phase Equilibria of the CaO–SiO₂–Sc₂O₃ Ternary System // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2023. V. 44. P. 102–114. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01022-y>
12. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Ч. 1 / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.
13. *Fiquet G., Gillet P., Richet P.* Anharmonicity and High-Temperature Heat Capacity of Crystals: the Examples of Ca₂GeO₄, Mg₂GeO₄ and CaMgGeO₄ Olivines // *Phys. Chem. Mater.* 1992. V. 18. P. 469–479. <https://doi.org/10.1007/BF00200970>
14. *Shushunov A.N., Gorshkov O.N., Smirnova N.N., Somov N.V., Chirshkov Yu.I., Bykov A.B.* Thermophysical Properties of Ca₂GeO₄ over the Temperature Range between (6 and 350 K) // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 78. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.019>
15. *Koseva I., Nikolov V., Petrova N., Tzvetkov P., Marychev M.* Thermal Behavior of Germinates with Olivine Structure // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 646. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.004>
16. *Li W., Chen D., Shen G.* Encapsulating Ca₂Ge₇O₁₆ Nanowires within Grapheme Sheets as Anode Materials for Lithium-ion Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 20673–20690. <https://doi.org/10.1039/c5Sta04175a>
17. *Торопов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И.* Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука, 1971. 230 с.
18. *Li H., Ma S., Yu Z., Zhu H., Li N.* In Situ High-Pressure X-ray Diffraction of the Two Polymorphs of Sc₂Ge₂O₇ // *AIP Adv.* 2020. V. 10. P. 095209(1-7). <https://doi.org/10.1063/5.0021334>
19. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М.* Высокотемпературная теплоемкость Tb₂Sn₂O₇ // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
20. *Mill B.V., Belokoneva E.I., Simonov M.A., Belov N.V.* Refined Crystal Structures of the Scandium Garnets Ca₃Sc₂Si₃O₁₂, Ca₃Sc₂Ge₃O₁₂ and Cd₃Sc₂Ge₃O₁₂ // *J. Struct. Chem.* 1977. V. 18. P. 321–323. <https://doi.org/10.1007/BF00753987>
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
22. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
23. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
24. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Metallurgia, 1982. 392 с.
25. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
26. *Zhang Y., Jung I.-H.* Critical Evaluation of Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc and Y) // *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2017. V. 58. P. 169–203. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
27. *Осина Е.А.* Термодинамические функции молекул оксидов германия в газовой фазе: GeO₂(г), Ge₂O₂(г) и Ge₂O₃(г) // *Теплофизика высоких температур.* 2017. Т. 55. № 2. С. 223–227. <https://doi.org/10.7868/S0040364417020120>
28. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
29. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L.* Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group

- Contribution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 1. P. 343-348. <https://doi.org/10.1021/ie9501485>
30. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // *Ceramics-Silikáty.* 2002. V. 46(1). P. 29–32.
31. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L.* Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 4577–4582. <https://doi.org/10.1021/IE00039A053>

УДК 546.27

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ НАНОАЛМАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ДИМЕРА 9-БОРАБИЦИКЛО [3.3.1]НОНАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. К. М. Кондрина^{1,2,*}, С. Г. Ляпин¹, А. А. Ширяев³,
Ю. В. Григорьев⁴, Е. А. Екимов¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатowski институт», Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kondrina.km@phystech.edu

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

Изучены особенности образования нанодиазмов в процессе пиролиза гетероциклического соединения – димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана ($C_{16}H_{30}B_2$) при давлении 8–9 ГПа. Результаты экспериментов указывают на зарождение нанодиазмов непосредственно при разложении прекурсора в диапазоне температур 770–830 К. Предложен механизм нуклеации нанодиазмов, предполагающий сшивку молекул В–С связями с сохранением исходной sp^3 гибридизации молекул. С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света впервые убедительно продемонстрировано включение бора в кристаллическую решетку нанодиазмов со средними размерами 2.1 и 4.3 нм. Анализ спектров комбинационного рассеяния света позволяет сделать оценку концентрации бора в нанодиазмах на уровне 10^{21} см⁻³.

Ключевые слова: димер 9-борабицикло[3.3.1]нонана, пиролиз, нанодиазм, нуклеация, бор, легирование

DOI: 10.31857/S0002337X24020025, **EDN:** LJCKAK

ВВЕДЕНИЕ

Нанодиазмы, синтезированные из органических соединений под давлением, становятся объектом пристального внимания исследователей в связи с новыми возможностями их применения в биомедицине, энергетике, наноэлектронике [1]. Впервые нанодиазмы из углеводородов были получены Р. Венторфом в 1965 г. при давлениях около 12 ГПа и температурах 1600–2300 К [2]. В период бурного развития технологий синтеза алмазов в металлических растворителях при давлениях 5–6 ГПа данное сообщение не вызвало интереса. Работы А. Онодеры, подтверждающие возможность синтеза на-

нодиазмов из углеводородов в более мягких условиях, при давлениях 6–9 ГПа и температурах около 1600 К, появились только в 80-х годах [3]. В работах Венторфа и Онодера был сделан ряд важных заключений, повлиявших на современное развитие технологий «органического» синтеза нанодиазмов под давлением. Было показано, что использование sp^3 -гибридизированных насыщенных углеводородов способствует образованию нанодиазмов. Р. Венторфом было также отмечено влияние гетероатомов на фазовые превращения органических соединений: азот в молекулах подавлял нуклеацию алмаза и способствовал образованию графита,

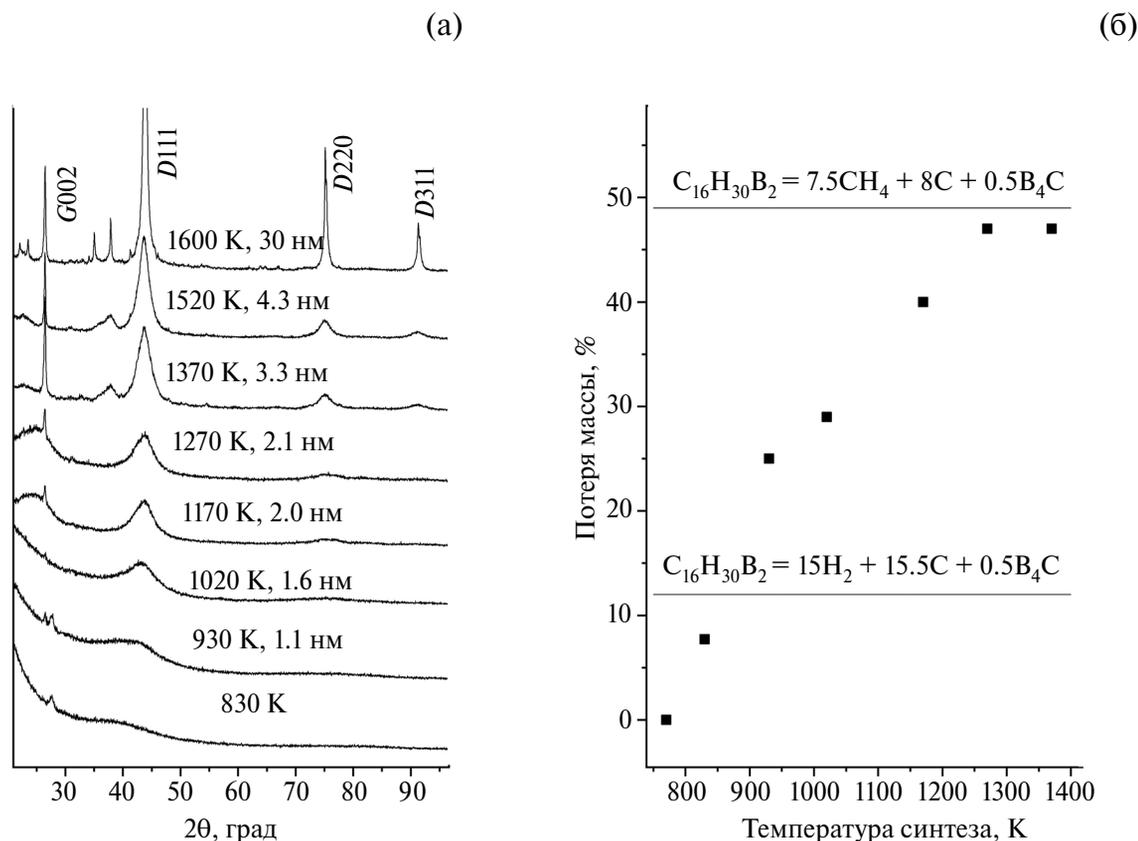


Рис. 1. Фазовые превращения 9BBN при нагреве под давлением 8–9 ГПа. Над дифрактограммами (указаны температура синтеза и средний размер кристаллитов): *D* – алмаз, *G* – графит; необозначенные линии соответствуют карбиду (кристаллическому или аморфному) и оксиду бора (а); потеря массы в образцах (б).

кислород не оказывал заметного влияние на результаты синтеза [2].

В 2010 г. первым обнаруженным представителем гетероатомов, инициирующим образование наноалмазов, стал бор [4]. Сообщение Е. Екимова о массовом синтезе наноалмазов при аномально низких температурах под давлением при разложении димера борабицикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ возобновило интерес к синтезу наноалмазов в гетероуглеводородных системах [5, 6]. Димер борабицикло[3.3.1]нонана – органический прекурсор с алмазоподобной структурой молекулы и атомами бора в углеродном цикле; при его разложении в интервале температур 600–1200 К при давлении 8 ГПа образуются легированные бором наноалмазы [4, 6]. Легированные бором наноал-

мазы формируют устойчивые коллоиды в воде и могут быть использованы в термотерапии раковых клеток [7] в качестве рабочего элемента жидкостных суперконденсаторов, для получения электрохимических электродов и проводящих дорожек [8], в качестве зародышей для роста легированных CVD-алмазов [9]. В то же время, свойства легированных бором наноалмазов и процесс непосредственной трансформации борсодержащего гетероуглеводородного прекурсора в наноалмаз остаются плохо изученными. Выяснение механизма индуцированного гетероатомами бора низкотемпературной нуклеации и последующего роста наноалмазов представляется важным для целенаправленного дизайна органических гетеросоединений с целью получения

$$\Delta E = 3E_{B-C} + 3E_{H-H} - 3E_{B-C} - 3E_{C-H} = 118.2 \text{ ккал / моль}$$

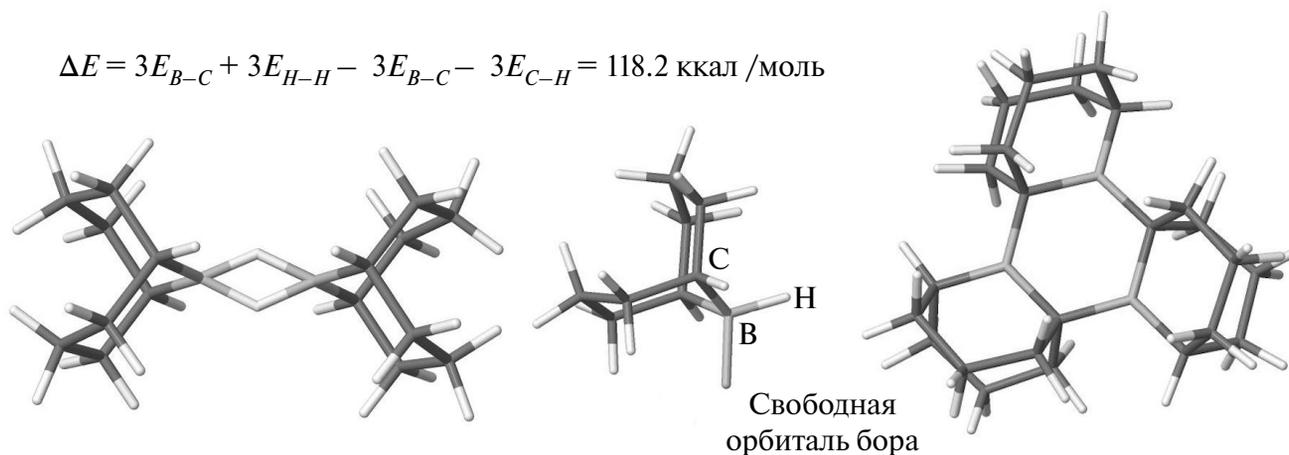


Рис. 2. Возможный сценарий образования алмазоподобного кластера – тримера, включающий диссоциацию исходного димера и полимеризацию мономеров.

наноалмазов с новыми электрически- и оптически активными дефектами.

Целью данной работы является изучение механизма трансформации димера борацикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ при давлении 8-9 ГПа и выяснение особенностей вхождения примеси бора в решетку наноалмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали в камере высокого давления при давлениях 8-9 ГПа и температурах до 1600 К. Исходное вещество – димер 9-борацикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ (Sigma Aldrich, 98%), 9BВN, прессовали в таблетки и помещали в графитовый нагреватель высотой 4 и диаметром 4(6) мм (внутренний и наружный). Контроль температуры осуществлялся в каждом эксперименте с помощью хромель-алюмелевой термопары. Скорость нагрева реакционного объема составляла менее 10 К/с, а время выдержки при постоянных p и T – 120 с.

Рентгенограммы синтезированных образцов получены в геометрии на отражение с использованием излучения CuK_{α} и бесфонового кремниевого держателя. Полученные образцы кипятили в смеси кислот H_2SO_4 и HNO_3 для удаления неалмазных фаз. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали при комнатной температуре с использованием лазерной линии с длиной волны 488 нм. Мощность лазера в анализируемом пятне поддерживалась

на уровне 0.2 мВт. Микроструктурные исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения FEI Tecnai Osiris.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены дифрактограммы синтезированных образцов, а на рис. 1б – потери массы образцов после синтеза. Из графика зависимости потери массы от температуры следует, что разложение прекурсора начинается в интервале температур 770–830 К. При температурах синтеза 830–1020 К на рентгеновских дифрактограммах образцов обнаруживаются широкие особенности на 44° и 76° . Принимая во внимание отсутствие широкого пика при 26° от графитоподобных структур и с учетом дальнейшей эволюции дифрактограмм, мы трактуем данные особенности как свидетельство зарождения наноалмазов при разложении прекурсора. Можно предположить, что на начальном этапе пиролиза происходит полимеризация молекул, приводящая к образованию кластеров с алмазоподобной структурой. Присутствие таких кластеров может существенно снизить потенциальный барьер образования алмазного зародыша. Недавно было экспериментально показано, что углеводородный кластер с 22–26 атомами sp^3 -углерода способен стабильно расти в углеводородной среде [10]. Рост кластера до размеров классического зародыша объясняется меньшим химиче-

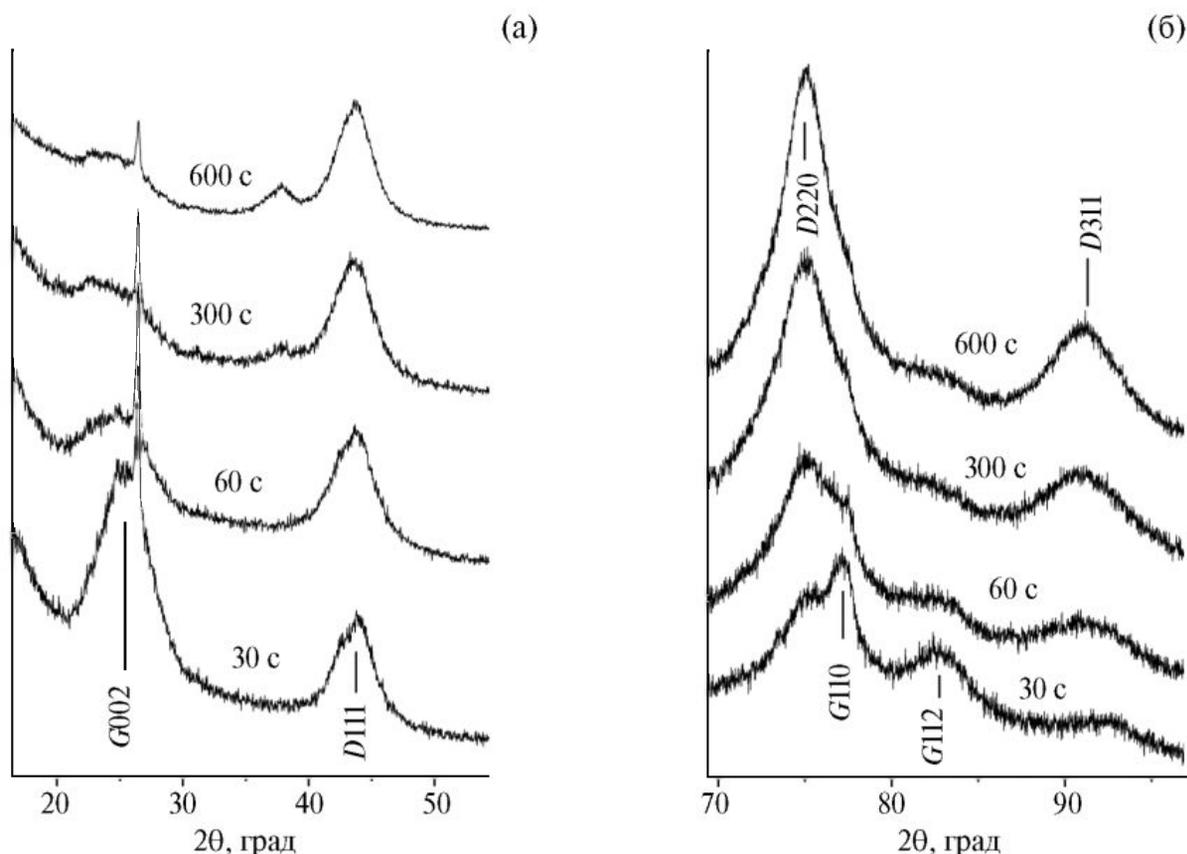


Рис. 3. Эволюция состава реакционной смеси при температуре синтеза 1270 К: $2\theta = 10^\circ\text{--}55^\circ$ (а), $68^\circ\text{--}98^\circ$ (б).

ским потенциалом углерода на насыщенной водородом поверхности по сравнению с компонентами ростовой среды.

Из анализа энергий связи атомов можно сделать предположение, что наиболее вероятным механизмом полимеризации является сшивка соседних молекул связями В–С с участием третичного углерода (наименьшая энергия связи С–Н) и выделением молекулярного водорода. Возможный сценарий образования кластеров «критического» размера с 24 атомами углерода проиллюстрирован на рис. 2. Мы полагаем, что процесс полимеризации с преимущественным выделением молекулярного водорода наиболее вероятен в интервале температур 770–830 К, поскольку потеря массы синтезированного при 830 К образца составляет около 8% (рис. 1б). Напротив, потеря массы образца около 30% при температуре синтеза 1020 К указывает на преобладание углеводородов/бороводородов в летучих продуктах пироли-

за, которые могут служить питающей средой для роста кластеров.

Дифракционный пик фазы высокого давления V_2O_3 связан с присутствием кислорода в исходном материале. Мы не обнаруживаем признаков влияния примесной фазы V_2O_3 на результаты экспериментов и, учитывая инертность кислорода в отношении карбонизации в углеводородных системах [2], не рассматриваем ее влияния на фазовые превращения 9ВВН. Пик 002 хорошо окристаллизованного графита на рентгенограммах низкотемпературных образцов объясняется случайными попаданиями кусочков графитовой капсулы/нагревателя. Это подтверждается ПЭМ и исследованиями КРС образцов.

После синтеза при 1170–1270 К на рентгеновских дифрактограммах образцов наблюдаются широкие пики при 26° , 44° , 75° и 77° , свидетельствующие о формировании смеси нанокристаллических фаз алмаза и графита

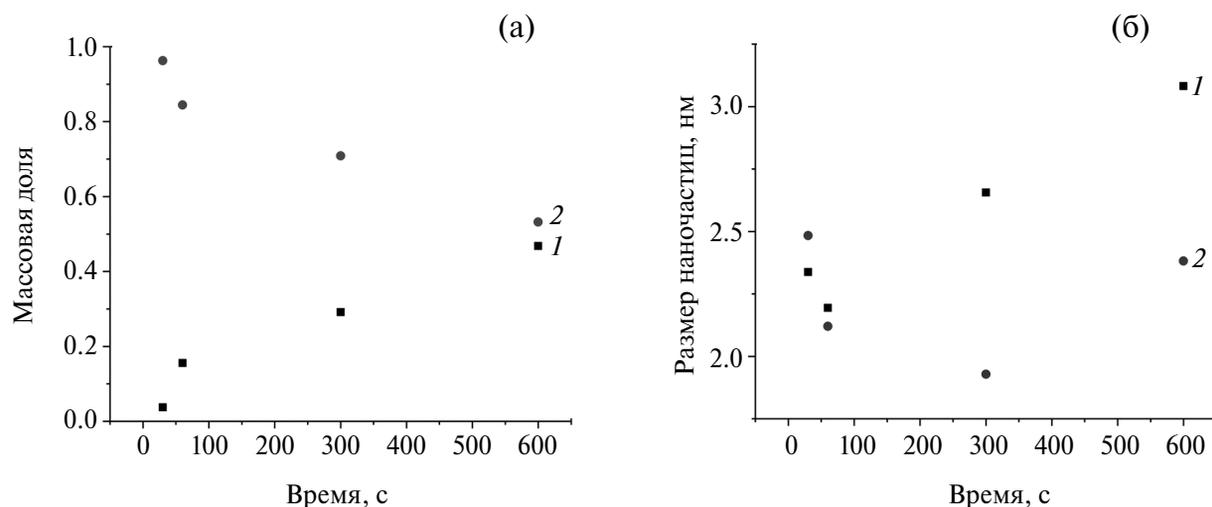


Рис. 4. Зависимости массовой доли (а) и размеров кристаллитов (б) нанографита (2) и наноалмаза (1) от времени синтеза при температуре 1270 К.

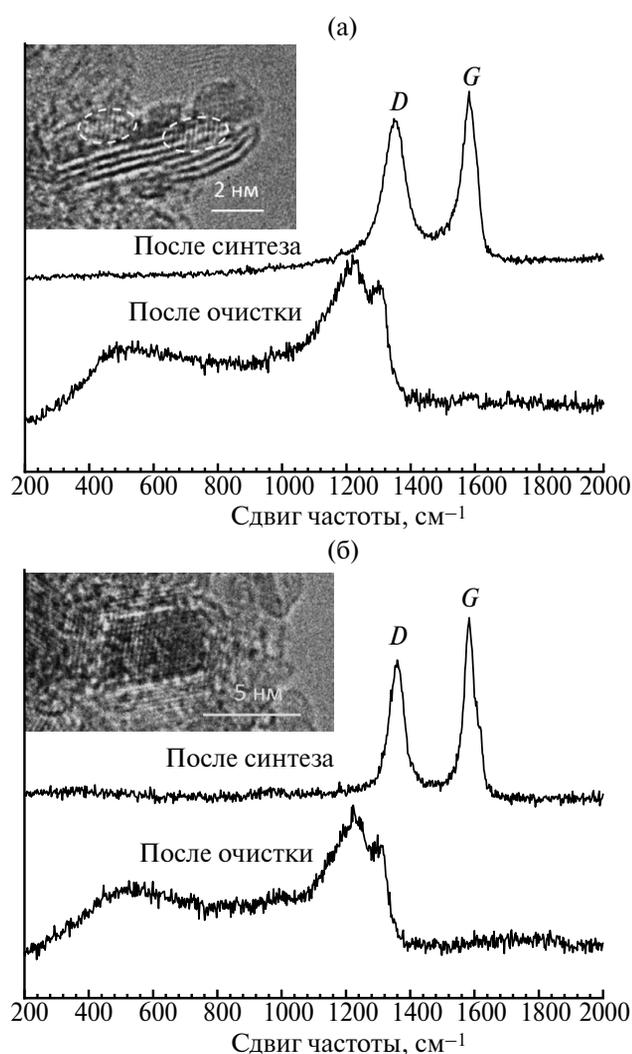


Рис. 5. Спектры КРС образцов, синтезированных при 1270 (а) и 1520 К (б) до и после очистки; на вставках ПЭМ-изображения микроструктуры образцов после синтеза.

в образце (рис. 1а). Рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера значения средних размеров наноалмазов и нанографита по пикам 111 и 002 соответственно составляют около 2 нм. Появление нанографита в области стабильности алмаза можно объяснить «проскакиванием» наиболее благоприятного для «наноалмазной» полимеризации температурного интервала и интенсификацией реакций пиролиза с образованием углеводородов; потеря около 50% массы прекурсора после эксперимента при 1270 К прямо указывает на преимущественное формирование летучих соединений водорода с углеродом и бором.

Для выявления особенностей трансформации sp^2 – sp^3 нанокристаллической смеси исследовали влияние времени синтеза при температуре 1270 К на фазовый состав образцов (рис. 3). Результаты анализа дифрактограмм с использованием метода Ритвельда позволили охарактеризовать эволюцию наноструктуры и кинетику превращения. На рис. 4 представлены зависимости массовой доли и размера кристаллитов графитоподобной и наноалмазной фаз от времени синтеза (образование сопутствующих фаз не принималось в расчет). Размеры кристаллитов оценивались по пикам 220 алмаза и 002 графита. Степень превращения нанографита в наноалмаз хорошо коррелирует со средним размером нанокристаллов алмаза, что в целом соответствует ростовому процессу. Отметим,

однако, что рост наноалмазов ограничен размерами графеновой оболочки, окружающей «алмазный» кластер.

При температуре синтеза выше 1270 К (рис. 1а) наблюдается трансформация нанокристаллического графита с образованием не только наноалмаза, но и хорошо окристаллизованного графита. Напомним, что образование хорошо окристаллизованного графита свойственно перекристаллизации углерода во флюидной ростовой среде В–С–Н [11]. Одновременно наблюдается и рост наноалмазов, предполагающий каталитическую активность флюида относительно роста кристаллов алмаза. Появление широкого пика в районе 37° на дифрактограммах образцов, синтезированных при 1370–1520 К, мы трактуем как образование нанокристаллической фазы на основе бора, структура которой эволюционирует в хорошо окристаллизованный карбид бора B_4C при повышении температуры синтеза до 1600 К. Поскольку появление пика борсодержащей нанофазы сопровождается исчезновением пика нанографита, то резонно предположить, что нанографит содержал бор в концентрации, близкой к соотношению В/С в прекурсор, а образующийся наноалмаз не наследует весь содержащийся в прекурсор бор.

В ранних исследованиях наноалмазов, полученных при разложении 9BBN под давлением, в спектрах КРС присутствовала сильная фоновая люминесценция неизвестного происхождения, которая не свойственна легированным бором алмазам [6]. Получение качественных спектров КРС важно для оценки степени легирования наноалмазов. На рис. 5 представлены спектры КРС двух образцов, синтезированных при 1270 (2.1 нм) и 1520 К (4.2 нм) (см. рис. 1а), и наноалмазов после очистки от неалмазных фаз. Из-за малого сечения рассеяния сигнал КРС от алмаза не обнаруживается в спектрах образцов с графитоподобным углеродом (линии *D* и *G*). Сравнение спектров указывает на некоторое улучшение структурного совершенства графитоподобного углерода с увеличением температуры синтеза, тогда как спектры очищенных наноалмазов раз-

ного размера оказались практически одинаковы. В спектрах наноалмазов присутствуют особенности при 500, 1000, 1250 и 1300 cm^{-1} , характерные для сильного легирования бором [12]. Фоновая люминесценция в спектрах не обнаруживается, а ее присутствие в предварительных исследованиях [6] может быть связано с недостатками очистки или с поверхностной графитизацией под воздействием возбуждающего лазерного излучения. Используя предложенную В. Мортетом методику определения концентрации бора в алмазе по профилю КРС в диапазоне 1100–1500 cm^{-1} , мы оценили концентрацию бора в наноалмазах на уровне $(3.4–3.7) \times 10^{21} cm^{-3}$ [13, 14]. Отсутствие размерного эффекта в КРС наноалмазами может быть связано с ограничением длины когерентности фононов примесными атомами бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением методов РФА, КРС, ПЭМ и с помощью измерения потери массы образцов после синтеза прослежены особенности пиролиза 9BBN при давлении 8–9 ГПа. Показано, что пиролиз начинается при температурах 770–830 К.

Изучение фазовых превращений в зависимости от температуры и времени синтеза позволяет выделить три этапа пиролиза: 1) полимеризация с образованием алмазоподобных кластеров и насыщенного бором нанографита, 2) рост алмазных кластеров в нанографите и 3) перекристаллизация нанофазной смеси во флюидной ростовой среде. Оценка концентрации бора в наноалмазах размером 2.1 и 4.3 нм, выполненная по недавно предложенной В. Мортетом методике анализа спектров КРС [13, 14], дает величину порядка $10^{21} cm^{-3}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленное исследование было профинансировано РФФИ и GACR, проект № 20-52-26017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumar S., Nehra M., Kedia D., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K. H.* Nanodiamonds: Emerging Face of Future Nanotechnology // *Carbon*. 2019. V. 143. P. 678–699. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.060>
2. *Wentorf R.H.* The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 3063–3069. <https://doi.org/10.1021/j100893a041>
3. *Onodera A., Suito K., Morigami Y.* High-Pressure Synthesis of Diamond from Organic Compounds // *Proc. Jpn. Acad. B*. 1992. V. 68. P. 167–171. <https://doi.org/10.2183/pjab.68.167>
4. *Sidorov V.A., Ekimov E.A.* Superconductivity in Diamond // *Diamond Relat. Mater.* 2010. V. 19. № 5–6. P. 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.12.002>
5. *Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Khabashesku V.N.* Synergistic Effect of Fluorine and Hydrogen on Processes of Graphite and Diamond Formation from Fluorographite-Naphthalene Mixtures at High Pressures // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 43. P. 21000–21008. <https://doi.org/10.1021/jp206904t>
6. *Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A., Lebedev O.I., Dolenko T.A., Vlasov I.I.* High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 37. P. 5518–5522. <https://doi.org/10.1002/adma.201502672>
7. *Vervald A.M., Burikov S.A., Scherbakov A.M., Kudryavtsev O.S., Kalyagina N.A., Vlasov I.I., Ekimov E.A., Dolenko T.A.* Boron-Doped Nanodiamonds as Anticancer Agents: En Route to Hyperthermia/Thermoablation Therapy // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2020. V. 6 P. 4446–4453. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00505>
8. *Kondo, T.* Recent Electroanalytical Applications of Boron-doped Diamond Electrodes // *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. V. 32. P. 100891. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100891>
9. *Heyer S., Janssen W., Turner S., Lu Y.G., Yeap, W.S., Verbeeck, J., Haenen, K., Krueger, A.* Toward Deep Blue Nano Hope Diamonds: Heavily Boron-Doped Diamond Nanoparticles // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 5757–5764. <https://doi.org/10.1021/nn500573x>
10. *Gebbie M.A., Ishiwata H., McQuade P.J., Petrak V., Taylor A., Freiwald C., Dahl J.E., Carlson R.M.K., Fokin A.A., Schreiner P.R., Shen Z. X., Nesladek M., Melosh N.A.* Experimental Measurement of the Diamond Nucleation Landscape Reveals Classical and Nonclassical Features // *Proc. Nat. Ac. Sci.* 2018 V. 115 № 33 P. 8284–8289. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803654115>
11. *Екимов Е.А., Сидоров В.А., Рахманина А.В., Мельник Н.Н., Тимофеев М.А., Садыков Р.А.* Особенности синтеза, структура и некоторые физические свойства алмаза, легированного бором // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42. № 11 С. 1313–1319.
12. *Pruvost F., Bustarret E., Deneuille A.* Characteristics of Homoepitaxial Heavily Boron-Doped Diamond Films from Their Raman Spectra // *Diamond Relat. Mater.* 2000. V. 9. № 3–6. P. 295–299. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00241-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00241-1)
13. *Mortet V., Taylor A., Živcová Z. V., Machon D., Frank O., Hubík P., Tremouilles D., Kavan L.* Analysis of Heavily Boron-Doped Diamond Raman Spectrum // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 88. P. 163–166. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.013>
14. *Mortet V., Živcová Z.V., Taylor A., Davydová M., Frank O., Hubík P., Lorincik J., Aleshin M.* Determination of Atomic Boron Concentration in Heavily Boron-Doped Diamond by Raman Spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* 2019. V. 93. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.01.02>

УДК 621.762, 51.73, 532.135

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА TiC–NiCr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

© 2024 г. М. С. Антипов^{1, *}, Л. С. Стельмах¹, А. М. Столин¹,
П. М. Бажин¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8
*e-mail: mora1997@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.
После доработки 16.10.2023 г.
Принята к публикации 17.10.2023 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное изучение особенностей формирования структуры сплава на основе карбида титана с никромовой связкой в условиях СВС-экструзии. Выявлены качественные изменения в структуре материала, обусловленные различными способами СВС-технологии: без приложения давления, прессование и экструзия. Установлено, что в отличие от СВС без приложения давления при СВС-экструзии реализуется механический процесс перемешивания материала, что обеспечивает более высокую степень однородности процесса структурообразования. На основе разработанных моделей тепловых режимов СВС-экструзии и результатов экспериментальных исследований изучено влияние условий теплоотвода и степени деформации материала на размер зерна TiC по длине и радиусу экструдированного стержня. Анализ полученных зависимостей показал, что максимальное расхождение теоретических расчетов и экспериментальных результатов составляет не более 10%, а для минимальных значений размера зерен TiC не более 1–5%, что подтверждает хорошую согласованность разработанной модели с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: СВС-экструзия, высокотемпературное сдвиговое деформирование, измельчение, карбид титана, никром

DOI: 10.31857/S0002337X24020039, EDN: LITNPY

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в промышленности существует большая потребность в создании и внедрении новых композиционных материалов [1–7] с повышенными твердостью, микротвердостью, износостойкостью, прочностью и т. п. Перспективным является создание новых композиционных материалов на основе TiC–NiCr [8–15]. Общая тенденция в выборе карбида титана как высокотвердой и износостойкой составляющей вместо карбида вольфрама обуславливается удешевлением конечного изделия с сохранением механических свойств, а также заменой дефицитных вольфрама, кобальта на более доступные. В качестве связующего материала актуально применение сплава никром [16–19]. В процессе синтеза никром может взаимодействовать с продуктами син-

теза, в результате чего возможно образование дополнительных упрочняющих фаз, что повысит физико-механические свойства получаемых металлокерамических изделий.

Немаловажным фактором является наличие мелкозернистой структуры в материале, которая реализуется в технологическом процессе СВС-экструзии [20–22]. Управляя технологическими параметрами СВС-экструзии (временем задержки, скоростью перемещения плунжера пресса и давлением прессования) [23], можно регулировать фазо- и структурообразование в конечном материале.

В условиях сочетания процессов горения с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза в процессе СВС-экструзии реализуются благоприятные условия для получения мелкозернистой

структуры материала. Экспериментально показано, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу при синтезе, можно существенным образом влиять на размер зерна, морфологию и взаимное расположение зерен во всем объеме [24–26]. В ряде работ установлен ряд интересных экспериментальных результатов: образование текстур деформации, наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала, которое регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии и т.д. В работах [27, 28] приведены результаты теоретического и экспериментального исследований процессов формирования и эволюции интерметаллидного соединения Ni_3Al в процессе его высокотемпературного синтеза и экструзии. Показано, что за счет горячей экструзии происходят уплотнение композита и измельчение кристаллической структуры благодаря повышенной степени деформации синтезируемого продукта в процессе его экструзии с последующим улучшением механических свойств композита.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование влияния степени деформации синтезированного материала и условий теплоотвода на однородность структуры и размер зерна по длине и радиусу длинномерных стержней, полученных методом СВС-экструзии из сплава на основе карбида титана с матрицей нихром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения СВС-экструзии использовали коммерческие порошки Ti (60 мкм, 99.1%), C (1 мкм, 99.1%), NiCr (70 мкм, 99.9%). Выбор данного состава обусловлен получением в результате синтеза композиционного материала на основе карбида титана с нихромовой матрицей. Порошки предварительно просушивали, перемешивали в установленных пропорциях (мас.%): 56Ti, 14C, 30NiCr и затем прессовали шихтовые заготовки цилиндрической формы

высотой 40 ± 2 мм, диаметром 30 ± 1 мм с относительной плотностью 0.61. Данная относительная плотность выбрана из расчета того, что при ней достигаются максимальная температура горения $2050 \pm 100^\circ\text{C}$ и скорость горения 16.6 мм/с.

Сущность метода СВС-экструзии (рис. 1а) заключалась в следующем. Спрессованная шихтовая заготовка размещалась в пресс-форме. В верхней части заготовки помещалось иницирующее устройство в виде вольфрамовой проволоки, на которую подавали электрический ток. За счет теплового импульса от вольфрамовой спирали инициировался послойный процесс горения в режиме СВС. После того как волна горения проходила всю заготовку, через заданное время плунжером пресса проводили экструзию синтезированного материала через формующую матрицу диаметрами 3, 5, 8 и 10 мм, где материал претерпевал сдвиговое высокотемпературное деформирование. В результате СВС-экструзии были получены цилиндрические стержни диаметром 3–10 и длиной до 230 мм. На рис. 1б приведено фото полученного стержня диаметром 3 и длиной 230 мм.

Микроструктуру полученных изделий исследовали на растровом электронном микроскопе LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy (EDS System). Расчет размера зерна определялся на основе полученных результатов СЭМ при различных увеличениях при помощи программного обеспечения Altam Object Analyzer.

Математическое моделирование проводили на основе двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями. На основе математического моделирования температурных полей при СВС-экструзии разработана программа на языке Turbo Pascal 6.0 в среде Delphi7 для расчета температурных полей, возникающих в материале внутри камеры и в выдавленной части образца. Программа позволяет определить оптимальные технологические параметры: скорость плунжера пресса и давление на плунжере, время задержки, а также прогно-

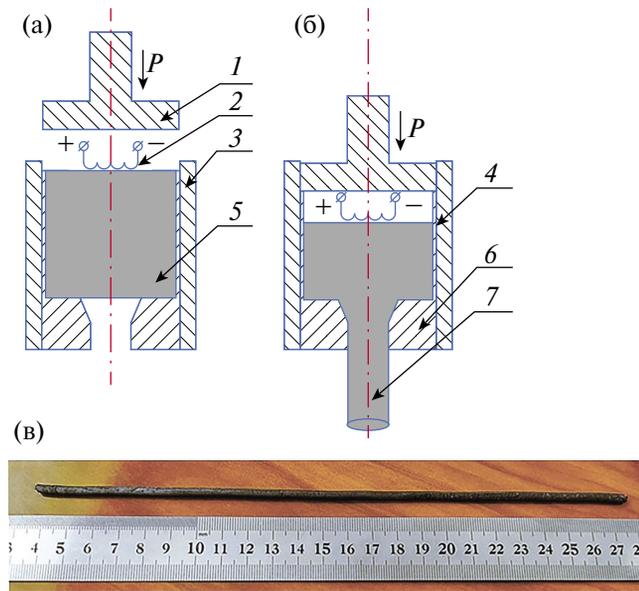


Рис. 1. Схема проведения СВС-экструзии до (а), после приложения давления (б): 1 – плунжер пресса, 2 – инициирующее устройство, 3 – пресс-форма, 4 – теплоизолятор, 5 – шихтовая заготовка, 6 – формующая матрица, 7 – экструдированный стержень; в – фото стержня, полученного методом СВС-экструзии.

зировать длину получаемого изделия и его качество. Программа может использоваться и для расчета технологических тепловых режимов горячей экструзии порошковых материалов [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования температурных полей при СВС-экструзии в материале образца, находящегося в цилиндрической пресс-форме, теплоизоляторе и экструдированном стержне, использовалась известная математическая модель процесса [30]. Численно исследуется система дифференциальных уравнений для теплоизолятора (1), в качестве которого была выбрана асбестовая ткань, и для материала образца, который находится в пресс-форме и экструдированном стержне (2):

$$\frac{\partial T_1}{\partial \tau} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

$$c \left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial \tau} + f(\rho, z) \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = \lambda_2(\rho) \nabla^2 T_2 \quad (2).$$

В зависимости от стадии процесса функции $f(\rho, z)$, $\lambda_2(\rho)$, входящие в дифференциальные уравнения (3), (4), имеют следующие значения:

$$f(\rho, z) = \begin{cases} 0 & (\text{горение, задержка}) \\ \frac{\rho U_n z}{H_0} & (\text{компактирование}) \\ \frac{Q}{\pi R^2(z)} & (\text{экструзия}) \end{cases}, \quad (3)$$

$$\lambda_2(\rho) = \begin{cases} \lambda_0 & (\text{горение, задержка}) \\ \lambda_0 \left(\frac{\rho_0 (1 - U_n \tau / H_0)}{\rho_0} \right)^k & (\text{компактирование}) \\ \lambda_k & (\text{экструзия}) \end{cases}. \quad (4)$$

Дифференциальные уравнения, начальные и граничные условия приводились к безразмерному виду и решались методом конечных разностей с использованием метода прогонки в однослойных областях и метода сквозной прогонки в двухслойных областях.

СВС-экструзия прекращается, когда синтезированный материал теряет свои пластичные свойства и перестает экструдироваться из формующей матрицы. Полученная длина (L) – ордината нижней границы образца – и являлась искомой длиной экструдированного стержня. В результате численного исследования выдаются графики полей температур в образце, теплоизоляторе и экструдированном стержне, а также его длина.

Применимость этих моделей для конкретных практических рекомендаций и прогноза возникновения проблемных ситуаций в технологической практике, в том числе прямым сопоставлением результатов эксперимента и численных расчетов, была обоснована ранее [30, 31]. Эти модели позволяют исследовать температурные поля в материале образца, находящегося в цилиндрической пресс-форме, теплоизоляторе и экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры горения, времени задержки, скорости плунжера пресса, температуры подогрева различных зон оборудования и т.п.).

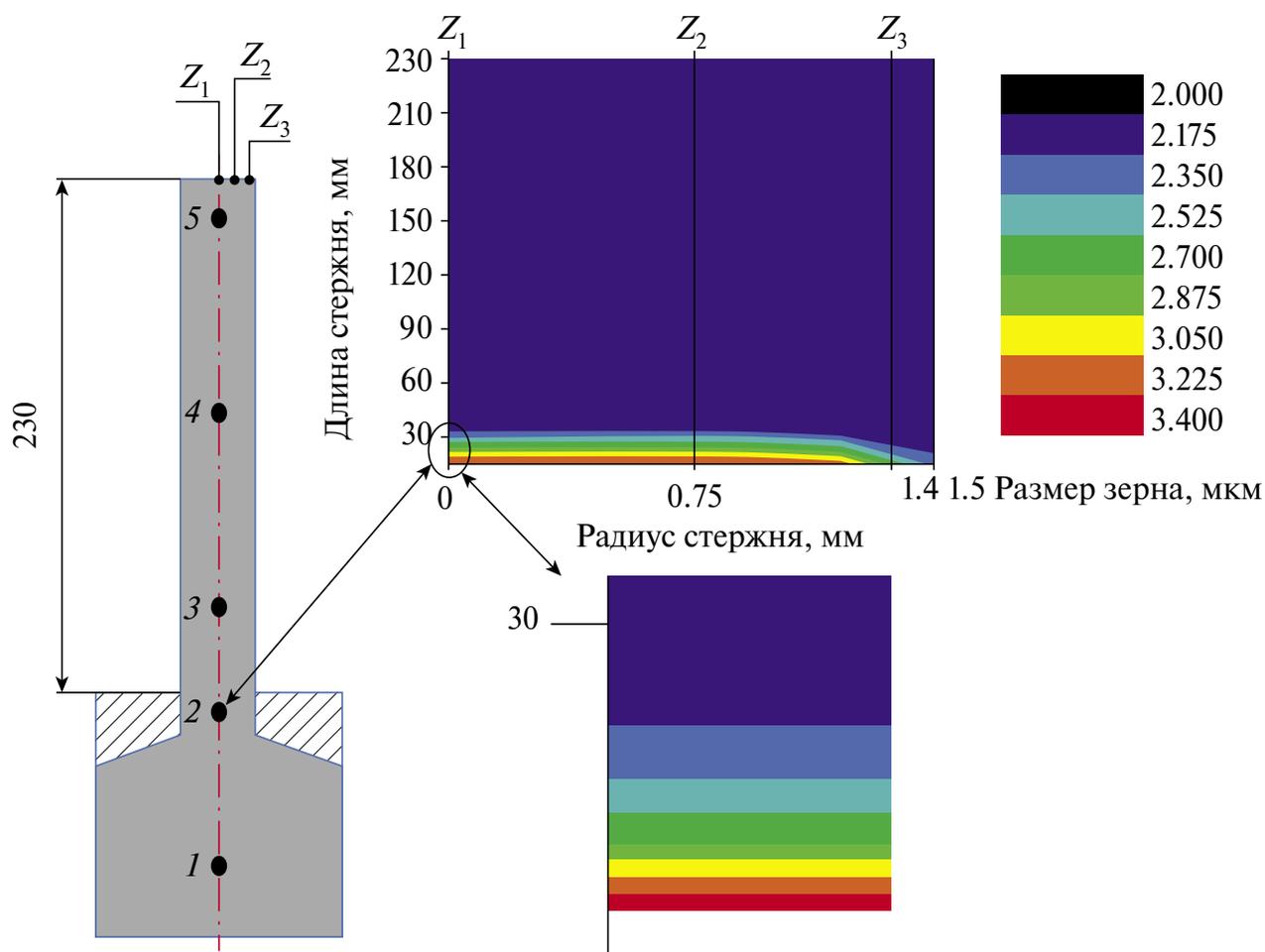


Рис. 2. Результаты теоретических расчетов распределения среднего размера зерна TiC по длине и радиусу экструдированного стержня.

В результате численного решения двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями определялось температурное поле $T = T(r, z, \tau)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени τ (относительно угловой координаты существует симметрия), в образце, теплоизоляторе, выдавливаемой (экструдированной) части материала и прогнозировалась длина изделия (L).

Известно, что рост зерна экспоненциально зависит от температуры [26], поэтому информация о температурных полях в ходе синтеза, прессования и формования материала использовалась для исследования кинетики роста зерен в продукте синтеза в зависимости от температуры, которая, согласно [31], описывается уравнением

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{D^h}, \quad (5)$$

где $D = D(r, z, \tau)$ – текущий размер (диаметр) зерна продукта горения, являющийся функцией двух координат r, z и времени τ , k_0 – предэкспонент, E – энергия активации роста зерна, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, h – показатель степени, близкий к единице.

Предполагается, что при переходе материала из камеры в калибр через формующую зону происходит уменьшение размера зерна в зависимости от степени деформации [32], которое вычисляется по формуле

$$D_\varepsilon = \frac{D}{A^{1/3} (\varepsilon / \varepsilon_k)^{2/3}} \quad (6)$$

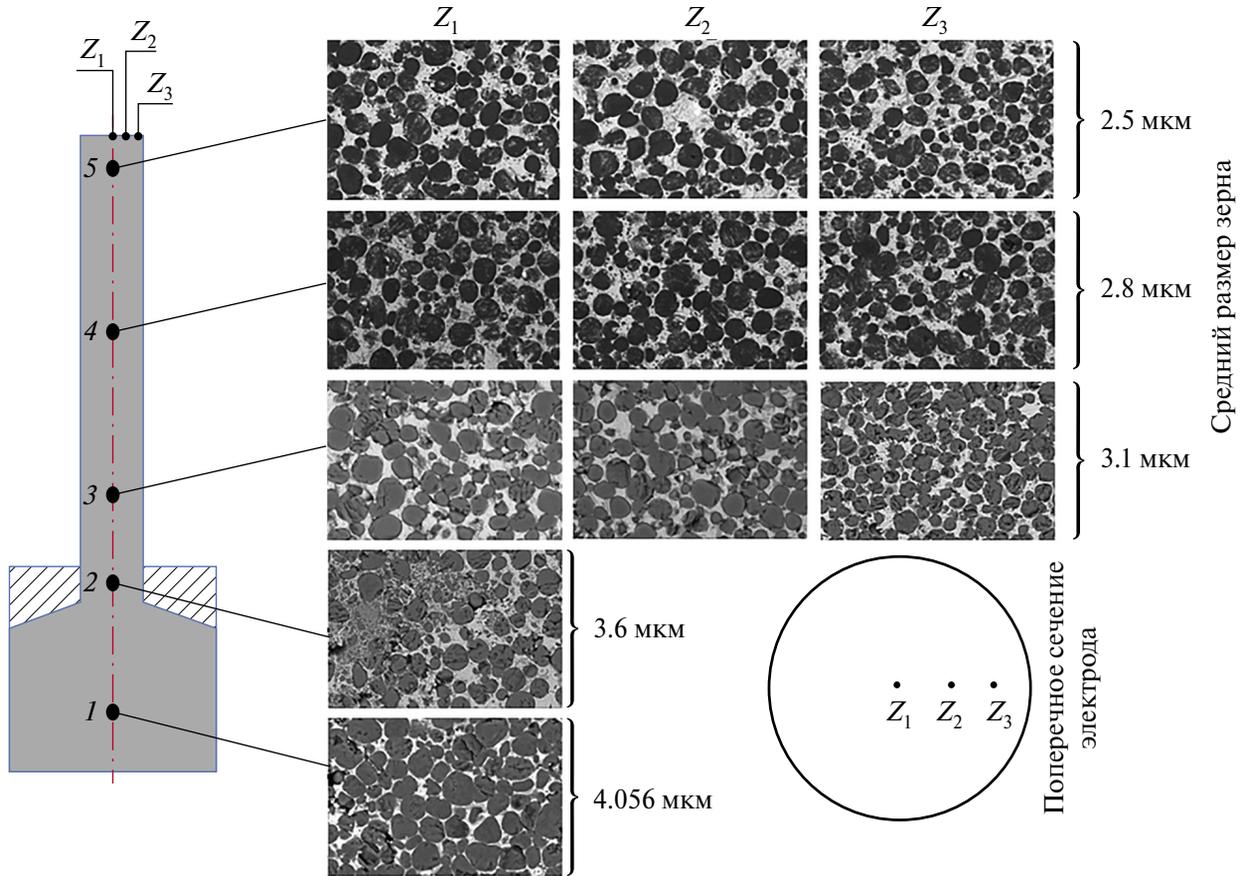


Рис. 3. Микроструктура материала и размер зерен TiC в различных областях: 1 – область объемного деформирования, 2 – область, находящаяся на выходе из матрицы, 3–5 – области сдвигового деформирования; зоны Z_1 – Z_3 – изменение среднего размера зерна по радиусу.

где ε – степень деформации ($\varepsilon = (r_0^2 - r_1^2)/r_0^2$), r_0 , r_1 – радиусы образца и стержня после экструзии соответственно; ε_k – критическая деформация, при которой происходит образование зародыша рекристаллизации ($\varepsilon_k = 0.1$); A – коэффициент формы площади границ исходного зерна находится в интервале $4\pi/3$ –6.

В расчетах использовались следующие исходные данные для изучаемого состава 70 мас.%TiC+30 мас.%NiCr: давление на плунжере пресса $P=50$ –70 МПа, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1=5.61$ г/см³, начальная плотность образца $\rho_0=3.01$ г/см³, теплоемкость $c=833.74$ Дж/(кг К), коэффициент теплопроводности состава $\lambda_0=10$ –30 Вт/(м К), энергия активации роста зерна $E=70$ –130 КДж/(моль К), начальная высота заготовки $H_0=40\pm 2$ мм, диаметр заготовки $d_1=30\pm 1$ мм, угол конуса профилирующей матрицы $2\alpha=120^\circ$ – 180° , тем-

пература горения $T_r=2323$ К, температура формования $T_{ж}=1253$ К– 1533 К, скорость плунжера пресса $U_{п}=20$ –60 мм/с, скорость горения состава $U_r=16.6\pm 0.5$ мм/с, диаметр калибра $d_2=3\pm 0.5$ мм, толщина асбеста на матрице и в отверстии $\delta=1.5$ мм.

На рис. 2 представлены результаты математического моделирования распределения среднего размера зерна TiC по длине и радиусу экструдированного стержня. Наибольшая разнородность по распределению размера зерна TiC наблюдается в начале стержня (длиной до 30 мм от формирующей матрицы) при проходе формирующей зоны. В дальнейшем, после 30 мм экструдированного СВС-стержня, наблюдается стабилизация среднего размера зерна TiC как по радиусу, так и по длине, составляющего 2.1 мкм.

Для установления реального распределения размеров зерен карбида титана по длине и радиусу экструдированных стержней

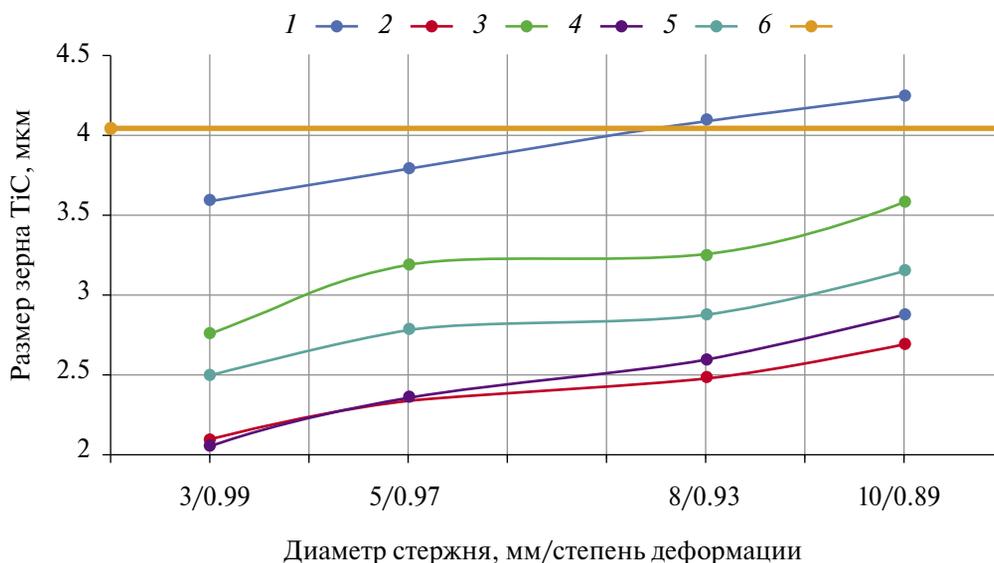


Рис. 4. Зависимости среднего размера зерна TiC от степени деформации (диаметра) экструдированного стержня: 1 – теория, максимальное значение; 2 – теория, минимальное значение; 3 – эксперимент, максимальное значение; 4 – эксперимент, минимальное значение; 5 – средний размер зерна; 6 – размер зерна после СВС без деформирования.

были изучены 5 областей, а также проведены исследования размеров зерен TiC для материалов, полученных СВС без деформирования и СВС-прессованием, реализующим объемное деформирование. В качестве модельного был взят стержень диаметром 3 мм. Одна область была выбрана там, где синтезированный материал не претерпел сдвигового деформирования, а был лишь объемно спрессован (область 1 на рис. 3). Область 2 была выбрана там, где материал претерпел сдвиговое деформирование, но еще находится на границе выхода из формирующей матрицы, т.е. контакт с направляющим калибром отсутствовал. Другие три области (3, 4 и 5) были взяты в экструдированном стержне на расстоянии 30, 140 и 200 мм от формирующей матрицы. Микроструктура синтезированного материала во всех пяти областях в основном представлена округлыми зернами карбида титана, расположенными в никромовой матрице. Для области 1

средний размер зерна карбида титана составил 4.056 мкм. В этой области в синтезированном материале по объему имеются поры и дефекты, которые концентрируются в основном по межзеренным границам карбида титана. После того как материал претерпел сдвиговое деформирование, дефекты и поры не были обнаружены. После экструдирования материала через формирующую матрицу происходит резкое уменьшение среднего размера зерна TiC в 1.4 раза с 3.6 до 2.5 мкм. Такое уменьшение связано с высокой степенью деформации и резким перепадом температур после экструдирования стержня.

Для установления среднего размера зерна TiC по радиусу экструдированного стержня (табл. 1) были выбраны три зоны: Z_1 , Z_2 , Z_3 (рис. 3). Зона 1 характеризуется как центр экструдированного стержня. Там наблюдается максимальный размер зерна TiC, что объясняется более продолжительным сохранением повышенной температуры по

Таблица 1. Размер зерна TiC (мкм) в зависимости от области исследования

Область	Z_1	Z_2	Z_3
1	4.056	-	-
2	3.613	3.608	3.471
3	3.487	3.206	2.624
4	3.101	2.964	2.382
5	2.774	2.648	2.078

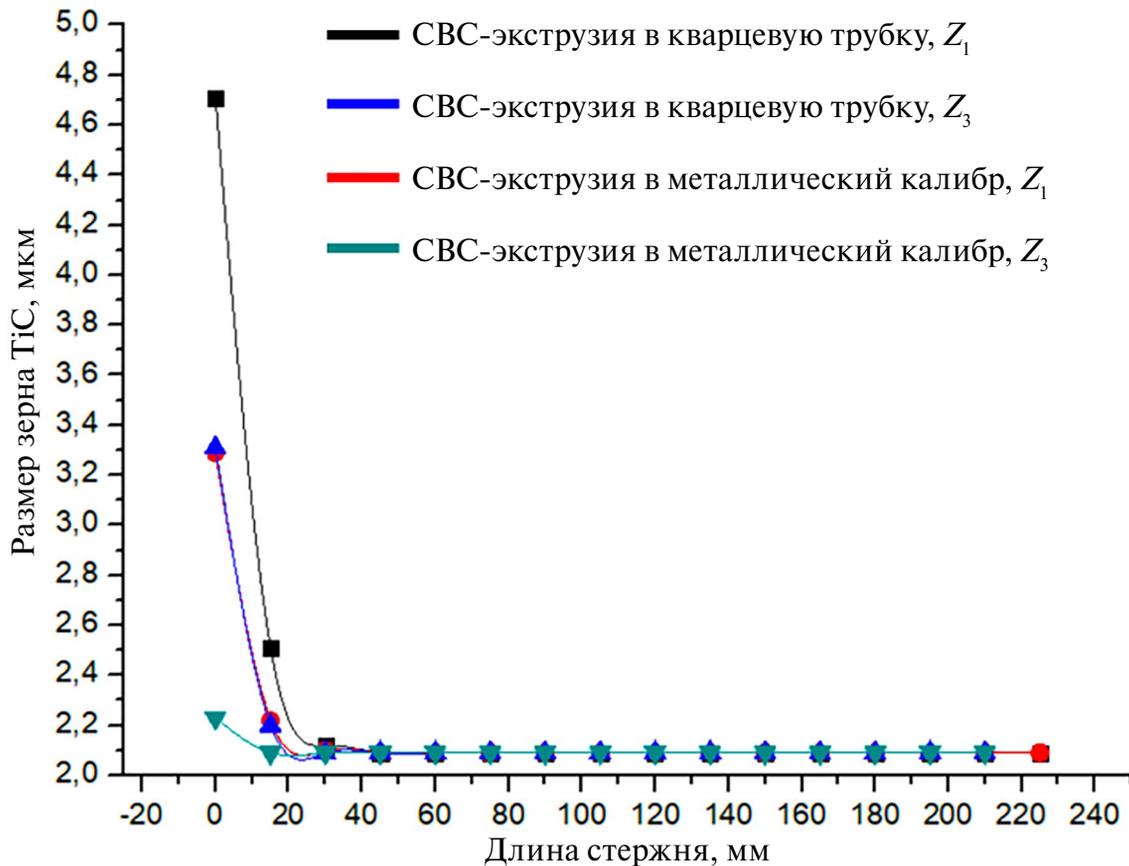


Рис. 5. Результаты математического моделирования зависимости размера зерна TiC от условий СВС-экструзии.

сравнению с поверхностью стержня. За счет контакта поверхности экструдированного стержня с калибром происходит ее более интенсивное остывание по сравнению с центральной частью, что приводит к некоторому снижению размера зерна TiC. Это также подтверждается тем, что для области 2 средний размер зерна практически не изменяется, т.к. материал находится в формирующей матрице и не контактирует с калибром.

Таким образом, установлено, что средний размер карбидного зерна TiC по длине экструдированного стержня изменяется от 2,5 до 3,6 мкм. При этом максимальный размер зерна наблюдается в области 2. По мере удаления от формирующей зоны, на расстоянии более 30 мм, средний размер зерна практически не изменяется и находится в диапазоне 2,5–2,8 мкм. Для областей 3–5 средний размер зерна уменьшается примерно в 1,3 раза.

В работе установлено влияние степени деформации (ψ) синтезированного мате-

риала на средний размер зерна TiC (рис. 4). Степень деформации определяли как отношение разницы площадей поперечного сечения исходной заготовки и экструдированного стержня к площади поперечного сечения экструдированного стержня. Были взяты диаметры 3 ($\psi = 0,99$) и 10 мм ($\psi = 0,89$), а в качестве промежуточных значений диаметров экструдированных стержней были выбраны диаметры 5 ($\psi = 0,97$) и 8 мм ($\psi = 0,93$). Установлено, что с увеличением степени деформации синтезированного материала с 0,89 до 0,99 средний размер карбидного зерна практически линейно уменьшается от 2,7–3,6 до 2–2,5 мкм в зависимости от изучаемой зоны. Экспериментальные кривые (рис. 4, кривые 3 и 4) находятся в диапазоне полученных теоретических значений изменения среднего размера зерна, причем минимальные теоретические и экспериментальные значения на длине стержня от 25 до 230 мм расходятся на 1–5% (кривые 2 и 4). Максимальные расхождения в начальной

части образца (меньше 10 мм), находящейся в матрице, составляют порядка 20% (кривые 1 и 3). В части образца от 10 до 25 мм максимальное расхождение теории и эксперимента составило 10%. Полученные результаты подтверждают согласованность разработанной математической модели с результатами экспериментальных исследований.

На основе математического моделирования установлено, что размер зерен TiC при СВС-экструзии существенным образом зависит и от условий теплоотвода. Так, при экструдировании в металлический калибр (рис. 5) наблюдается снижение среднего размера зерна TiC с 3.3 до 2.1 мкм, в случае экструдирования в кварцевую трубку – с 4.7 до 2.1 мкм. Это связано с тем, что при использовании кварцевой трубки (теплоемкость 670 Дж/(кг·°C)) синтезированный материал дольше находится при повышенной температуре по сравнению с металлической (теплоемкость 486 Дж/(кг·°C)). При этом установлено, что существенное изменение размера зерна наблюдается в областях 1 и 2. В областях 3–5 размер зерна TiC составил 2.1 мкм и не зависел от материала калибра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что материал на основе TiC–NiCr обладает высокой технологической пластичностью (произошло удлинение образца по сравнению с исходной заготовкой в 6 раз), что важно для получения длинномерных стержней. Впервые методом СВС-экструзии получены длинномерные стержни диаметрами 3, 5, 8 и 10 мм из материала TiC–NiCr и установлена однородность структуры по длине и радиусу полученного стержня.

Установлено, что разработанная математическая модель и результаты экспериментов хорошо согласуются друг с другом. Так, результаты математического моделирования показали, что размер зерна TiC уменьшается от 4.25 до 2 мкм (в зависимости от степени деформации и диаметра формующей матрицы). Эксперимент в свою очередь показал, что без сдвигового деформирования средний размер зерна TiC составил 4.056 мкм, а в результате сдвигового деформирования он уменьшился до 2.5 мкм.

Математическая модель и результаты проведенных экспериментов показали, что на размер зерна влияют также условия теплоотвода. При экструдировании в металлический калибр диаметром 3 мм размер зерен TiC снижается от 3.3 до 2.1 мкм по сравнению с экструдированием в кварцевую трубку, где размер зерен уменьшается с 4.7 до 2.1 мкм.

Анализ полученных зависимостей показал, что максимальное расхождение теоретических расчетов и экспериментальных результатов составляет не более 10%, а для минимальных значений размера зерен TiC – не более 1–5%, что подтверждает хорошую согласованность разработанной модели с экспериментальными результатами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосов А.П., Самборук А.Р., Вологин М.Ф., Епифанов В.Б., Редин С.В., Суханов С.И., Глазков А.И. Новые композиционные материалы состава полимер-металл для производства сверхпрочных изделий // Вестн. Казанского гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2015. Т. 71. № 5. С.115–119.
2. Gurbanov N., Sidorov D., Ismailova K. Composite Materials, General Properties and Usage Areas // SoE. 2021. № 78. P. 25–27. <https://doi.org/10.24412/3162-2364-2021-78-1-25-27>
3. Николаев А.Н., Степичев Е.С., Перевислов С.Н. Жаростойкие композиционные материалы алмаз-карбид кремния, модифицированные гафнием // Материаловедение. 2023. № 5. С. 28–34. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-5-28-34>
4. Краснов Е.И., Серпова В.М., Ходыкин Л.Г., Голлобов А.В. Металлические композиционные материалы на основе титановых сплавов, армированные тугоплавкими частицами (обзор) // Тр. ВИАМ. 2021. № 6. С. 36–45. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-6-36-45>
5. Makhkamov N.Ya., Yusupov G.U. Properties of Metal-Based and Nonmetal-Based Composite Materials // Theor. Appl. Sci. 2020. V.6.

- № 86. P. 629–634. <https://doi.org/10.15863/TAS.2020.06.86.115>
6. *Piliptsov D.G., Rudenkov A.S., Rogachev A.V.* Structural Properties of Carbon Composites Doped with Boron // *Bull. Karaganda Univ. Phys. Ser.* 2020. V. 3. № 99. P. 31–37. <https://doi.org/10.31489/2020Ph3/31-37>
 7. *Самарина О.Ю., Долгодворов А.В.* Исследование микроструктуры конструкционного композиционного материала на этапе получения углерод-углеродного композиционного материала // *Вестн. Пермского нац. исслед. политех. ун-та. Аэрокосмическая техника.* 2014. № 38. С. 140–152.
 8. *Смирнов В.М., Шалунов Е.П., Лобанов Д.В.* Структура и свойства дисперсно-упрочненных композиционных материалов системы Cu-Ti-C-O // *Актуальные проблемы в машиностроении.* 2021. Т. 8. № 3-4. С. 135–141.
 9. *Промахов В.В., Матвеев А.Е., Шульц Н.А., Бахмат В.Р., Дронов Ф.Ю., Туранов Т.Э.* Исследование структуры и свойств металл-матричных композиционных материалов, полученных методом прямого лазерного выращивания // *Вестн. Томского гос. ун-та. Математика и механика.* 2022. № 77. С. 125–139. <https://doi.org/10.17223/19988621/77/10>
 10. *Сан Э., Узун М.* Исследование микроструктуры и твердости медных композитов, армированных Co - Ti // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2021. Т. 10. № 796. С. 40–45.
 11. *Луц А.Р., Шипилов С.И., Рыбаков А.Д.* Влияние легирующей добавки никеля на структуру композиционного материала Al-10%TiC // *Научные технологии в машиностроении.* 2020. Т. 10. № 112. С. 10–15. <https://doi.org/10.30987/2223-4608-2020-10-10-15>
 12. *Roger J., Petitcorps Y., Le, Audubert F.* Thermal Effect of TiC in the Mo/TiC/SiC System at Elevated Temperature // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 496. № 1–2. P. 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.158>
 13. *Gong J., Miao H., Zhao Z.* Effect of TiC-Particle Size on Sliding Wear of TiC Particulate Reinforced Alumina Composites // *Mater. Lett.* 2002. V. 53. № 4-5. P. 258–261. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00488-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00488-8)
 14. *Zheng Y., Zhou Ya., Li R.* Preparation and Mechanical Properties of TiC-Fe Cermets and TiC-Fe/Fe Bilayer Composites // *J. Mater. Eng. Perform.* 2017. V. 26. № 10. P. 4933–4939. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2914-1>
 15. *Tisov O., Dukhota O., Kindrachuk M.* Research on the Properties of Co-TiC and Ni-TiC Hip-Sintered Alloys // *Acta Mech. Autom.* 2019. V. 13. № 1. P. 57–67. <https://doi.org/10.2478/ama-2019-0009>
 16. *Aramian A., Sadeghian Z., Berto F., Prashanth K.G.* In Situ Fabrication of TiC-NiCr Cermets by Selective Laser Melting // *Int. J. Refract. Hard. Met.* 2020. V. 87. P. 105171. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105171>
 17. *Чесноков А.Е., Филиппов А.А.* Исследование физических свойств металлокерамических компактов TiC-NiCr, полученных методом горячего прессования // *Прикладная механика и техническая физика.* 2022. Т. 63. № 2(372). С. 175–181. <https://doi.org/10.15372/PMTF20220216>
 18. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A.* Comparative Study of Coatings formed by Electrospark Alloying Using TiC-NiCr and TiC-NiCr-Eu₂O₃ Electrodes // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. V. 60. № 6. P. 662–672. <https://doi.org/10.3103/S1067821219060099>
 19. *Liu Y., Yu B.H., Guan D.H., Wang Z.B., Bi J.* Microstructure and Properties of TiC/NiCr Cermets Produced by Partial Liquid-Phase Sintering // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 20. № 7. P. 619–620. <https://doi.org/10.1023/A:1010965216385>
 20. *Бажин П.М., Столин А.М.* СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C // *Доклады Академии наук.* 2011. Т. 439. № 5. С. 630–632.
 21. *Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Чижиков А.П.* Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // *Перспективные материалы.* 2014. № 11. С. 73–80.
 22. *Столин А.М., Бажин П.М.* Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // *Теоретические основы хим. технологии.* 2014.

- T. 48. № 6. С. 603–615. <https://doi.org/10.7868/S0040357114060116>
23. *Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D.* Dense Ti_3AlC_2 Based Materials Obtained by SHS-extrusion and Compression Methods // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 2. P. 2020–2027. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101>
24. *Bazhin P., Chizhikov A., Stolin A., Antipov M., Konstantinov A.* Long-Sized Rods of Al_2O_3 – SiC – TiB_2 Ceramic Composite Material Obtained by SHS-Extrusion: Microstructure, X-ray Analysis and Properties // *Ceram. Int.* 2021. V 47. № 20. P. 28444–28448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.262>
25. *Antipov M.S., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* Sintered Material Based on Titanium Carbide to Increase the Service Life of Slide Gates // *Refract. Ind. Ceram.* 2021. V. 62. № 2. P. 208–211. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00584-7>
26. *Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М.* Измельчение зеренной структуры материала TiC – Co в процессе СВС-экструзии // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 732–737. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070155>
27. *Sheng L.Y., Yang F., Xi T.F., Guo J.T., Ye H.Q.* Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Ni_3Al/Al_2O_3 Composite During Self-Propagation High-Temperature Synthesis and Hot Extrusion // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 555. P. 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.042>
28. *Овчаренко В.Е., Лапиин О.В., Чудинов В.А., Колобова Е.Г.* Эволюция зеренной структуры интерметаллического соединения Ni_3Al при экструзии интерметаллида в процессе его высокотемпературного синтеза под давлением // *Физ. мезомех.* 2005. Т. 8. № СпецВ. С. 65–68.
29. *Стельмах Л.С., Паршин Д.А., Столин А.М., Дворецкий С.И.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012613246 «Программа расчета температурных полей в материале образца при СВС-экструзии на стадии выдавливания».
30. *Stolin A.M., Stel'makh, L.S.* Mathematical Modeling of SHS Compaction/Extrusion: An Autoreview // *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2008. № 17. P. 93–100. <https://doi.org/10.3103/S1061386208020015>.
31. *Штремель М.А., Лизунов В.И., Шкатов В.В.* Преобразование зерна при первичной рекристаллизации // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 1984. № 6. С. 2–5.
32. *Овчаренко В.Е., Акимов К.О.* Влияние деформации на размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде Ni_3Al // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 11. С. 1183–1187. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110111>

УДК 539.23

СИНТЕЗ ПЛЕНОК TiSiN МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2024 г. В. С. Суляева¹, М. М. Сыроквашин¹, А. К. Кожевников¹,
Е. Н. Ермакова^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ermakova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 17.11.2023 г.

Принята к публикации 18.11.2023 г.

Методом реактивного магнетронного распыления катода смешанного состава TiSi (10%) при комнатной температуре получены образцы TiSiN. Исследование методами рентгенофазового и элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало формирование аморфной фазы с включениями нанокристаллов TiN с преобладанием кристаллографической плоскости (200) без включений нитрида кремния. Полученные образцы обладают твердостью до 31 ГПа. Отжиг при 500°C в условиях вакуума в течение 1 ч привел к увеличению степени окристаллизованности пленки без изменения преимущественной ориентации. Исследование дифрактограмм образцов, отожженных на воздухе при температурах 500 и 700°C, продемонстрировало устойчивость полученных пленок TiSiN к окислению при умеренных температурах.

Ключевые слова: нитрид титана, пленки, метод магнетронного распыления, отжиг

DOI: 10.31857/S0002337X24020044, **EDN:** LITLQF

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия большое внимание уделяется исследованию различных покрытий на основе нитридов переходных металлов. Бинарные и тройные системы, такие как TiN, AlCrN, CrN и др., нашли широкое применение в различных областях промышленности благодаря уникальным функциональным свойствам, среди которых можно выделить высокую износостойкость, твердость, устойчивость к воздействию факторов коррозии и эрозии, хорошую проводимость, тугоплавкость, химическую стабильность. Это позволяет выделить основные области использования подобных материалов: износостойкие покрытия на металлообрабатывающем инструменте, материалы полупроводниковой техники, различные диффузионные барьеры, защитные и противокоррозионные покрытия [1–5].

Среди пленок нитридов переходных металлов TiN наиболее широко изучен.

Нитрид титана имеет кубическую границентрированную решетку типа NaCl и представляет собой фазу внедрения с содержанием азота, варьирующимся от 37.5 до 50 ат.%. Особая распространенность покрытия TiN обусловлена легкостью его получения, а также сочетанием эстетических и защитных свойств. Так, пленки нитрида титана позволяют значительно увеличить срок службы режущего инструмента. Особый интерес представляет возможность их использования в трущихся парах без жидкой смазки [6,7]. Благодаря своей твердости, пластичности и биосовместимости они широко применяются для защиты поверхности различных типов протезов [8]. Тем не менее, наряду со всеми достоинствами данного материала существует ряд недостатков. Склонность нитрида титана к образованию колончатых структур вызывает повышение хрупкости материала. В то же время для синтеза высококачественных стехиометри-

ческих покрытий нитрида титана необходимы особые требования к атмосфере реакционной среды. Присутствие значительной концентрации кислорода в реакционной камере приводит к преимущественному осаждению оксидов и оксинитридов титана нестехиометрического состава [9].

Одним из путей решения приведенных проблем является переход от бинарной системы Ti–N к многокомпонентным пленкам. Добавление элементов в состав покрытия, таких как кремний, хром, алюминий, позволяет значительно повысить его эксплуатационные характеристики, обеспечивая высокую термическую и окислительную стабильность и коррозионную стойкость наряду с высокой твердостью [10]. Введение аморфизирующих добавок (SiN_x) препятствует образованию столбчатой структуры за счет формирования аморфных прослоек нитрида кремния между кристаллитами фазы TiN [11]. Содержание кремния в составе пленок TiSiN во многом определяет их структуру, механические свойства и устойчивость к окислению. В работе [12] были сопоставлены физико-механические и адгезионные характеристики пленок TiN и TiSiN, полученных методом магнетронного распыления. Показано, что введение кремния на уровне 5 ат.% приводит к значительному улучшению твердости: 40 ГПа для TiSiN в сравнении с 28 ГПа для TiN. Более того, пленки TiSiN продемонстрировали большие критические нагрузки, необходимые для их отрыва от подложки. М. Бартосик и др. [13] исследовали зависимость твердости осаждаемых пленок TiSiN от содержания кремния. Авторами было показано, что введение Si на уровне 10 ат.% позволяет получать пленки наибольшей твердости 32 ГПа, при этом дальнейшее увеличение доли допанта снижает твердость. В работе [14] также показано существование оптимального содержания кремния в пленках для достижения наилучших механических характеристик. Наибольшее значение твердости 39 ГПа было получено для пленки TiSiN с содержанием кремния 8 ат.%. Авторами было установлено, что с возрастанием доли кремния происходит изменение структуры пленок. В области его низких концентраций наблюдается столбчатый рост кри-

сталлитов TiN, с увеличением содержания Si происходит уменьшение размера колонн. Если содержание кремния выше оптимального, наблюдается образование слишком мелких зерен TiN, а наличие избытка аморфного нитрида кремния приводит к уменьшению твердости.

Помимо этого, при изменении состава пленок наблюдается смена ориентации образующихся кристаллитов. В работе [15] исследованы пленки в более широком диапазоне содержания Si. Показано, что при увеличении содержания кремния до 25 ат.% происходят изменение структуры пленки и переход от твердого раствора включения $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}$ с плотной колончатой структурой и преимущественной ориентацией (111) к двухфазной системе, содержащей (002)-ориентированные мелкие кристаллиты TiN, распределенные в матрице SiN_x . Различие в значениях приведенных выше механических характеристик при оптимальной концентрации кремния может быть объяснено вариацией содержания примеси кислорода в составе пленок, которая в свою очередь зависит от уровня вакуума в реакционной камере.

Что касается окислительной устойчивости пленок TiSiN, наблюдается обратная зависимость от содержания кремния. Исследования механизма окисления нитрида титана показали [16], что деградация пленок протекает преимущественно по границам зерен TiN. В работе [17] показано, что введение избытка Si позволяет увеличить устойчивость покрытия к окислению вследствие образования слоя оксида кремния, защищающего кристаллиты TiN от окисления. Авторами [18] была сопоставлена устойчивость к окислению пленок TiN и TiSiN с содержанием кремния 10 ат.% при нагреве до 900°C. Показано, что толщина окисленного слоя для допированного кремнием нитрида титана в 8 раз меньше, чем для бинарного TiN.

Пленки TiSiN получают как физическими (PVD), так и химическими (CVD) методами осаждения. Наибольшее распространение получили процессы вакуумно-дугового испарения [19, 20], реактивного магнетронного распыления [21–23], а также химическое

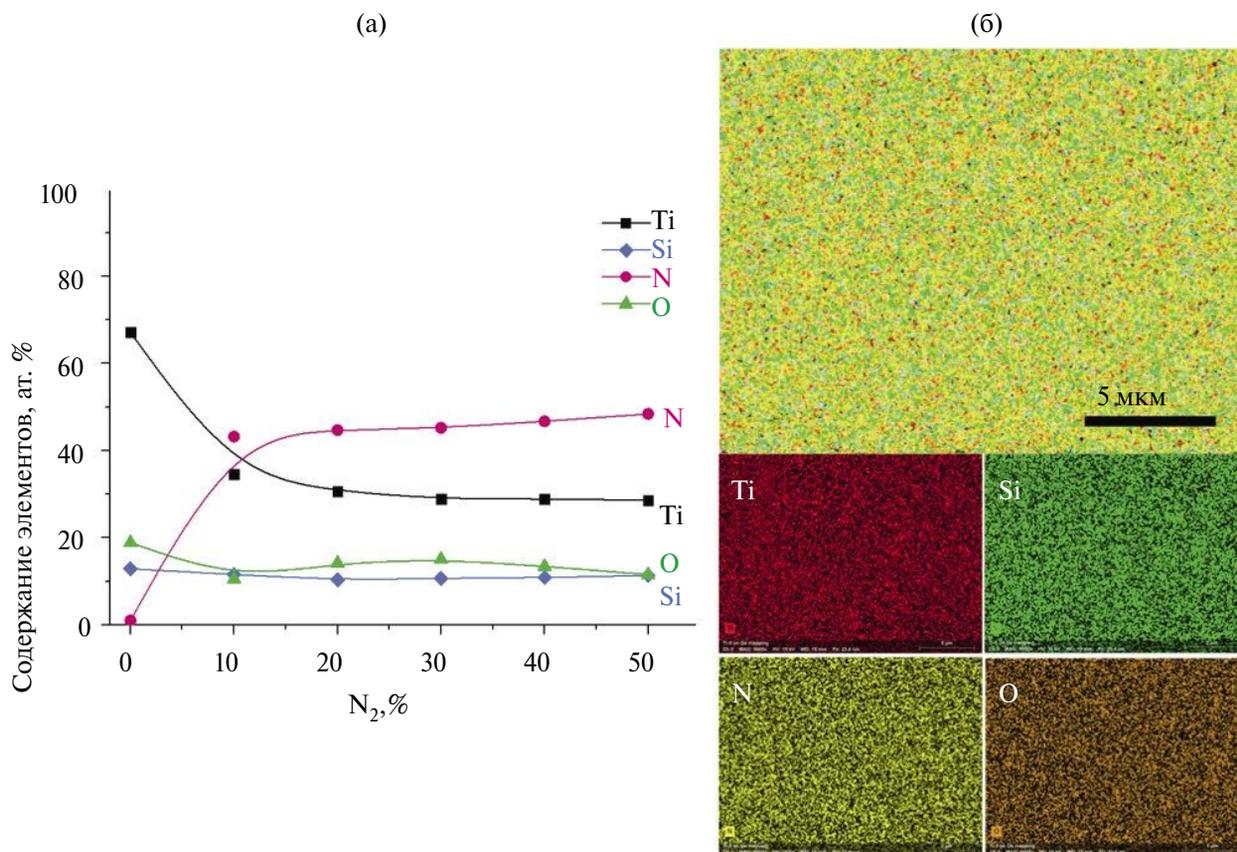


Рис. 1. Элементный состав пленок TiSiN в зависимости от содержания N₂ в исходной смеси (а); ЭДС-картирование по элементам (б).

[24, 25] и плазмохимическое [26, 27] осаждение из газовой фазы. Тем не менее, наиболее предпочтительным является метод магнетронного распыления. Во-первых, он позволяет избежать присутствия включений капельной фазы, значительно снижающих функциональные свойства, что характерно для покрытий, полученных в процессах вакуумно-дугового испарения. При этом скорости осаждения слоев в этих процессах сопоставимы. Во-вторых, он позволяет значительно уменьшить температуру синтеза пленок по сравнению с химическим осаждением из газовой фазы.

Целью работы являлось исследование особенностей формирования пленок TiSiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления при комнатной температуре. В качестве катода была использована мишень TiSi смешанного состава с содержанием кремния 10%, являющимся, согласно литературным данным, оптималь-

ным для осаждения пленок TiSiN. Изучено влияние состава исходной газовой смеси, отжига в вакууме и на воздухе на характеристики нанесенных слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки TiSiN осаждали на подложки из пластин кремния (100), германия (111) и подшипниковой стали ШХ-15. Подложки кремния были использованы для исследования поперечного скола образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), подложки германия – для определения элементного состава пленок методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Все остальные исследования (СЭМ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и тестирование механических характеристик) были проведены на пленках, осажденных на стальные подложки. Пластинки стали были предварительно механически обработаны до шагреновой (2 типа) и

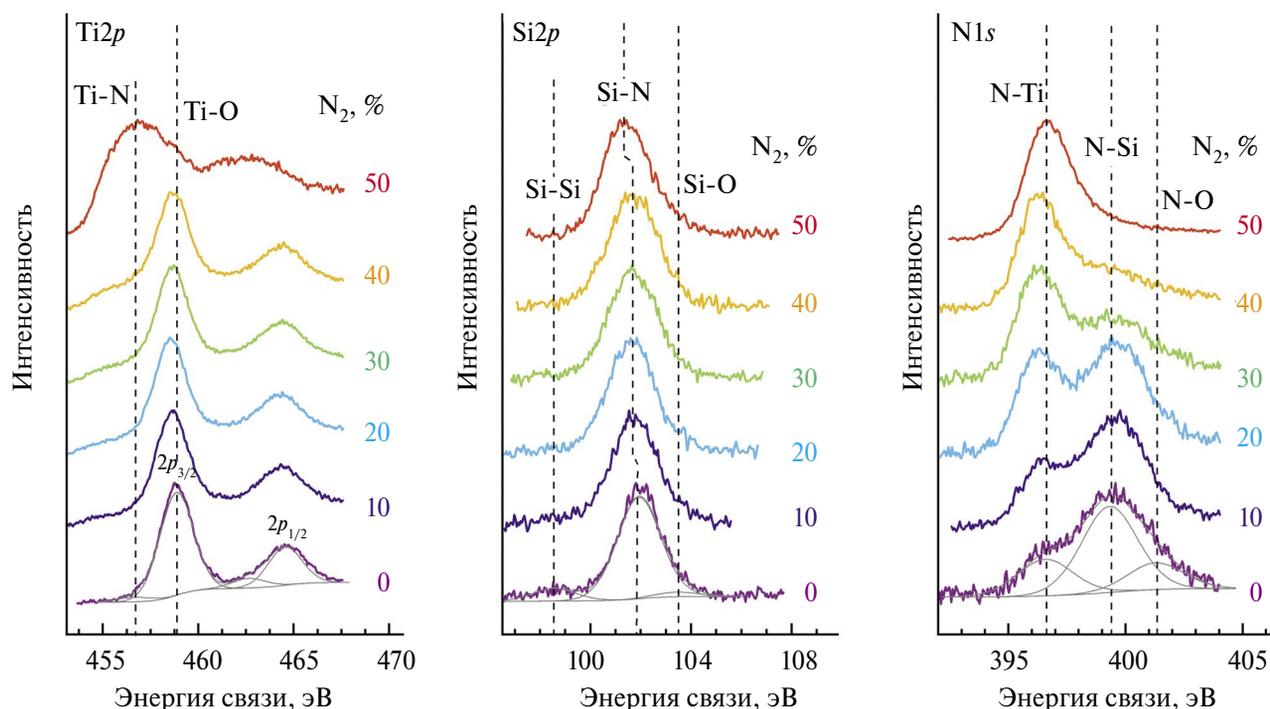


Рис. 2. Эволюция РФЭС Ti2p, Si2p, N1s пленок TiSiN при увеличении содержания N₂ в исходной смеси от 0 до 50%.

зеркальной поверхностей. Шероховатость, определенная методом атомно-силовой микроскопии, составила 300, 80 и 10 нм. Перед осаждением слоя TiSiN подложки подвергались очистке, включающей этапы обезжиривания (для всех) и химического травления (для Si, Ge).

Осаждение пленки TiSiN проводили методом реактивного ВЧ-магнетронного распыления (13.56 МГц). В качестве катода была использована мишень диаметром 50.8 мм состава TiSi с содержанием кремния 10%. Перед проведением экспериментов осуществляли предраспыление мишени с закрытым плазменным отсекателем при мощности ВЧ-магнетрона 100 Вт в потоке аргона 60 см³/мин в течение 10 мин для очистки ее поверхности от загрязнений. Распыление мишени проводили при мощности генератора 150 Вт при комнатной температуре. Расстояние мишень–подложка составляло 40 мм. Осаждение проводили в атмосфере N₂+Ar. Аргон был использован для распыления мишени, а в качестве реактивного газа для осаждения азотсодержащих пленок применяли азот. Вакуумную камеру откачи-

вали до остаточного давления 3×10⁻⁵ Торр. Расход азота варьировали от 0 до 30 см³/мин, содержание N₂ при этом составляло 0–50%. Суммарная скорость потока N₂+Ar во всех экспериментах поддерживалась равной 60 см³/мин. Рабочее давление в камере реактора составляло 4×10⁻³ Торр. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 1.

Морфологию поверхности, толщину слоя, а также элементный состав пленок исследовали с использованием СЭМ JSM 6700F с приставкой EDS Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6|60. Для карти-

Таблица 1. Параметры осаждения покрытий TiSiN

$F(N_2)$, см ³ /мин	$F(Ar)$, см ³ /мин	$\frac{F(N_2)}{F(N_2) + F(Ar)} \times 100$, %
0	60	0
6	54	10
12	48	20
18	42	30
24	36	40
30	30	50

Примечание. $t_{\text{подл}} = 25^\circ\text{C}$, $P = 150$ Вт

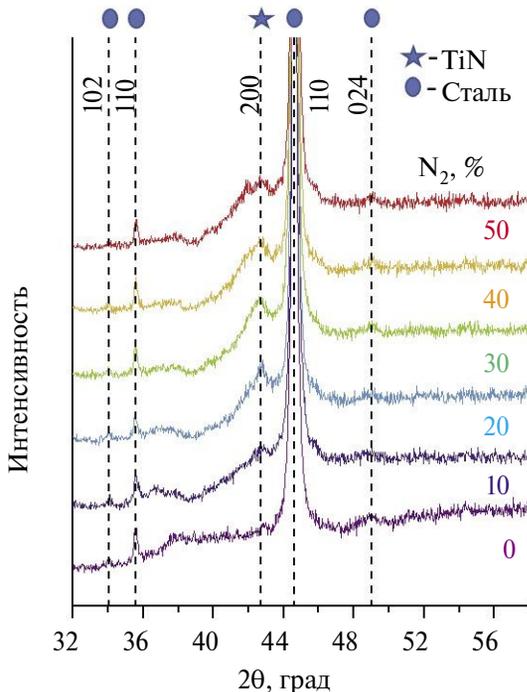


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов TiSiN, полученных при содержании N₂ в исходной смеси 0–50 %.

рования по элементному составу изучали область размером 24×18 мкм, размер пятна составлял 23 нм.

Фазовый состав пленок TiSiN, нанесенных на пластины подшипниковой стали ШХ-15, был исследован методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, λ = 0.154051 нм). Измерения проводили в интервале углов Брэгга 7°–70°. Расшифровку дифрактограмм проводили согласно базе данных «Кристаллических структур неорганических соединений» (ICSD) [28].

Запись РФЭС проводили с использованием спектрометра ESCALAB 220i. Для возбуждения использовали немонахроматизированный алюминиевый источник с энергией линии AlK_α, равной 1486.6 эВ. Выстраивание спектров по шкале энергий с учетом зарядки образцов выполняли по пику адсорбированных атомов углерода (E_{св} = 284.8 эВ).

Твердость пленок измеряли с использованием сканирующего нанотвердомера

NanoScan-3D, снабженного алмазным индентором Берковича. Измерения проводились при нагрузках от 0.5 до 50 мН и глубине проникновения 50–860 нм. Калибровку инструмента и анализ данных проводили по методу Оливера–Фарра [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы особенности процесса реактивного магнетронного распыления TiSi в газовой среде Ar+N₂ при пониженном давлении. Скорость роста пленок изменялась в зависимости от условий синтеза. При возрастании содержания N₂ в газовой фазе от 0 до 50% ее значение уменьшается от 35 до 23 нм/мин. Распыление в присутствии реактивного газа азота сопровождается образованием нитридного слоя на поверхности мишени [30], имеющего меньший коэффициент распыления по сравнению с чистой мишенью. Возрастание потока азота приводит к повышению степени покрытия мишени нитридным слоем, уменьшая скорость распыления катода, и, следовательно, скорость осаждения пленки. Сравнение с литературными данными показывает, что наблюдаемые скорости роста сопоставимы для подобного процесса [31, 32].

Элементный состав пленок TiSiN/Ge изучали методом ЭДС. Выбор данной подложки обусловлен необходимостью исключения влияния характеристического излучения элементов подложки на определение концентрации Si в составе пленки. Спектры ЭДС подтвердили присутствие титана, кремния и азота (рис. 1а). Помимо этого, были детектированы пики, относящиеся к кислороду. Наличие кислорода в пленках обусловлено относительно низким вакуумом в камере и высоким сродством Ti к O. С ростом содержания азота в исходной смеси наблюдается нелинейное изменение элементного состава. Пленка, полученная без добавления азота в исходную газовую смесь, характеризовалась составом Ti_{0.67}Si_{0.14}N_{0.01}O_{0.18}. Присутствие азота в пленке объясняется остаточным давлением в камере. При добавлении в газовую фазу N₂ на уровне 10% содержание азота в пленке значительно возрастает, состав пленки ста-

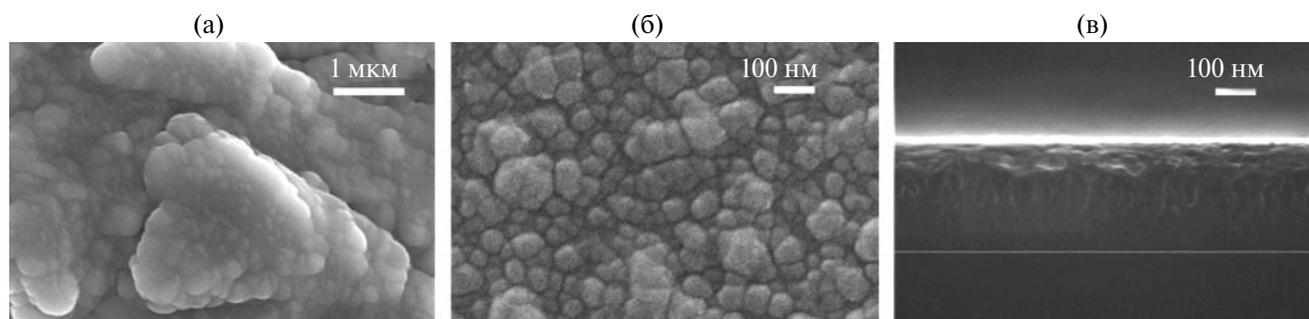


Рис. 4. СЭМ-изображения пленки TiSiN, полученной при содержании азота в исходной газовой смеси 50%, на подложках различной шероховатости: 300 нм (а), 10 нм (б), а также скол образца (в).

новится $Ti_{0.33}Si_{0.11}N_{0.46}O_{0.11}$. Стоит отметить высокое содержание кремния: соотношение $Si/Ti = 0.33$ значительно превышает значение, полученное для мишени — $Si/Ti = 0.11$. Дальнейшее увеличение скорости потока N_2 в камере приводит к плавному возрастанию содержания азота в пленке. Так, при введении азота на уровне 50% осажденная пленка имела состав $Ti_{0.27}Si_{0.11}N_{0.51}O_{0.11}$. Методом ЭДС-картирования показано, что полученные слои обладают высокой однородностью распределения элементов по площади образца (рис. 1б).

Методом РФЭС было исследовано химическое состояние поверхности пленок. На рис. 2 представлены РФЭС $Ti2p$, $Si2p$ и $N1s$ пленок TiSiN, полученных из различных газовых смесей. Фотоэлектронный спектр титана представляет собой спин-орбитальный дублет $Ti2p_{3/2}$ и $Ti2p_{1/2}$ с расстоянием между максимумами ~ 5.7 эВ. Низкоэнергетический компонент $Ti2p_{3/2}$ с энергией ~ 455.8 эВ соответствует связи $Ti-N$ в TiN [33, 34], в то время как компонент с энергией ~ 458.5 эВ соответствует связи $Ti-O$ в TiO_2 [34–36]. Увеличение концентрации азота при реактивном магнетронном распылении приводит к смещению линий титана в низкоэнергетическую область. В спектре пленки, полученной при содержании азота 50% в газовой смеси, преобладает компонент $Ti-N$. Фотоэлектронный спектр кремния $Si2p$ во всех случаях представлен доминирующим компонентом с энергией ~ 101.6 эВ, соответствующим связи $Si-N$ [34, 37]. В области больших энергий связи присутствует компонент $Si-O$ (~ 103.1 эВ) [34], интенсивность которого уменьшается с ростом количества азота в камере. Кроме того, в спектрах об-

разцов, синтезированных с 0–40% N_2 , наблюдается низкоинтенсивный пик в области 98.9 эВ, который может указывать на формирование связи $Si-Si$ [38] или $Si-Ti$ в $TiSi_2$ [37]. Фотоэлектронный спектр $N1s$ представляет собой широкую линию, в которой можно выделить три компонента: $N-Ti$ (~ 396.4 эВ), $N-Si$ (~ 398.9 эВ) и $N-O$ (~ 400.6 эВ) [34, 37, 38]. В спектре образца, синтезированного без добавления азота, доминирующим компонентом является $N-Si$. По мере добавления азота в газовую фазу интенсивность этого компонента наряду с $N-O$ снижается, в то время как вклад компонента $N-Ti$ значительно возрастает и становится доминирующим. Это свидетельствует о преимущественном формировании связей между атомами азота и титана при больших концентрациях азота в газовой фазе.

Таким образом, данные РФЭС указывают на наличие нитрида кремния в полученных пленках TiSiN, содержание которого значительно уменьшается при увеличении концентрации азота. Анализ методом РФЭС, как и ЭДС, показал присутствие кислорода в пленках, а также позволил уточнить характер его химического связывания. Согласно полученным результатам, кислород присутствует в основном в составе связей $Ti-O$, а также некоторого количества связей $N-O$. Наличие пиков, относящихся к кислородсодержащим связям, вызвано относительно невысоким вакуумом в камере, а также окислением поверхностного слоя пленок.

Результаты рентгенофазового анализа пленок TiSiN, полученных из различных газовых смесей, представлены на рис. 3. На дифрактограммах всех образцов зафиксированы рефлексы от стальной подложки,

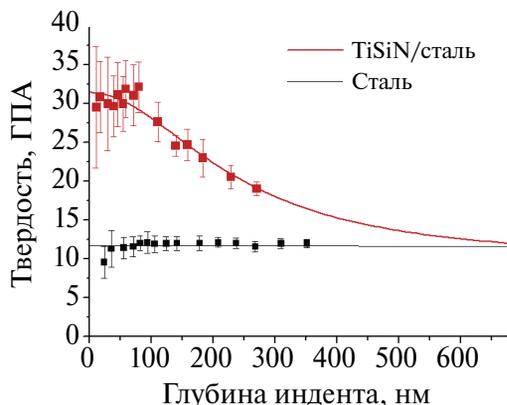


Рис. 5. Результаты наноиндентирования пленки TiSiN, полученной при содержании азота в исходной газовой смеси 50%, а также подложки стали ШХ-15.

включающей несколько фаз: α -Fe (44.7°, 110; ICDD #52258), α -Fe₂O₃ (35.7, 110; 49.5, 024; ICDD #15840). Помимо этого, обнаружены рефлексы при углах Брэгга 42.7°, соответствующие индексам Миллера 200 гранецентрированной кубической решетки TiN (ICDD #1547). Данный сигнал имеет относительно низкую интенсивность при большой ширине, что может указывать на присутствие незначительного количества соответствующих нанокристаллов, распределенных в аморфной фазе. Это соотносится с модельными исследованиями [39], где было показано, что пленки TiSiN с содержанием кремния выше 10 ат.% имеют квази-аморфную структуру. Интенсивность данного пика возрастает с увеличением доли азота в составе исходной смеси. Стоит отметить, что рефлексы Si₃N₄ не обнаружены. Между тем, согласно данным РФЭС, связи между кремнием и азотом в пленке присутствуют. Совокупность этих данных указывает на аморфную природу включений нитрида кремния или же на образование тройного соединения Ti–Si–N аморфной природы.

Морфология поверхности полученных пленок была изучена с помощью СЭМ. На рис. 4 приведены изображения поверхности пленки, полученной при содержании азота в исходной смеси 50%, на подложках стали ШХ-15 различной шероховатости (300, 10 нм), а также поперечное сечение образца. Исследование образцов показало, что вне зависимости от типа подложки на поверх-

ности имеются глобулярные образования размером 50–200 нм. Пленка равномерно покрывает подложку, повторяя ее форму. Поперечное сечение образца демонстрирует, что пленка не обладает колончатой структурой.

Механические свойства пленок были охарактеризованы методом наноиндентирования (рис. 5). Для проведения экспериментов были синтезированы образцы TiSiN толщиной 1.4 мкм. Исследования показали, что с увеличением азота в составе исходной смеси наблюдается повышение твердости пленок до 31.3 ГПа. Это, вероятно, обусловлено снижением доли аморфной фазы и формированием фазы TiN с высокими показателями механических характеристик.

Исследовано поведение покрытия при высокотемпературном отжиге. На рис. 6 представлены дифрактограммы пленки TiSiN, осажденной из газовой смеси, содержащей 50% N₂, после отжига в вакууме при 500°C (а) и на воздухе при 500 (б) и 700°C (в). Дифрактограммы свидетельствуют о содержании в пленках единственной кристаллической фазы TiN, характеризующейся кубической решеткой, как до, так и после отжига. Наряду с рефлексами TiN для образцов, отожженных на воздухе, наблюдаются рефлексы α -Fe₂O₃ 113, 024, 116, 018, интенсивность которых возрастает в процессе отжига в результате окисления стальной подложки. При проведении высокотемпературной обработки в вакуумированной камере происходит значительное сужение рефлекса TiN 200, сопровождающееся увеличением его интенсивности, что указывает на возрастание кристалличности образца. В случае отжига пленки на воздухе в первые 10 мин, так же как при отжиге в вакууме, происходит увеличение интенсивности пика 200, однако при более длительном отжиге наблюдаются его уширение и уменьшение интенсивности, что, вероятно, вызвано разупорядочением кристаллической структуры. Рефлексы оксида титана не обнаружены, что указывает на его отсутствие в кристаллической форме, но не исключает образования аморфной фазы. Сопоставление данных ЭДС-анализа исходной пленки и образцов, отожженных

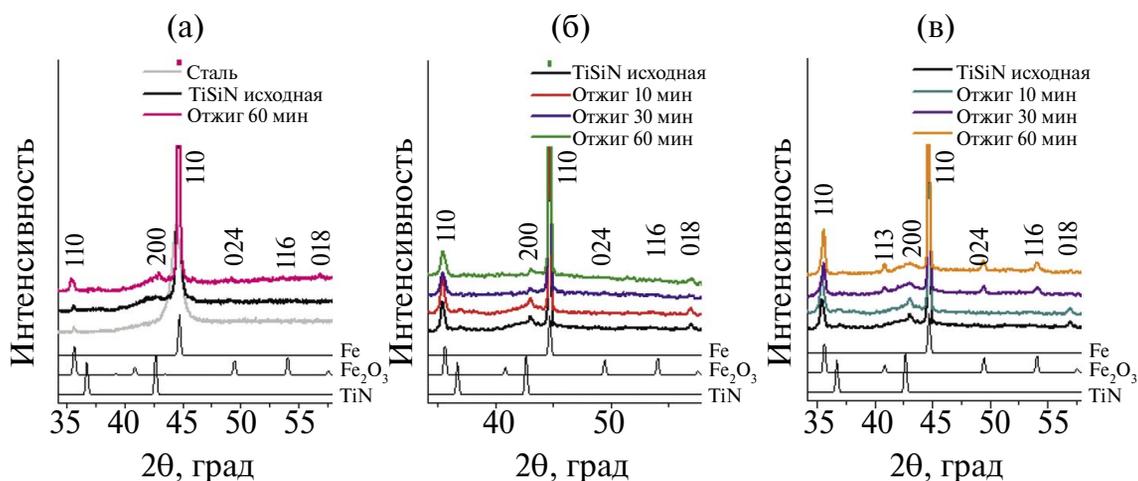


Рис. 6. Дифрактограммы пленки TiSiN, полученной при содержании N₂ в исходной смеси 50%, после отжига в вакууме при 500°C (а), на воздухе при 500 (б) и 700°C (в) в сравнении с дифрактограммами Fe (ICDD #52258), Fe₂O₃ (ICDD #15840), TiN (ICDD #1547).

на воздухе в течение 60 мин, показало увеличение содержания кислорода на 2 ат.% при температуре обработки 500°C и 14 ат.% при 700°C. Совокупность полученных данных указывает на то, что пленка довольно устойчива к окислительному отжигу при умеренных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реактивного ВЧ-магнетронного распыления при комнатной температуре получены образцы TiSiN на подложках кремния, германия и стали различной шероховатости. Совокупность данных рентгенофазового и элементного анализа, а также РФЭС позволила установить, что осажденные пленки являются аморфными и содержат незначительное количество частиц нитрида титана с преобладающей кристаллографической плоскостью (200), в то время как кремний присутствует в форме аморфной фазы нитрида кремния. После отжига образцов в вакууме при температуре 500°C в течение 1 ч наблюдается сохранение единственного рефлекса TiN 200 при увеличении кристалличности пленки, в то время как нитрид кремния остается аморфным. Отжиг на воздухе температуре 500°C приводит к незначительному изменению фазового и элементного составов.

Анализ морфологии поверхности образцов показал наличие глобулярных образований размером 50–200 нм. Пленка рав-

номерно покрывает подложку, повторяя ее форму вне зависимости от шероховатости. С увеличением содержания азота в исходной смеси наблюдается повышение твердости до 31.3 ГПа, что, вероятно, обусловлено снижением доли аморфной фазы и формированием фазы TiN с хорошими механическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.В. Королькова и М.Н. Хомякова за помощь в исследовании образцов.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00173, <https://rscf.ru/project/22-79-00173/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aissani L., Alhussein A., Zia A.W., Mamba G., Rtimi S. Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental

- Remediation // Coatings. 2022. V. 12. P. 1746. <https://doi.org/10.3390/coatings12111746>
2. *Ma T., Hu J., Dong X.* A Review of Physical Vapor Deposition Coatings for Rolling Bearings // Proc. IMech. Part J.: J Eng. Tribol. 2021. V. 236. P. 1–18. <https://doi.org/10.1177/13506501211024106>
 3. *Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С., Сарычев С.М.* Создание барьерных покрытий с помощью термической и термохимической обработки для формирования однонаправленных градиентных структур в двухфазных титановых сплавах // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1070–1076. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080274>
 4. *Liu C., Leyland A., Bi Q., Matthews A.* Corrosion Resistance of Multi-Layered Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition TiN and CrN Coatings // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 141. P. 164–173. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01267-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01267-1)
 5. *Navinsek B., Seal S.* Transition Metal Nitride Functional Coatings // JOM. 2001. V. 53. P. 51–54. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0072-1>
 6. *Bay N., Olsson D.D., Andreasen J.L.* Lubricant Test Methods for Sheet Metal Forming // Tribol. Int. 2008. V. 41. P. 844–853. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.017>
 7. *Podgornik B., Zajec B., Bay N., Vižintin J.* Application of Hard Coatings for Blanking and Piercing Tools // Wear. 2011. V. 270. P. 850–856. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.02.013>
 8. *Rosu R.A., Serban V.A., Bucur A.I., Dragoş U.* Deposition of Titanium Nitride and Hydroxyapatite-Based Biocompatible Composite by Reactive Plasma Spraying // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 3871–3876. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.049>
 9. *Guo W.P., Mishra R., Cheng C.W.* Titanium Nitride Epitaxial Films as a Plasmonic Material Platform: Alternative to Gold // ACS Photonics. 2019. V. 6. P. 1848–1854. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00617>
 10. *Guha S., Bandyopadhyay A., Das S., Swain B.P.* Investigation of Titanium Silicon Nitride: A Review // Advances in Electronics, Communication and Computing. Lecture Notes in Electrical Engineering/Eds. Kalam A., Das S., Sharma K. V. 443. Singapore: Springer, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-4765-7_18
 11. *Chen Y.H., Polonsky I.A., Chung Y.W., Keer L.M.* Tribological Properties and Rolling-Contact-Fatigue Lives of TiN/SiN_x Multilayer Coatings // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 154. P. 152–161. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00022-1)
 12. *Akhter R., Zhou Z., Xie Z., Munroe P.* TiN Versus TiSiN Coatings in Indentation, Scratch and Wear Setting // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 563. P. 150356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150356>
 13. *Bartosik M., Hahn R., Zhang Z.L., Ivanov I., Arndt M., Polcik P., Mayrhofer P.H.* Fracture Toughness of Ti-Si-N Thin Films // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2018. V. 72. P. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.015>
 14. *Li S., Deng J., Qin X., Ji C.* Effects of Ti Target Current on Properties of TiSiN Coatings // Surf. Eng. 2017. V. 33. P. 578–584. <https://doi.org/10.1080/02670844.2015.1125408>
 15. *Greczynski G., Patscheider J., Lu J., Alling B., Ektarawong A., Jensen J., Petrov I., Greene J.E., Hultman L.* Control of Ti_{1-x}Si_xN Nanostructure via Tunable Metal-Ion Momentum Transfer during HIPIMS/DCMS Co-Deposition // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 280. P. 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.001>
 16. *Van Bui H., Groenland A. W., Aarnink A. A.I., Wolters R.A.M., Schmitz J., Kovalgin A.Y.* Growth Kinetics and Oxidation Mechanism of ALD TiN Thin Films Monitored by In Situ Spectroscopic Ellipsometry // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158(3). P. H214–H220. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3530090>
 17. *Arab Pour Yazdi M., Lomello F., Wang J., Sanchette F., Dong Z., White T., Wouters Y., Schuster F., Billard A.* Properties of TiSiN Coatings Deposited by Hybrid HiPIMS and Pulsed-DC Magnetron Co-Sputtering // Vacuum. 2014. V. 109. P. 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.06.023>
 18. *Gao Z., Malecka J.K., Bousser E., Zhang X., Chen Y., Liu H., Kelly P., Xiao P.* Sputter-Deposited Nitrides for Oxidation Protection in a Steam Environment at High Temperatures // Thin Solid Films. 2019. V. 688. P. 137439. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137439>
 19. *Cheng Y.H., Browne T., Heckerman B.* Nanocomposite TiSiN Coatings Deposited by Large Area Filtered Arc Deposition // J. Vacuum

- Sci. Technol. A. 2009. V. 27. P. 82–88. <https://doi.org/10.1116/1.3043460>
20. Yang S.M., Chang Y.Y., Lin D.Y., Wang D.Y., Wu W. Mechanical and Tribological Properties of Multilayered TiSiN/CrN Coatings Synthesized by a Cathodic Arc Deposition Process // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2176–2181. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.004>
21. Mohammadpour E., Liew W.Y.H., Mondinos N., Altarawneh M., Lee S., Radevski, Minakshi M., Amri A., Jiang Z.T. Enhancement of Thermal and Mechanical Stabilities of Silicon Doped Titanium Nitride Coating by Manipulation of Sputtering Conditions // J. Mater. Res. Technol. 2022. V. 17. P. 1122–1131. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.039>
22. Miletić A., Panjan P., Čekada M., Kovačević L., Terek P., Kovač J., Dražič G., Škorić B. Nanolayer CrAlN/TiSiN Coating Designed for Tribological Applications // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2022–2033. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.034>
23. Sateesh Kumar Ch., Saroj Kumar Patel. Performance Analysis and Comparative Assessment of Nano-Composite TiAlSiN/TiSiN/TiAlN Coating in Hard Turning of AISI 52100 Steel // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 335. P. 265–279. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.048>
24. Endler I., Höhn M., Schmidt J., Scholz S., Herrmann M., Knaut M. Ternary and Quarternary TiSiN and TiSiCN Nanocomposite Coatings Obtained by Chemical Vapor Deposition // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 215. P. 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.067>
25. Perez-Mariano J., Lau K.H., Sanjurjo A., Caro J., Casellas D., Colominas C. TiSiN Nanocomposite Coatings by Chemical Vapor Deposition in a Fluidized Bed Reactor at Atmospheric Pressure (AP/FBR-CVD) // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 2217–2225. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.029>
26. Park I.W., Kim K.H. Coating Materials of TiN, Ti–Al–N, and Ti–Si–N by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Mechanical Applications // J. Mater. Proc. Technol. 2002. V. 130–13. P. 254–259. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00807-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00807-5)
27. Bendavid A., Martin P., Cairney J., Hoffman M., Fischer-Cripps A.C. Deposition of Nanocomposite TiN-Si₃N₄ Thin Films by Hybrid Cathodic Arc and Chemical Vapor Process // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 151–158. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2951-0>
28. Inorganic Crystal Structure Database. FIZ Karlsruhe. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
29. Oliver W.C., Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
30. Юрьев Ю.Н., Михневич К.С., Бордулев Ю.С., Киселева Д.В., Новиков В.А., Сиделев Д.В. Реактивное осаждение электропроводящих пленок нитрида титана // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 11/2. С. 165–169. <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000512106>
31. Cavaleiro D., Carvalho S., Cavaleiro A., Fernandes F. TiSiN(Ag) Films Deposited by HiPIMS Working in DOMS Mode: Effect of Ag Content on Structure, Mechanical Properties and Thermal Stability // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 478. P. 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.174>
32. Akhter R., Zhou Z., Xie Z, Munroe P. Influence of Substrate Bias on the Scratch, Wear and Indentation Response of TiSiN Nanocomposite Coatings // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 425. P. 127687. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127687>
33. Vennemann A., Stock H.-R, Kohlscheen J., Rambadt S., Erkens G. Oxidation Resistance of Titanium–Aluminium–Silicon Nitride Coatings // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174–175. P. 408–415. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00407-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00407-9)
34. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5. Available online: <https://srdata.nist.gov/xps/> (accessed on 14 November 2023).
35. Zhou Z.F., Tam P.L., Shum P.W., Li K.Y. High Temperature Oxidation of CrTiAlN Hard Coatings Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 5243–5247. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.115>
36. Ananthakumar R., Subramanian B., Kobayashi A., Jayachandran M. Electrochemical Corrosion and

- Materials Properties of Reactively Sputtered TiN/TiAlN Multilayer Coatings // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.030>
37. *Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H.-D., Nesladek P., Dollinger G, Bergmaier A.* Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ Nanocomposites with HV=80 to ≥105 GPa // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 133–134. P. 152–159. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00957-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00957-9)
38. *Deng Z.-W., Souda R.* XPS Studies on Silicon Carbonitride Films Prepared by Sequential Implantation of Nitrogen and Carbon into Silicon // *Diamond Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 1676–1682. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00143-7)
39. *Patscheider J., Zehnder T., Diserens M.* Structure–Performance Relations in Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2001. V. 146–147. P. 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01389-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01389-5)

669-669.2:537.312.62.396.67

ПАРАМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ БОРИДАХ РОДИЯ С МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМОЙ И ПРИ ЕЕ ОТСУТСТВИИ

© 2024 г. С. А. Лаченков^{1, *}, В. А. Власенко^{1,2}, А. Ю. Цветков²,

М. А. Кононов^{1,3}

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119334 Россия

³Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119334 Россия

*e-mail: slachenkov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

Исследованы полевые $M(H)$ и температурные $M(T)$ зависимости магнитного момента ряда сверхпроводящих боридов родия со структурой типа LuRu_4B_4 : «классического» сверхпроводника (YRh_4B_4), твердого раствора замещения с магнитным ионом ($\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$), магнитных сверхпроводников ($\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$). На основе полученных данных проанализированы особенности парамагнитного эффекта Мейснера у этих соединений. Показано, что парамагнитный эффект Мейснера может возникнуть как под влиянием собственной магнитной подсистемы сверхпроводника, так и посредством небольших добавок магнитных ионов к исходному «классическому» сверхпроводящему соединению.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные свойства, магнитные сверхпроводники, магнитные ионы, магнитная подсистема, парамагнитный эффект Мейснера, режим FC, режим ZFC

DOI: 10.31857/S0002337X24020059, EDN: LIQIXW

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что переход вещества в сверхпроводящее состояние характеризуется не только резким падением электропроводности (до нулевого значения), но и идеальным диамагнетизмом (эффектом Мейснера), т.е. полным выталкиванием внешнего магнитного поля из образца, если оно не превышает критического значения. Возникновение эффекта Мейснера следует из теории БКШ, причем этот эффект имеет чисто квантово-механическую природу и не может быть объяснен на основе уравнений Максвелла [1].

С открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) был установлен интересный факт: в некоторых из таких ма-

териалов при переходе в безрезистивное состояние в магнитном поле проявлялся не традиционный диамагнетизм, а положительный магнитный момент (парамагнитный эффект Мейснера). Такой эффект был обнаружен на Bi -керамике – соединении со слоистой структурой, относящемся к ВТСП II рода [2]. Дальнейшие исследования показали, что парамагнитный эффект Мейснера имеет место у ниобиевых дисков [3] и даже у алюминия – сверхпроводника I рода [4]. Отметим, что положительный магнитный момент сверхпроводники показывают в том случае, если охлаждение (ниже T_c) происходит во внешнем магнитном поле (режим FC). С другой стороны, при охлаждении образца в отсутствие внешнего поля с последующим отогревом при включенном

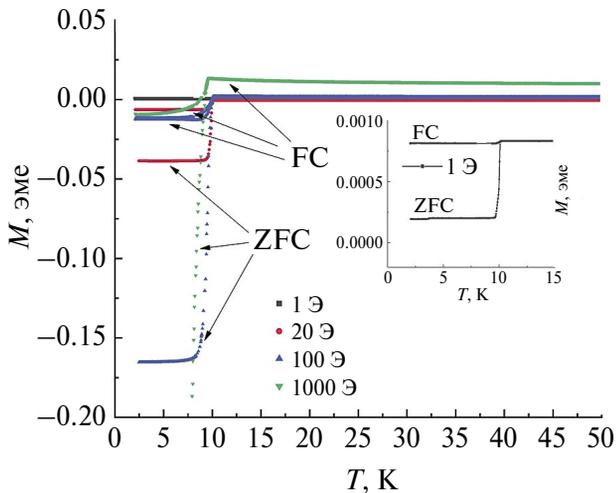


Рис. 1. Зависимости $M(T)$ в полях 1, 20, 100, 1000 Э для образца YRh_4B_4 в режимах FC и ZFC.

магнитном поле (режим ZFC) возникает отрицательный магнитный момент. В рамках традиционных теоретических представлений такое поведение магнитного момента образца характерно не для сверхпроводника, а для идеального проводника [1].

Из статьи [5] следует, что особенности парамагнитного эффекта Мейснера в случае Bi -керамики (например, ВТСП $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) связаны с микроструктурой исследуемых материалов. Образцы I типа, синтезированные реакционным спеканием, имели пористую структуру с типичным размером зерна $\sim 1-4$ мкм, тогда как образцы II типа, полученные литьем из расплава, имели зерна значительно более крупные и плотно упакованные. В случае образцов I типа в режиме FC имел место частичный эффект Мейснера, тогда как для образцов II типа проявлялся парамагнитный отклик. Таким образом, микроструктура образцов оказывает существенное влияние на характер и тип эффекта Мейснера. Отметим, что до недавнего времени только критические токи массивных сверхпроводников относили к структурно чувствительным параметрам [1].

В настоящее время существуют два принципиальных подхода [5], которые позволяют объяснить возникновение парамагнитного эффекта Мейснера.

Первый базируется на наличии в образце сверхпроводящих гранул, между которыми существуют джозефсоновские связи с

отрицательными энергиями (π -контакты). В джозефсоновских петлях, составленных из таких контактов, генерируются незатухающие токи, приводящие к появлению спонтанных орбитальных моментов, совпадающих по направлению с внешним магнитным полем.

Второй подход заключается в том, что сверхпроводящий образец может захватывать магнитный поток с последующим сжатием его в гигантский вихрь по мере уменьшения температуры. Идея захвата потока внутри сверхпроводящего образца и его последующего сжатия в гигантский вихрь является более простым и общим объяснением причины возникновения парамагнитного эффекта Мейснера, который охватывает широкий круг явлений.

Первоначально парамагнитный эффект Мейснера был подробно исследован и теоретически интерпретирован только у обычных сверхпроводников, в то время как сверхпроводники с собственной магнитной подсистемой (магнитные сверхпроводники) оставались вне поля зрения.

Как известно [6], магнитные сверхпроводники — это вещества, обладающие одновременно магнитными и сверхпроводящими свойствами. К таким объектам относятся сложные бориды родия с общей химической формулой RRh_4B_4 (где R — редкоземельный металл) [7–9]; железосодержащие сверхпроводники систем 1144 ($EuRb/CsFe_4As_4$) [10, 11], системы 122 $EuFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$ [12]; семейство RNi_2B_2C с магнитными атомами [13–15]. Магнитная подсистема таких материалов в ряде случаев может радикально изменить их сверхпроводящие характеристики. Особенно интересны с этой точки зрения сложные бориды родия с широким спектром физических свойств, исследование которых остается актуальным и в настоящее время [16, 17].

В работе [18] было показано, что магнитная подсистема $Dy_{0.8}Y_{0.2}Rh_4B_4$ приводит к нарушению стандартного параболического хода кривой верхнего критического магнитного поля ($B_{c2}(T)$), отклонению величины энергетической щели ($\Delta(0)$) от значений,

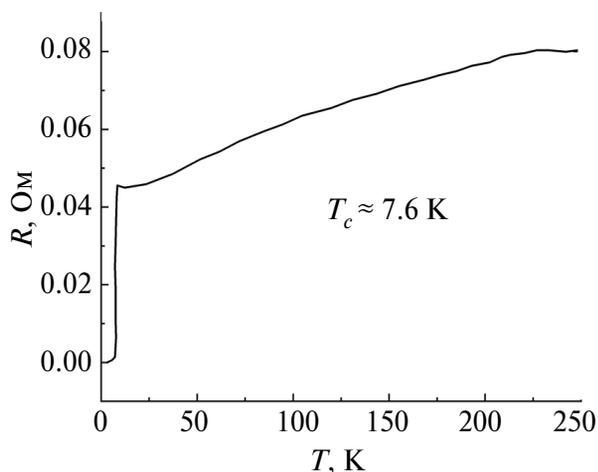


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления для образца $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$.

предсказываемых теорией БКШ, и ряду других аномалий.

Не так давно были выполнены измерения критических токов (j_c) у магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ [19]. Интерес к таким исследованиям был инициирован результатами работы [20], согласно которым магнитные области могут давать дополнительные центры пиннинга в сверхпроводнике. Оказалось, что закон «подобия», который как правило выполняется для обычных сверхпроводников, нарушается в случае магнитных [19]. Таким образом, к числу ранее установленных аномалий в сверхпроводниках с магнитной подсистемой добавилась еще одна, связанная с поведением их критических токов. В ряду таких аномалий наблюдаемый парамагнетизм в сверхпроводниках с собственной магнитной подсистемой — это еще один фрагмент, дополняющий и расширяющий картину наших представлений о взаимовлиянии сверхпроводимости и магнетизма.

Недавно авторы [21] наблюдали парамагнитный эффект Мейснера в искусственно созданной ферромагнитно-сверхпроводящей периодической структуре. В свою очередь в работе [22] этот эффект был обнаружен и исследован у сверхпроводника с собственной магнитной подсистемой $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$, причем переход борида в сверхпроводящее состояние происходил на фоне положительного магнитного момента, обусловленного

магнитной подсистемой (переход образца $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в ферромагнитное состояние происходит при $T_m \sim 45$ К). Важно, что суммарный положительный момент магнитной подсистемы, сформированный в режиме FC, перекрывает вклад от диамагнитного эффекта Мейснера.

Представляется весьма важным расширить представления о парамагнитном эффекте Мейснера, а также проанализировать особенности поведения $M(T)$ магнитных сверхпроводников в режимах FC и ZFC в магнитных полях выше первого критического, включив в круг рассматриваемых объектов сложные бориды родия, сочетающие сверхпроводимость и магнетизм, а также их сверхпроводящие изоструктурные аналоги, у которых магнитная подсистема отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные бориды родия RRh_4B_4 были синтезированы из смеси порошков иттрия, диспрозия, гольмия, родия, рутения и бора с чистотой не хуже 99.93%. Размер частиц порошка не превышал 40 мкм. Порошки иттрия, диспрозия и гольмия были приготовлены из дистиллированных редкоземельных металлов. Дистилляция металлов была выполнена в лаб. 12 ИМЕТ РАН по методикам, описанным в [23]. Необходимые порошки, взятые в требуемых количествах, тщательно перемешивали в агатовой ступке с добавлением ацетона, затем из них прессовали цилиндры. Синтез проводился прямым сплавлением исходных компонентов в контролируемой аргоновой атмосфере под давлением. Для кристаллизации соединений в структуре типа $LuRu_4B_4$, которая благоприятна для сосуществования сверхпроводимости и магнетизма, некоторое количество Rh замещали на Ru.

Удельное электросопротивление образцов измеряли обычным четырехконтактным методом при температурах от 1.6 до 250 К.

Зависимости магнитного момента образцов от поля и температуры измеряли на универсальном приборе PPMS-9 фирмы Quantum Design.

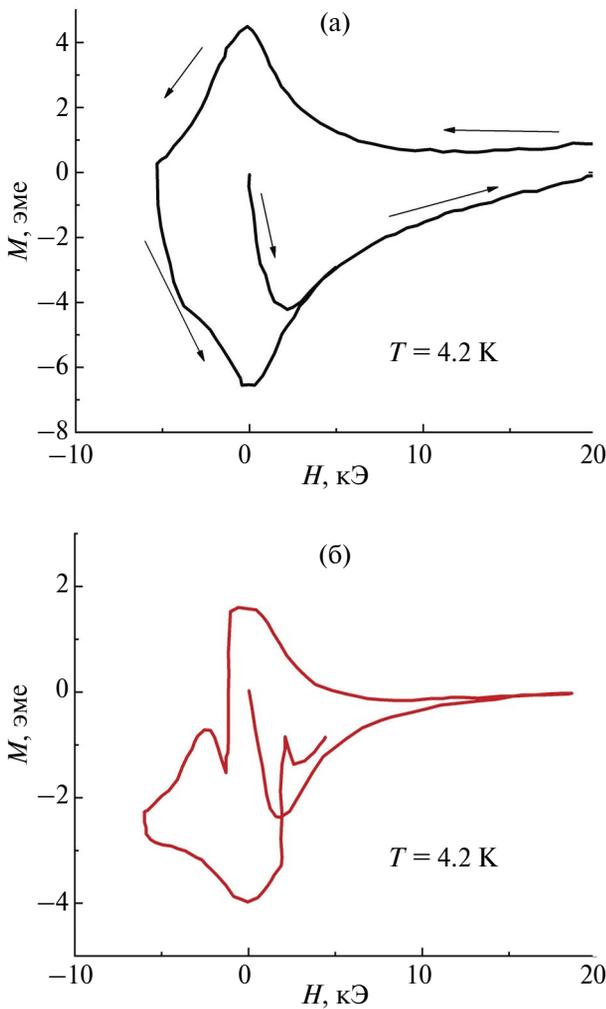


Рис. 3. Фрагменты зависимостей магнитного момента от поля при 4.2 К для YRh_4B_4 (а) и $\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны сверхпроводящие соединения: YRh_4B_4 , $\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Все эти соединения были практически однофазными и состояли из фазы типа LuRu_4B_4 с тетрагональной решеткой. Более подробно рентгеновские исследования этих образцов описаны в работах [19, 22]. Отметим, что сверхпроводящие бориды родия со структурой типа LuRu_4B_4 , содержащие атомы Y или R, были впервые представлены в работе [24].

Сверхпроводящий борид YRh_4B_4 (критическая температура сверхпроводящего перехода ~ 10 К, величина первого критического поля $\sim 120\text{--}150$ Э) кристаллизуется в струк-

туре типа LuRu_4B_4 . Важно, что у этого соединения нет магнитной подсистемы.

Зависимости магнитного момента от температуры ($M(T)$) для YRh_4B_4 в полях от 1 до 1000 Э представлены на рис. 1. Анализ зависимостей $M(T)$ показывает, что после сверхпроводящего перехода магнитный момент имеет отрицательную величину, а модуль разности M_{ZFC} и M_{FC} увеличивается по мере возрастания внешнего магнитного поля. Аналогичная картина наблюдалась для ранее упомянутого Bi-ВТСП, синтезированного реакционным спеканием [5]. Таким образом, величина парамагнитного отклика и поведение $M(T)$ в режимах FC и ZFC у YRh_4B_4 со структурой типа LuRu_4B_4 аналогичны другим немагнитным сверхпроводникам, для которых наблюдался парамагнитный эффект Мейснера.

Интересен случай сверхпроводника $\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, полученного на основе бориды YRh_4B_4 , в котором небольшое количество атомов Y замещено на Dy. У такого твердого раствора замещения критическая температура сверхпроводящего перехода понизилась до ~ 7.6 К (рис. 2) по сравнению с исходным YRh_4B_4 ($T_c \sim 10$ К), а величина первого критического поля составила $\sim 120\text{--}150$ Э, как у исходного YRh_4B_4 .

Известно [9], что введение даже небольшого количества парамагнитных примесей в сверхпроводник (~ 1 ат.%, а в отдельных случаях ~ 0.1 ат.%) может привести к существенной деградации его свойств. Это происходит вследствие обменного взаимодействия отдельных локализованных магнитных ионов и электронов проводимости. Такое взаимодействие может быть описано на основе гамильтониана вида

$$H_{\text{exc}} = 1/N \sum_j \Gamma(g-1) \left(\vec{\sigma} \vec{S}_j \right), \quad (1)$$

где Γ – обменный параметр, S_j – спин j -го локализованного момента, σ – спин электрона проводимости, N – полное число атомов в системе.

Сравнительный анализ петель гистерезиса образцов YRh_4B_4 и $\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (рис. 3) показывает, что они во многом схожи и ти-

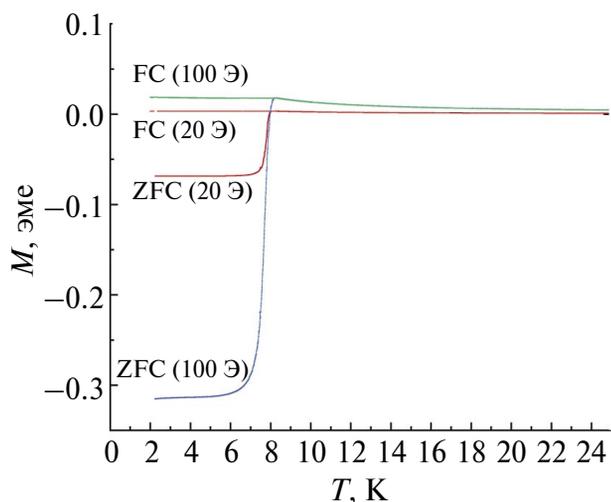


Рис. 4. Зависимости $M(T)$ для образца $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$ в полях 20 и 100 Э в режимах FC и ZFC.

пичны для немагнитных сверхпроводников. Таким образом, небольшие добавки Dy к YRh_4B_4 еще не позволяют сформировать хорошо выраженную магнитную подсистему, но значительно понижают T_c соединения из-за взаимодействия локализованных магнитных ионов и электронов проводимости.

На рис. 4 приведены результаты исследований зависимости $M(T)$ образца $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$ в режимах FC и ZFC (в полях 20 и 100 Э). Сравнительный анализ зависимостей $M(T)$ соединений YRh_4B_4 и $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$ в режимах FC и ZFC (при 20 и 100 Э) указывает на их существенное различие (рис. 1 и 4): в случае YRh_4B_4 магнитный момент всегда имеет диамагнитный отклик (при FC более слабый), тогда как у образца $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$ такой отклик наблюдался только в режиме ZFC. Как отмечалось выше, небольшие добавки Dy к YRh_4B_4 не позволяют сформироваться собственной магнитной подсистеме соединения. С другой стороны, ионы диспрозия в структуре $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4B_4$ образуют систему локализованных магнитных ионов, которые существенно влияют на характер $M(T)$ в режимах FC и ZFC и приводят к возникновению парамагнетизма в режиме FC ниже температуры сверхпроводящего перехода.

В работе [22] сообщалось о парамагнитном эффекте Мейснера у магнитного сверхпроводника $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в полях ~ 20 Э. В настоящей работе были продолжены

исследования этого соединения и выполнены измерения магнитного момента $M(T)$ в режимах FC и ZFC в более высоких магнитных полях (в полях 100 и 1000 Э) (рис. 5). Помимо «естественного» сдвига начала сверхпроводящего перехода $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в область более низких температур, связанного с увеличением внешнего магнитного поля, можно отметить еще ряд важных моментов: возрастание величины $M(T)$ образца при повышении поля от 100 до 1000 Э; даже в режиме ZFC в приложенном внешнем магнитном поле ~ 1000 Э образец не проявлял диамагнетизма, хотя находился в сверхпроводящем состоянии. Сверхпроводящее состояние образца при таких условиях следует из анализа $B_{c2}(T)$ $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ при $T < 4$ К и $B < 0.2$ Тл [22].

Другой объект, у которого был исследован и проанализирован парамагнитный эффект Мейснера, — это магнитный сверхпроводник $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (кристаллическая структура типа $LuRu_4B_4$) с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 6$ К, температурой магнитного перехода (парамагнетик \rightarrow ферримагнетик) $T_m \sim 20.4$ – 22.5 К и величиной первого критического поля ~ 70 – 80 Э.

Результаты измерений $M(T)$ $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$, выполненные в полях от 1 до 1000 Э, представлены на рис. 6. Видно, что в поле 20 Э образец $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ показывает парамагнитный эффект Мейснера, аналогичный тому, что наблюдался у соединения $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. Расхождение кривых $M(T)$ образца $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в режимах FC и ZFC (рис. 6) начинается при температурах ниже T_m , причем во всех случаях кривые FC идут выше ZFC, а величина магнитного момента повышается по мере увеличения поля от 20 до 1000 Э. Второй этап резкого расхождения кривых FC и ZFC начинается при температурах ниже T_c , когда ZFC резко идет вниз, а FC остается практически постоянной в полях до 100 Э либо идет вверх в случае более высоких магнитных полей (~ 1000 Э). Важно, что $M(T)$ $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в режиме ZFC при температурах ниже T_c всегда показывает отрицательные значения (в отличие от образца $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (рис. 5)), тогда как в режиме FC магнитный момент положителен.

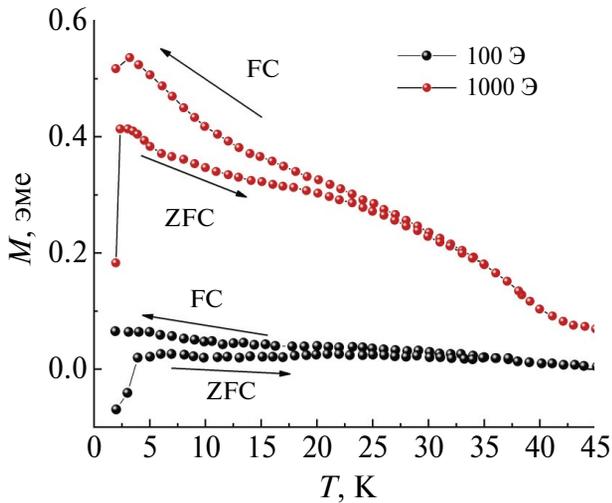


Рис. 5. Зависимости $M(T)$ для образца $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ в полях 100 и 1000 Э в режимах FC и ZFC.

Из сопоставления данных, представленных на рис. 5 и 6, а также результатов [22] следует, что поведение магнитного момента соединения $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ в основном аналогично тому, что наблюдалось у $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Важно отметить, что расхождение кривых FC и ZFC в случае сверхпроводников $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ начинается с перехода их собственной магнитной подсистемы из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Хорошо известно, что подобным образом ведут себя кривые $M(T)$ обычных магнетиков [25, 26]. Второе резкое расхождение FC и ZFC у $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ происходит при температуре ниже T_c .

Из анализа работ [1–5] (обсуждались выше) следует, что парамагнитный эффект Мейснера существенно зависит от размерного и структурного факторов сверхпроводящих образцов. Теперь к таким факторам можно отнести магнитную подсистему сверхпроводника, а также небольшие добавки локализованных магнитных ионов, которые еще не формируют магнитную подсистему соединения, но обуславливают парамагнитный эффект Мейснера.

Если у обычных сверхпроводников расхождение кривых $M(T)$ в режимах FC и ZFC как правило наблюдается выше T_c , то в случае магнитных сверхпроводников это происходит в два этапа: первый связан с пе-

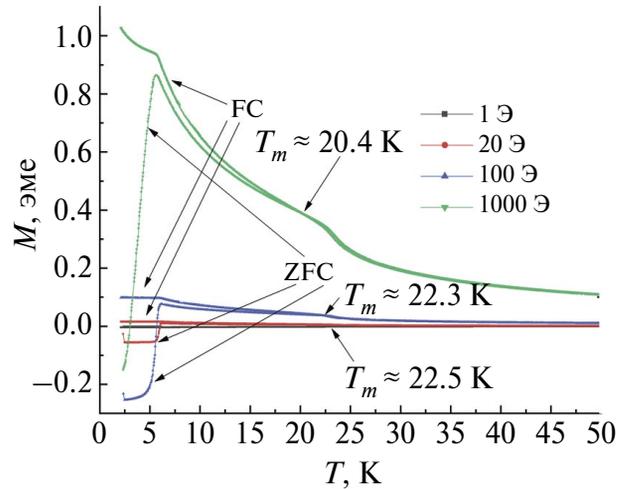


Рис. 6. Зависимости $M(T)$ в полях 1, 20, 100, 1000 Э для образца $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ в режимах FC и ZFC.

реходом их собственной магнитной подсистемы из парамагнитного в ферромагнитное состояние; второе наблюдается при температуре ниже сверхпроводящего перехода в виде резкого расхождения кривых FC и ZFC. Важно, что при наличии магнитной подсистемы переход в сверхпроводящее состояние в режимах FC и ZFC происходит из двух неэквивалентных состояний ее магнитного момента ($M_{FC} \neq M_{ZFC}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован ряд сверхпроводящих боридов родия со структурой типа LuRu_4B_4 : «классический» сверхпроводник (YRh_4B_4), твердый раствор замещения с магнитным ионом ($\text{Y}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$), магнитные сверхпроводники ($\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$). Исследованы полевые $M(H)$ и температурные $M(T)$ зависимости магнитного момента этих соединений.

Показано, что в случае «классического» сверхпроводника YRh_4B_4 магнитный момент $M(T)$ после сверхпроводящего перехода имеет отрицательную величину как в режиме FC, так и в режиме ZFC, при этом модуль разности $|M_{ZFC} - M_{FC}|$ увеличивается по мере возрастания внешнего магнитного поля. Поведение магнитного момента YRh_4B_4 подобно другим немагнитным сверхпроводникам.

Установлено, что твердый раствор замещения $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4V_4$ не имеет магнитной подсистемы. Однако диспрозий в структуре $Y_{0.8}Dy_{0.2}Rh_4V_4$ образует систему локализованных магнитных ионов, которые существенно влияют на характер $M(T)$ и приводят к парамагнетизму в режиме FC ниже температуры сверхпроводящего перехода.

Установлено, что ход кривых $M(T)$ в режимах FC и ZFC в случае магнитных сверхпроводников $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}V_4$ и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}V_4$ практически одинаков. Расхождение кривых FC и ZFC начинается с перехода магнитной подсистемы соединений из парамагнитного в ферромагнитное состояние; второе резкое расхождение кривых происходит при температуре ниже T_c .

Показано, что парамагнитный эффект Мейснера может возникнуть как под влиянием собственной магнитной подсистемы сверхпроводника, так и посредством небольших добавок магнитных ионов к исходному «классическому» сверхпроводящему соединению.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-01176-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. 397 с.
2. Svedlindh K. Niskanen, Norling P., Nordblad P., Lundgren L., Lonnberg B., Lundstrom T. Anti-Meissner Effect in the BiSrCaCuO-System // Physica C: Supercond. 1989. V. 162–164. Part 2. P. 1365–1366.
3. Pust L., Wenger L.E. Detailed Investigation of the Superconducting Transition of Niobium Disks Exhibiting the Paramagnetic Meissner Effect // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 2. P. 14191–14194.
4. Geim A.K., Dubonos S.V., Lok J.G.S., Henini M., Maan J.C. Paramagnetic Meissner Effect in Small Superconductors // Nature. 1998. V. 396. P. 144–146.
5. Li. Paramagnetic Meissner Effect and Related Dynamical Phenomena // Phys. Rep. 2003. V. 376. P. 133–223. doi:10.1016/S0370-1573(02)00635-X
6. Буздин А.И., Булаевский Л.Н., Кулич М.Л., Паниюков С.В. Магнитные сверхпроводники // УФН. 1984. Т. 144. Вып. 4. С. 597–641.
7. Chevrel R., Sargent M., Prigent J. Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène // Solid State Chem. 1971. V. 3. № 4. P. 515–519.
8. Matthias B. T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E. High-Temperature Superconductors, the First Ternary System // Science. 1972. V. 175. № 4029. P. 1465–1466.
9. Maple M.B., Fischer O. Superconductivity in Ternary Compounds II. Superconductivity and Magnetism. N.Y.: Springer, 1982. P. 308.
10. Liu Y. B., Liu Y., Cao G. H. Iron-Based Magnetic Superconductors $AEuFe_4As_4$ (A = Rb, Cs): Natural Superconductor–Ferromagnet Hybrids // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V.3 4. № 9. P. 093001.
11. Usman M., Zhou X., Malliakas C.D., Welp U. et al. Probing Phosphorus Solubility and Its Effect on Critical Temperature (T_c) in the Helical Superconducting Magnet $RbEuFe_4As_{4-x}P_x$ // Chem. Mater. 2023. V. 35. № 20. P. 8494–8501. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01310>
12. Prando G., Torsello D., Sanna S., Graf M. J. et al. Complex Vortex-Antivortex Dynamics in the Magnetic Superconductor $EuFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$ // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. № 22. P. 224504. <https://doi.org/10.1103>
13. Wolowiec C. T., White B. D., Maple M. B. Conventional Magnetic Superconductors // Phys. C: Supercond. Appl. 2015. V. 514. P. 113–129.
14. Mazumdar C., Gupta L. C. Discovery of Superconducting Quaternary Y–Ni–B–C System, $T_c \sim 12$ K, and a Brief Review of Superconducting and Magnetic Properties of RNi_2B_2C // Supercond. Sci. Technol. 2022. V. 35.

- № 9. P. 094001. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac7dcc>
15. *Gundogdu S., Clancy J.P., Xu G., Zhao Y. et al.* Magnetic Order and Competition with Superconductivity in (Ho-Er)Ni₂B₂C // *Mater. Res. Express*. 2020. V.7. № 11. P.116002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc9>
16. *Jatmika J., Maruyama H., Rahman M. S., Sakai A., Nakatsuji S., Iyo A., Ebihara T.* Superconducting Properties of the Ternary Boride YRh₄B₄ // *Supercond. Sci. Technol.* 2020. V. 33. № 12. P. 125006. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/abbb18>
17. *Kurata K., Muranaka T.* Superconducting Properties of Pt-Type and Bct-Type YRh₄B₄ // *Supercond. Sci. Technol.* 2023. V. 36. № 8. P. 085005. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/acd7ac>
18. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Особенности фазовых переходов магнитного сверхпроводника Dy_{0.8}Y_{0.2}Rh₄B₄ // *Металлы*. 2010. № 3. С. 79–83.
19. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Власенко В. А. Хлыбов Е.П., Гаврилкин С. Ю.* Особенности магнитных свойств и критических токов сверхпроводящих боридов родия YRh₄B₄ и HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B₄ // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 7. С. 720-726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070022>
20. *Jung S.-G., Kang J.-H., Park E. et al.* Enhanced Critical Current Density in the Pressure-Induced Magnetic State of the High-Temperature Superconductor FeSe // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 16385. doi:10.1038/srep1638
21. *Никитенко Ю. В., Жакетов В. Д.* Магнетизм ферромагнитно-сверхпроводящих неоднородных слоистых структур // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2022. Т. 53. Вып. 6. С.1339–1400.
22. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Парамагнитный эффект Мейснера у магнитного сверхпроводника DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B₄ // *Перспективные материалы*. 2020. № 4. С. 5-10. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-4-5-10>.
23. *Девярых Г.Г., Бурханов Г.С.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 223 с.
24. *Johnston D.C.* Superconductivity in a New Ternary Structure Class of Boride Compounds // *Solid State Commun.* 1977. V. 24. № 10. P. 699-702.
25. *Труханов С.В.* Особенности магнитного фазового расслоения в анион-дефицитном манганите La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} // *ФТТ*. 2011. Т. 53. Вып. 9. С. 1748-1753.
26. *Балаев Д.А., Красиков А.А., Балаев А.Д., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Исаков Р.С.* Особенности релаксации остаточной намагниченности антиферромагнитных наночастиц на примере ферригидрита // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 7. С. 1043-1049. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.07.49469.038>

УДК 546.05: 54.057

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ КОМНАТНОЙ

© 2024 г. Е. Ю. Стовпяга^{1, *}, Д. А. Кириленко¹, М. А. Яговкина¹, Д. А. Курдюков¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Россия, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

*e-mail: kattrof@gvg.ioffe.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

Разработана методика управления параметрами внутренней структуры (удельная поверхность, объем, размер пор) сферических частиц аморфного кремнезема за счет варьирования температуры синтеза. Частицы получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной смеси с добавлением цетилтриметиламмоний бромида при температурах от –20 до 50°C. Исследованы морфология и адсорбционно-структурные свойства синтезированных материалов, показано влияние температуры реакционной смеси на механизм формирования частиц. Синтезированные частицы диаметром 500 – 1100 нм имеют поры размером от 3 до 50 нм, объемом до 0.8 см³/г и удельной поверхностью до 1000 м²/г. При температурах ниже комнатной формируются частицы типа ядро/оболочка.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний бромид, тетраэтоксисилан, кремнезем, наноканалы, сферические частицы, удельная поверхность

DOI: 10.31857/S0002337X24020067, **EDN:** LIFEZY

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе аморфного кремнезема (α -SiO₂) составляют основу многих адсорбентов, носителей катализаторов и лекарственных средств [1–3], что обусловлено такими уникальными характеристиками кремнезема, как высокая адсорбционная емкость, химическая инертность, термостойкость и низкая токсичность [4].

Классические методы получения мезопористых материалов типа МСМ-41 базируются на гидролизе органосиланов в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) [5]. Длина углеводородной цепи КПАВ определяет конечный диаметр пор в синтезируемом кремнеземе. Наиболее часто используемым КПАВ является цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) ввиду своей коммерческой доступности [5]. Пористая структура сферических частиц кремнезема типа МСМ-41 представляет собой гексагональную упаковку цилиндрических наноканалов диаметром от 2 до 5 нм

[6]. Различные способы модификации состава реакционной смеси и условия синтеза позволяют получить частицы кремнезема с управляемыми свойствами поверхности, формой, размером как самих частиц, так и пор [7]. В ряде работ исследовано влияние повышения температуры реакционной смеси от комнатной до 80°C на структуру и размер получаемых частиц [8–10]. Также были исследованы особенности роста штоберовских («непористых») частиц кремнезема [11–13] при понижении температуры реакционной смеси. Показано [11], что изменение температуры с 32.5 до 1.5°C приводит к увеличению конечного диаметра частиц с 150 до 400 нм, что обусловлено разным количеством центров зародышеобразования (при 32.5°C их в ~20 раз больше, чем при 1.5°C). В то же время, влияние понижения температуры смеси ниже комнатной на механизм роста пористых частиц кремнезема не изучено.

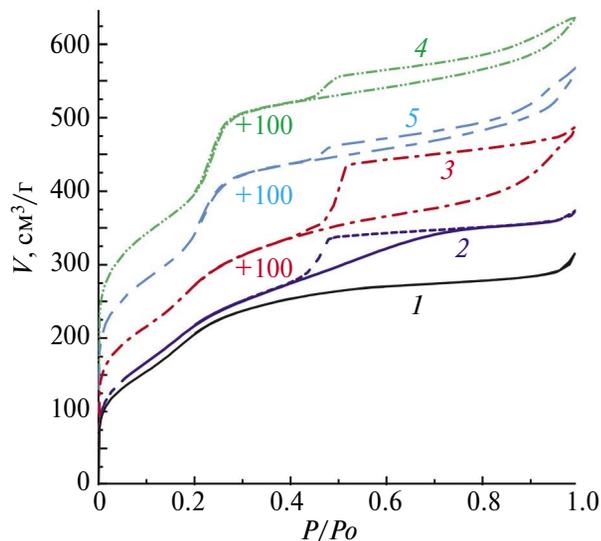


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К для частиц кремнезема, синтезированных при температуре реакционной смеси 50 (1), 30 (2), 10 (3), 0 (4), -20°C (5).

Модификация внутренней пористой структуры частиц кремнезема существенно расширяет их функциональные возможности. Так, частицы с комбинированной микро-мезопористой или мезо-макропористой структурой имеют повышенные удельную поверхность, объем пор и как следствие увеличенную адсорбционную способность [14,15]. Частицы с более крупными мезопорами (десятки нанометров) перспективны для применения в медицине в качестве наноконтейнеров [16].

В настоящей работе предложен подход, позволяющий формировать в реакционной смеси кластеры плотноупакованных цилиндрических мицелл ЦТАБ, покрытых слоем гидратированного SiO_2 , варьировать размер кластеров и осуществлять их коагуляцию в сферические агрегаты. Управление размером кластеров достигалось за счет изменения температуры реакционной смеси в диапазоне от -20 до 50°C . Установлено, что с понижением температуры размер кластеров увеличивается от ~ 10 до ~ 100 нм и формируются частицы со структурой типа ядро/оболочка. Варьирование температуры реакционной смеси позволило получить частицы, содержащие поры от 3 до 50 нм. Исследованы морфологические и адсорбционно-структурные свойства полученных материалов.

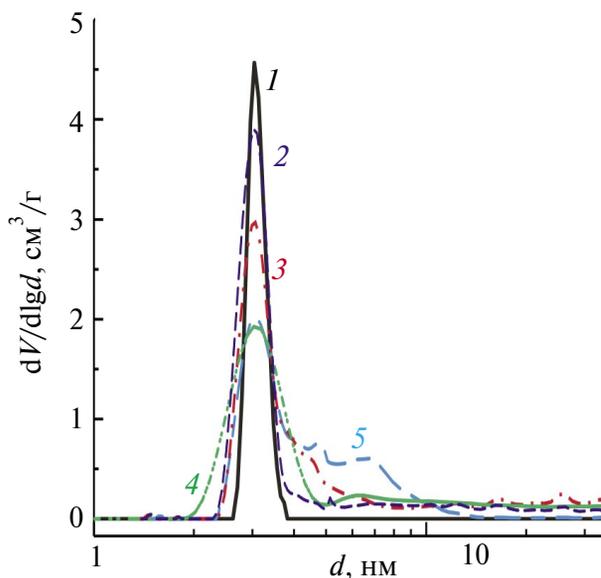


Рис. 2. Распределение пор по размерам для синтезированных частиц кремнезема, 1–5 – см. подпись к рис.1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие вещества и реагенты: ЦТАБ, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, 99+% (Acros); аммиак водный NH_3 , 24 мас.%, $\geq 99.99\%$; этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95 мас.%; деионизованная вода H_2O , 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99+% (Acros).

Мезопористые сферические частицы кремнезема синтезированы путем щелочного гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде в присутствии ЦТАБ. Мольное соотношение реагентов ТЭОС : NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: ЦТАБ составило 1 : 19 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, объем раствора 0.5 л. Реакционная смесь (без ТЭОС) при перемешивании (200 об./мин) охлаждалась или нагревалась до заданной температуры в криостате LOIP FT-205-25, затем в смесь вливали ТЭОС, термостатированный при той же температуре. Температура смеси поддерживалась на протяжении всего синтеза; использованы следующие температуры: -20 , 0, 10, 30 и 50°C , время синтеза частиц составило 24 ч. Для удаления органических веществ полученные частицы отжигались на воздухе при температуре 550°C в течение 5 ч.

Исследования методом азотной адсорбционной порометрии выполнены с по-

Таблица 1. Параметры синтезированных частиц кремнезема

$t, ^\circ\text{C}$	Время до начала реакции*, мин	D , нм (ПЭМ)	D , нм (ДСР)	$V_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}} (d>3 \text{ (ТФП)})$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
50	1	500 ± 15	530 ± 15	0.49	0.12 (25%)	760
30	3	1050 ± 30	1070 ± 35	0.58	0.19 (33%)	808
10	7	1080 ± 20	1100 ± 40	0.68	0.27 (40%)	818
0	15	750 ± 55	790 ± 85	0.81	0.2 (25%)	982
-20	50	660 ± 50	700 ± 80	0.76	0.23 (30%)	923

* Время начала реакции определялось по возникновению эффекта Тиндаля в реакционной смеси.

мощью порозиметра Micromeritics 3FLEX при температуре 77 К. Значения удельной поверхности рассчитывались методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$) в области относительных давлений $0.05 < p/p_0 < 0.3$. Распределение пор по размерам рассчитывалось с применением теории функционала плотности (ТФП) для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор, удельный объем пор ($V_{\text{уд}}$) рассчитывался при $p/p_0 = 0.994$. Исследования внутренней структуры частиц проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.19 нм), оборудованном рентгеновским энергодисперсионным (EDX) спектрометром Bruker XFlash 6 T-30. Гидродинамический диаметр полученных частиц регистрировали методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS при температуре 25°C. Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых углов ($2\theta = 1^\circ\text{--}8^\circ$) проводились на установке D2 Phaser, Bruker (CuK_α -излучение). Порошки частиц помещали в бесфоновую кремниевую кювету диаметром 20 и глубиной 0.1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для синтезированных частиц. Все изотермы имеют точку перегиба при $p/p_0 \approx 0.3$ (тип IV [17]), обусловленную капиллярной конденсацией азота в мезопорах размером 3 нм. Наличие гистерезиса в области $0.4 < p/p_0 < 0.99$ (рис.1, кривые 2–5) связано с капиллярной конденсацией азота в мезопорах размером от 4 до 50 нм («круп-

ных» мезопорах). В распределении пор по размерам для всех частиц (рис.2 кривые 1–5) наблюдается выраженный пик с максимумом при 3.1 нм, характерный для материалов типа МСМ-41 [5], синтезируемых с использованием цилиндрических мицелл ЦТАБ в качестве порообразующего вещества. Для частиц, полученных при 50°C (рис.2, кривая 1), ширина данного пика на полувысоте является наименьшей и составляет 0.8 нм. По мере снижения температуры синтеза среднеквадратичное отклонение размеров пор растет, что обусловлено вкладом пор свыше 3 нм в их распределение по размерам, при этом общий объем пор также увеличивается (табл. 1). Частицы, синтезированные при 0°C, имеют наибольший объем пор (0.81 $\text{см}^3/\text{г}$). Значения удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, полного объема пор $V_{\text{уд}}$ и объема пор размером свыше 3 нм сведены в табл. 1.

Результаты исследования частиц методом порошковой рентгеновской дифракции в области малых углов представлены на рис. 3. Для всех образцов на дифракционных кривых имеется интенсивный пик брэгговского отражения ($2\theta \approx 2.4^\circ$), идентичный пику, получаемому для материалов типа МСМ-41 [6]. Положение данного рефлекса для всех дифракционных кривых одинаково и соответствует межплоскостному расстоянию $d_{100} \approx 3.8$ нм в системе плотноупакованных наноканалов с внешним диаметром 4.3 нм [10]. Ширины данных дифракционных пиков уменьшаются по мере уменьшения температуры синтеза, что свидетельствует об увеличении размера области когерентного рассеяния (ОКР). Кроме того, на дифракционных кривых частиц, синтезированных при температурах от -20 до 30°C, при больших углах 2θ присутствует широкая полоса,

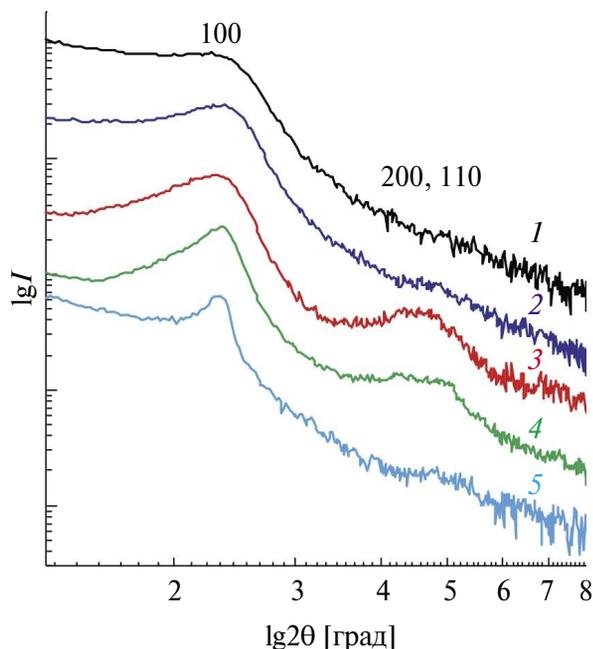


Рис. 3. Дифракционные кривые для синтезированных частиц кремнезема, 1–5 – см. подпись к рис.1 (обозначены индексы Миллера наблюдаемых дифракционных рефлексов; для удобства кривые сдвинуты вдоль оси ординат).

которая, предположительно, соответствует отражению от плоскостей (110) и (200) [6,10], что также обусловлено ростом ОКР.

Распределение синтезированных частиц по размерам, измеренное методом ДСР, представлено на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры реакционной смеси от 10 до 50°C средний диаметр частиц уменьшается с 1100 до 530 нм, что соответствует данным [10, 18]. При понижении температуры реакционной смеси от 10 до –20°C наблюдается также уменьшение гидродинамического диаметра частиц до ~700 нм и увеличение среднеквадратичного отклонения размеров частиц.

Полученные значения гидродинамических диаметров частиц (рис.4) согласуются с данными ПЭМ. На микрофотографиях (рис. 5, 6) видно, что внутренняя структура частиц, синтезированных при разных температурах, различна. Так, при $t = 50^\circ\text{C}$ получены частицы, имеющие одинаковую структуру вблизи поверхности и в объеме частицы, с порами размером, не превышающим 3 нм (рис. 5а–5в). Частицы, синтезированные при температурах 10 и

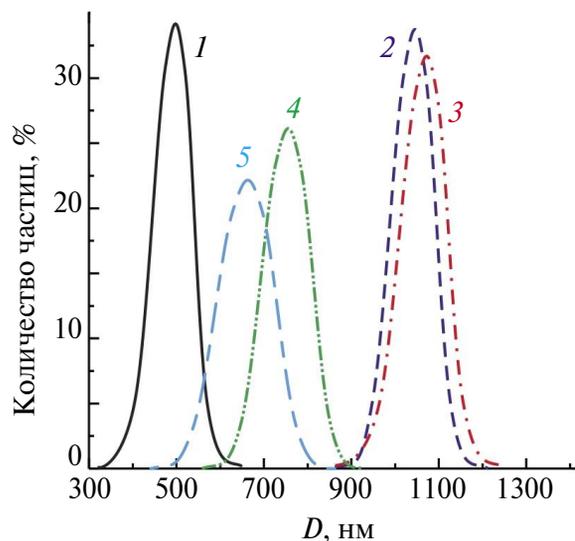


Рис. 4. Распределение гидродинамических диаметров частиц кремнезема, измеренное методом ДСР, 1–5 – см. подпись к рис.1.

30°C, представляют собой «рыхлое» ядро, содержащее крупные мезопоры (размером 4–40 нм) и более плотную оболочку с порами размером 3 нм (рис.5г–5и). Частицы, полученные при температурах 0 и –20°C, имеют более «плотное ядро» и оболочку с, по-видимому, меньшей кажущейся плотностью (меньшим поглощением электронов), в которой есть как поры размером 3 нм, так и до 50 нм (рис. 6). Отметим, что структура частиц, полученных из данной реакционной смеси при 50°C, коррелирует с результатами, опубликованными ранее [10, 18]. Таким образом, наблюдаемые морфологические особенности обусловлены в первую очередь температурой синтеза частиц.

Рассмотрим различные механизмы образования частиц при i) 50°C, ii) при 10 и 30°C, iii) при 0 и –20°C. Сферические частицы кремнезема (как мезопористые [10,18], так и «непористые»-штоберовские [19–21]) формируются по агрегативному механизму. Сначала в реакционной смеси посредством гидролиза ТЭОС и последующей поликонденсации его продуктов возникают первичные наночастицы SiO₂ [20] или SiO₂/ЦТАБ [10] соответственно. Затем происходит коагуляция первичных наночастиц в сферические агрегаты. Температура реакционной смеси влияет на: 1) скорости ги-

дролита ТЭОС и поликонденсации продуктов [21,22], 2) процесс мицеллообразования ЦТАБ [23,24], 3) агрегативную устойчивость первичных наночастиц и их агрегатов [25].

Скорости реакций гидролиза и поликонденсации экспоненциально уменьшаются с понижением температуры [21,22]. Процессы мицеллообразования определяются соотношением концентрации ЦТАБ ($C_{\text{ЦТАБ}}$) в реакционной смеси и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ЦТАБ. В смеси в термодинамическом равновесии находятся цилиндрические мицеллы, сферические мицеллы, премицеллярные ассоциаты, а также индивидуальные молекулы ЦТАБ [26]. Чем больше отношение $C_{\text{ЦТАБ}}/\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$, тем больше размер цилиндрических мицелл в смеси. В настоящей работе реакционная смесь была аналогична описанной в работе [10], $C_{\text{ЦТАБ}}$ в реакционной смеси в 10 раз превышала $\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$ при 25°C. По данным [23,24], в диапазоне температур от 20 до 40°C, при увеличении температуры на 20°C, значение ККМ увеличивается в ~1.5 раза [23,24]. Аппроксимируя эти данные линейной зависимостью и экстраполируя в область более низких температур (вплоть до -20 С), получим, что при $t = -20^\circ\text{C}$ $\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$ будет от 4 [24] до 9 [23] раз меньше, чем при 50°C. Наконец, агрегативная устойчивость дисперсных систем увеличивается с понижением температуры и возрастанием вязкости дисперсионной среды [25].

В реакционной смеси, нагретой до 50°C, $C_{\text{ЦТАБ}}$ в ~7 раз больше ККМ, поэтому в ней преимущественно присутствуют цилиндрические мицеллы ЦТАБ. В результате гидролиза ТЭОС формируемые в реакционной смеси мицеллы ЦТАБ покрываются слоем гидратированного SiO_2 , затем покрытые кремнеземом мицеллы собираются в кластеры ($\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$) [10,18]. Коагуляция кластеров протекает достаточно быстро, частицы возникают в смеси спустя 1 мин после добавления ТЭОС (табл. 1). На рис. 5а–5в приведены увеличенные фрагменты мезопористых частиц кремнезема, на которых видна шероховатость поверхности частицы ~10 нм, данное значение, по-видимому, соответствует размеру кластера плотноупако-

ванных наноканалов SiO_2 . Один из кластеров, состоящий из семи наноканалов SiO_2 , выделен на рис. 5е белым шестиугольником. По данным ПЭМ, размер пор составляет ~3 нм (рис. 5а–5в). По данным адсорбционной порометрии, частицы содержат только цилиндрические мезопоры размером 3 нм (рис. 1, кривая 1; рис. 2, кривая 1). Это также свидетельствует о том, что размер кластера мал (поры между кластерами в 10 нм, вероятно, тоже имеют размер ~3 нм). Наличие только одного рефлекса 100 на дифракционной кривой частиц, синтезированных при 50°C (рис.3, кривая 1), также подтверждает, что размер кластеров мал.

При температурах реакционной смеси 30 и 10°C $C_{\text{ЦТАБ}}$ больше ККМ примерно в 10 и 15 раз соответственно, поэтому в смеси формируются кластеры ($\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$) [10,18], возможно, несколько большего размера, чем при 50°C. На дифракционных кривых данных частиц (рис. 3, кривые 2, 3) имеется полоса, соответствующая отражению от плоскостей (110) и отражению второго порядка от семейства плоскостей (100) [6,10], что свидетельствует об увеличенном размере кластеров по сравнению с частицами, синтезированными при 50°C. Процесс формирования частиц идет медленнее, чем при $t = 50^\circ\text{C}$, частицы появляются в смеси, находящейся при 30 и 10°C, спустя 3 и 7 мин после добавления ТЭОС соответственно (табл. 1). При более низкой температуре вследствие большей агрегативной устойчивости системы не каждое соударение кластеров приводит к их коагуляции, т.к. не у всех кластеров (броуновских частиц) хватает кинетической энергии для преодоления потенциального барьера, обусловленного электростатическим отталкиванием их двойных электрических слоев. В то же время вследствие большого количества кластеров в смеси (при объеме кластера мицелл ЦТАБ 1000 нм³ в 1 л смеси из 1 г ЦТАБ образуется ~10¹⁸ кластеров) можно допустить одновременное столкновение нескольких кластеров, часть из которых скоагулирует, а часть – нет. Это приводит к тому, что кластеры при температурах синтеза 10 и 30°C собираются в более «рыхлые» сферические агрегаты, чем при 50°C.

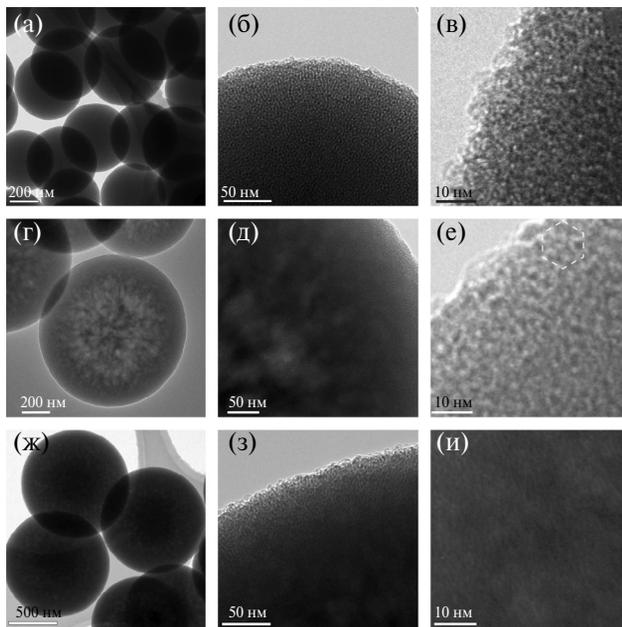


Рис. 5. ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных при 50 (а–в), 30 (г–е), 10°C (ж–и) (белым шестиугольником обозначен кластер плотноупакованных наноканалов кремнезема).

Наличие оболочки у частиц, синтезированных при 30 и 10°C, можно объяснить следующим образом. После того как большинство кластеров скоагулирует, система становится еще более устойчивой, вследствие уменьшения концентрации дисперсной фазы [25]. Поэтому в смеси прекращается коагуляция кластеров друг с другом. Согласно расчетам, приведенным в работе [27], коэффициент коагуляции маленькой частицы с большой в разы выше, чем с частицей сопоставимого размера. Вследствие этого оставшиеся в смеси кластеры и ассоциаты $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$ коагулируют только с поверхностью агрегатов микронного размера. Аналогичным образом формируется более плотный приповерхностный слой у штоберовских сферических частиц кремнезема [20]. В результате получаются сферические частицы кремнезема типа ядро/оболочка, в которых в центральной части имеются крупные мезопоры размером до ~ 40 нм, которые видны на ПЭМ-изображениях в виде областей светлого контраста (рис. 5г–5и). При этом ближе к поверхности частиц имеется более плотная оболочка, содержащая поры размером в единицы нанометров (рис. 5г–5и). Наличие крупных мезопор в ядре частиц

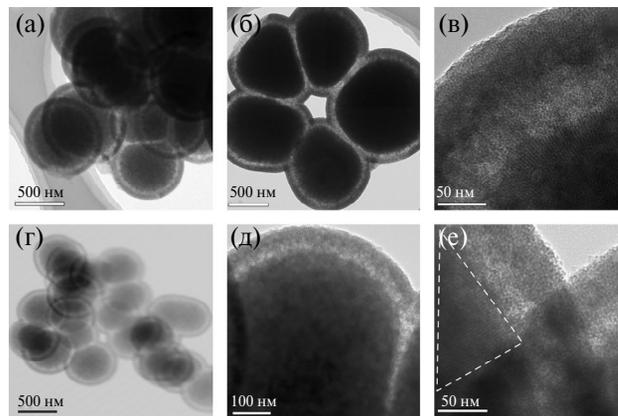


Рис. 6. ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных при 0 (а–в), -20°C (г–е) (белым треугольником обозначен кластер плотноупакованных наноканалов кремнезема).

и их отсутствие в оболочке подтверждается результатами адсорбционной порометрии. Так, на изотерме адсорбции частиц, синтезированных при 10°C (рис. 1, кривая 3), наблюдается резкий подъем в области относительных давлений $p/p_0 > 0.8-0.95$, обусловленный капиллярной конденсацией азота в крупных мезопорах внутри ядра ($d \sim 10-40$ нм, расчет по уравнению Кельвина при $0.8 < p/p_0 < 0.95$), размер которых коррелирует с данными ПЭМ. При этом между изотермой адсорбции и изотермой десорбции имеется широкий гистерезис вплоть до $p/p_0 \sim 0.4$. Вероятно, это вызвано тем, что при в диапазоне $0.4 < p/p_0 < 1.0$ мезопоры размером ~ 3 нм в оболочке полностью заполнены азотом, что затрудняет его десорбцию из крупных пор ядра частиц при понижении давления.

При температуре -20°C концентрация ЦТАБ в реакционной смеси в ~ 50 раз превышает ККМ. Равновесие между молекулами, ассоциатами и мицеллами смещено в сторону образования более длинных цилиндрических мицелл ЦТАБ по сравнению с положительными температурами. Кроме того, при -20°C замедляется броуновское движение, что дополнительно способствует образованию длинных мицелл и их плотноупакованных кластеров большего размера.

Время, через которое в смеси при $t = -20^\circ\text{C}$ появляются частицы, на два порядка больше времени их возникновения при 50°C (табл. 1). По-видимому, процесс роста частиц лимитирован скоростью ги-

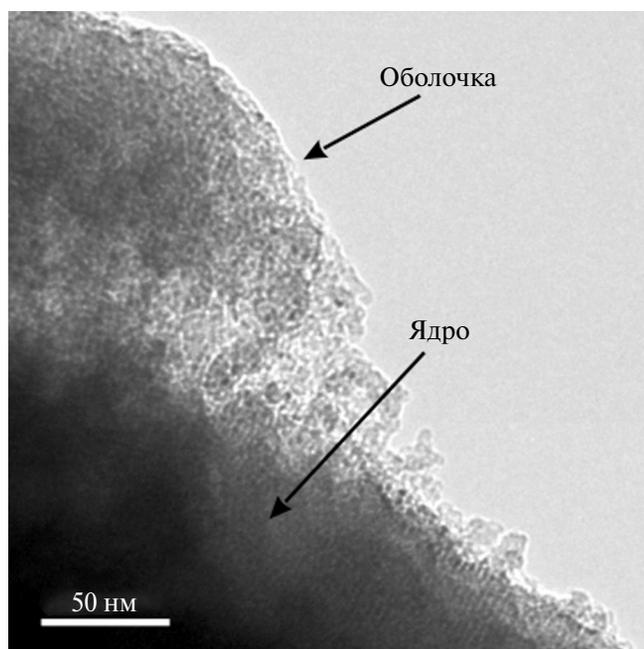


Рис. 7. Увеличенное ПЭМ-изображение частицы (температура синтеза – 0°C).

дроза ТЭОС, экспоненциально зависящей от температуры. Длинные мицеллы ЦТАБ и кластеры плотноупакованных мицелл ЦТАБ достаточно медленно (в течение часа) покрываются продуктами гидролиза ТЭОС. Находясь при столь низкой температуре, реакционная смесь становится более агрегативно устойчива, и коагуляция кластеров происходит значительно медленнее по сравнению с вышеописанными синтезами. В результате формируются частицы, состоящие из кластеров SiO_2 /ЦТАБ размером до 100 нм. Типичный крупный кластер плотноупакованных наноканалов SiO_2 выделен белым треугольником (рис. 6е). На ПЭМ-изображениях видно, что некоторые частицы имеют несферическую форму (рис. 6), вероятно, их ядро состоит из нескольких крупных несферических кластеров. Покрытие образовавшихся частиц оболочкой, по-видимому, осуществляется так же, как в случае температур синтеза 10 и 30°C. Частицы, синтезированные при 0°C, вероятно, имеют схожий механизм формирования с частицами, полученными при $t = -20^\circ\text{C}$, поскольку их морфология идентична (рис. 6). На дифрактограммах (рис. 3, кривые 4, 5) частиц, синтезированных при 0 и -20°C , наблюдается дальнейшее сужение пика 100 по сравнению с дифрактограммами частиц,

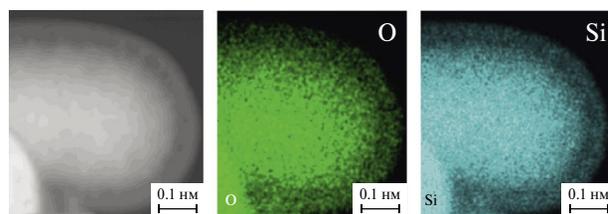


Рис. 8. EDX-поэлементные карты O и Si для частиц, синтезированных при -20°C .

синтезированных при более высоких температурах. Это свидетельствует о наибольшем размере кластеров (размере ОКР) в данных частицах, что коррелирует с данными ПЭМ (рис. 6). Вторая полоса в области $4^\circ < 2\theta < 6^\circ$ также наблюдается на дифракционных кривых, но ее интенсивность ниже для частиц, синтезированных при -20°C , что, вероятно, обусловлено дефектностью крупных кластеров в них. Так, на ПЭМ изображениях частиц видно (рис. 6г–6е), что наноканалы преимущественно ориентированы от центра частицы к ее внешней поверхности.

На увеличенном фрагменте ПЭМ-изображения частиц, синтезированных при 0°C (рис. 7), видно, что ядро состоит из крупных кластеров с регулярно расположенными каналами, в оболочке размер структурных элементов значительно меньше (единицы нанометров). Видно, что между ядром и оболочкой имеются светлые области, вероятно, обусловленные наличием пор. На EDX-картах распределения Si, O в частицах, полученных при -20°C (рис. 8), также видно, что между оболочкой и ядром имеются более темные области размером в десятки нанометров. По-видимому, в данных областях находятся крупные мезопоры и вследствие этого содержание Si и O в них меньше, чем в ядре и оболочке. Возможно, данные поры есть и внутри ядра, но они на ПЭМ-изображениях (рис. 5, 6) не видны, поскольку упорядоченные наноканалы внутри ядра обладают большим контрастом и светлые области (поры) на фоне таких наноканалов видны хуже, чем в неупорядоченном ядре частиц, полученных при 10°C.

Толщина оболочки частиц, синтезированных при 0 и -20°C , составляет ~ 100 нм. Некоторое отличие морфологии оболочек частиц, полученных в интервалах 10–30°C и от 0 до -20°C (рис. 5, 6), вероятно, обусловлено

различным размером, формой и количеством структурных элементов, формирующих оболочку. Чем ниже температура синтеза, тем, по-видимому, больше в оболочке кластеров и меньше премицеллярных ассоциатов вследствие большего отношения $S_{\text{ЦТАБ}}/\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}}$. Наличие крупных мезопор в ядре частиц подтверждается результатами порометрии. На изотермах адсорбции частиц, синтезированных при 0 и -20°C (рис. 1, кривые 4, 5) наблюдается подъем в области $p/p_0 > 0.9-0.96$, обусловленный капиллярной конденсацией азота в порах размером 20 – 50 нм, а между изотермами адсорбции и десорбции имеется гистерезис до $p/p_0 \sim 0.4$ (рис. 1). Следовательно, доступ в крупные мезопоры ядра осуществляется через поры оболочки, имеющие меньший размер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика контролируемой модификации пористой структуры кремнезема за счет изменения температуры синтеза частиц от -20°C до 50°C . При температуре 50°C получают сферические частицы, содержащие только поры размером 3 нм. В интервале температур от -20°C до 30°C образуются частицы со структурой ядро/оболочка. Мы полагаем, что формирование ядра происходит благодаря коагуляции кластеров $\text{SiO}_2/\text{ЦТАБ}$ размером от 10 до 100 нм в зависимости от температуры синтеза. Далее рост оболочки осуществляется за счет коагуляции сформированных микронных сферических агрегатов с оставшимися в смеси нанометровыми кластерами и ассоциатами продуктов гидролиза ТЭОС с молекулами ЦТАБ. В результате в ядре формируются мезопоры размером до 50 нм, при этом в оболочке размер пор составляет в основном ~ 3 нм. Удельная поверхность и объем пор синтезированных частиц достигают $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Полученная структура и адсорбционные характеристики частиц делают синтезированные материалы перспективными в качестве адсорбентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечиваю-

щей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания FFUG-2024-0017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coasne B., Galarneau A., Pellenq R.J.M., Renzoa F.Di. Adsorption, Intrusion and Freezing in Porous Silica: The View from the Nanoscale // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4141-4171. <https://doi.org/10.1039/C2CS35384A>
2. Castillo R.R., Vallet-Regí M. Functional Mesoporous Silica Nanocomposites: Biomedical Applications and Biosafety // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 929. <https://doi.org/10.3390/ijms20040929>
3. Matter F., Niederberger M. The Importance of the Macroscopic Geometry in Gas-phase Photocatalysis // Adv. Sci. 2022. P. 2105363. <https://doi.org/10.1002/advs.202105363>
4. Mehmood A., Ghafar H., Yaqoob S., Gohar U. F., Ahmad B. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review // J. Develop. Drugs. 2017. V. 6. P. 1000174. <https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000174>
5. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism // Nature. 1992. V. 359. P. 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
6. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W.C., Olson D.H., Sheppard E.W. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
7. Shinde P.S., Suryawanshi P.S., Patil K.K., Belekar V.M., Sankpal S.A., Delekar S.D., Jadhav S.A.

- A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. P. 75.
<https://doi.org/10.3390/jcs5030075>
8. *Sajjadi S.A., Izadbakhsh A., Niknam K.* Effect of Synthesis Conditions on Textural Properties of Silica MCM-41 // *J. Petrol. Technol.* 2016. V. 3. № 1. P. 59-82. <https://doi.org/10.22034/jogpt.2016.43249>
 9. *Borowka A., Skrzypiec K.* Effects of Temperature on the Structure of Mesoporous Silica Materials Templated with Cationic Surfactants in a Nonhydrothermal Short-term Synthesis Route // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 299. P. 122183. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122183>
 10. *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Y.A., Nashchekin A.V., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G.* Monodisperse Spherical Mesoporous Silica Particles: Fast Synthesis Procedure and Fabrication of Photonic-crystal Films // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. P. 155601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155601>
 11. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 5. С. 1072-1076.
 12. *Liang X., Lian L., Liu Y., Kong Q., Wang L.* Controlled Synthesis of Monodisperse Silica Particles // *Micro Nano Lett.* 2016. V. 11. P. 532–534.
<https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0189>
 13. *Zárate-Reyes J.-M., Flores-Romero E., Cheang-Wong J.-C.* Systematic Preparation of High-Quality Colloidal Silica Particles by Sol–Gel Synthesis Using Reagents at Low Temperature // *Int. J. Appl. Glass. Sci.* 2021. P. 1–9. <https://doi.org/10.1111/ijag.16108>
 14. *Dou B., Li J., Hu Q., Ma C., He C., Li P., Hu Q., Hao Z., Qiao S.* Hydrophobic Micro/Mesoporous Silica Spheres Assembled from Zeolite Precursors in Acidic Media for Aromatics Adsorption // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 133. P. 115–123.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.023>
 15. *Kim K.-D., Cho Y.K., Han S.W., Park E.J., Kim D.H., Jeong M.-G., Kim Y.D., Hong J.M.E., Lim D.C.* Porous Silica Particles as Oil Absorbents: Comparison of Meso-, Macro-, and Meso/Macro-Structures // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2015. V. 36. P. 1751–1757. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10330>
 16. *Carrozza D., Malavasi G., Ferrari E.* Very Large Pores Mesoporous Silica as New Candidate for Delivery of Big Therapeutics Molecules, Such as Pharmaceutical Peptides // *Materials.* 2023. V. 16. P. 4151.
<https://doi.org/10.3390/ma16114151>
 17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
 18. *Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г.* Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 4. С. 510-517.
 19. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. P. 62–69.
 20. *Карпов И.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М., Божко С.И., Емельченко Г.А.* О внутренней структуре сферических частиц опала // *ФТТ.* 2005. Т. 47. № 2. С. 334-338.
 21. *Bogush G.H., Zukoski C.F.* Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 142. № 1. P. 1-16.
 22. *Chen S.-L., Dong P., Yang G.-H., Yang J.-J.* Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles Through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 4487-4493.
 23. *Basnet N.* Cetrimonium Bromide: The Micellization Behaviors and Applications // *Damak Campus J.* 2020. V. 8. P. 47-55.
 24. *Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под. ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г. М. Л.: Химия, 1979. 376 с.*
 25. *Adair J.H., Suvaci E., Sindel J.* Surface and Colloid Chemistry // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition).* 2001.

- P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>
26. *Stovpiaga E.Yu., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Glebova N.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G.* Formation of Spherical Microporous Silica Particles from Organosilane and Quat Molecules // *Colloids Surf. A.* 2022. V. 650. P. 129633. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129633>
27. *Kürten A., Williamson C., Almeida J., Kirkby J., Curtius J.* On the Derivation of Particle Nucleation Rates from Experimental Formation Rates // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 4063–4075. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4063-2015>

УДК 539.183.3:546.72

СТРУКТУРА РФЭС МАГНЕТИТА

© 2024 г. К. И. Маслаков^{1,2}, Ю. А. Тетерин^{1,2}, А. В. Сафонов³, В. Г. Яржемский^{2,4},
А. Ю. Тетерин^{2,*}, Г. Д. Артемьев³, И. И. Зиньковская⁵

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 199991 Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

⁵Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия
*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Изучена сложная структура рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) валентных и остовных электронов геологического образца магнетита (Fe_3O_4 , Свердловская область, Россия), содержащего ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и примеси (Mg, Al, Si, Ti и др.). Показано, что РФЭС магнетита отражают суперпозицию спектров ионов Fe^{2+} ($3d^6$) и Fe^{3+} ($3d^5$) в высокоспиновых состояниях. Оценены энергии связи остовных Fe $3p$ -, $3s$ - и $2p$ -электронов различных ионов железа. Экспериментальный спектр Fe $3s$ -электронов магнетита состоит из двух дублетов с расщеплением 5.2 (Fe^{2+}) и 6.5 (Fe^{3+}) эВ. Эти величины согласуются с результатами теоретических расчетов для атома железа, выполненных методом взаимодействия конфигураций конечных состояний: 4.0 эВ для $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ и 6.8 эВ для $3d^5(\text{Fe}^{3+})$.

Ключевые слова: магнетит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав поверхности

DOI: 10.31857/S0002337X24020073, EDN: LHXXOM

ВВЕДЕНИЕ

Определение степени окисления железа в природных геологических образцах является важной задачей для оценки возможности их использования в различных отраслях промышленности. Природные железосодержащие материалы в последние десятилетия рассматриваются в качестве компонентов барьеров безопасности при хранении или захоронении отходов химической промышленности, поскольку обладают способностью иммобилизовать широкий спектр металлов с переменной валентностью, в том числе урана и технеция [1,2]. Эффективность иммобилизации подобных загрязнителей определяется особенностями минеральных фаз железа и степенью его окисления в ми-

нерале. Одним из перспективных материалов является природный магнетит [3–5], содержащий значительное количество железа в различных состояниях, зависящих от генезиса минералсодержащей породы и окислительной обстановки в месте отбора проб. Также вблизи хранилищ высокотоксичных отходов природные и техногенные железосодержащие минеральные фазы могут играть роль естественного барьера для металлов [6–8] и для оценки их барьерного потенциала необходим высокочувствительный анализ распределения в них форм железа.

Одним из методов определения степени окисления железа в минерале является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако при работе с природными

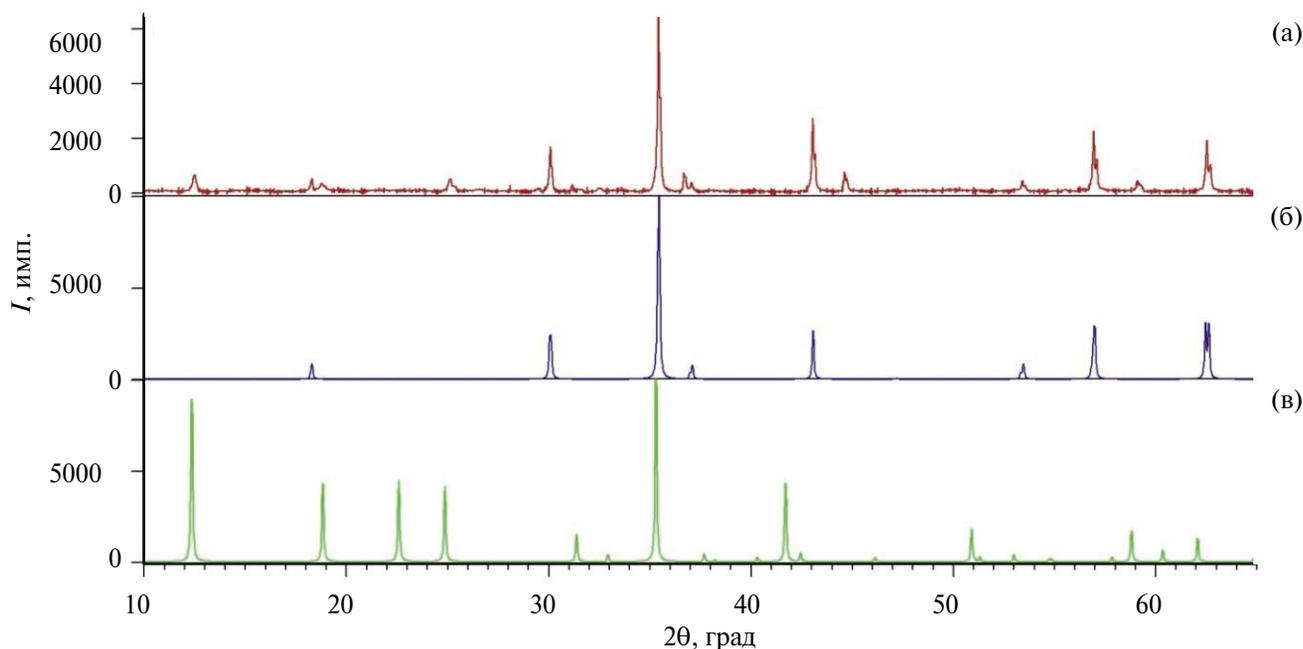


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма образца магнетита (пик при 44.5° относится к металлического железу, которое, видимо, попало в образец при пробоотборе [29]) (а); теоретический спектр магнетита [30] (б); теоретический спектр серпентина [31] (в).

образцами, содержащими большое количество примесей, определение энергий связи (E_b , эВ) остовных электронов и химических сдвигов (ΔE_b , эВ) линий железа затруднено из-за сложной структуры этих спектров [9,10]. Для этой цели могут быть использованы характеристики сложной структуры спектров, связанные с мультиплетным расщеплением, shake-up-сателлитами, динамическим эффектом (конфигурационными взаимодействиями конечных состояний) [11–13]. Shake-up-сателлиты в спектре Fe $1s$ -электронов Fe_2O_3 наблюдаются при энергиях на 8.6 и 16.6 эВ больше с высокоэнергетической стороны от основной линии [11]. Такие же сателлиты должны наблюдаться в спектрах и других электронов. Например, в спектре Fe $2p$ -электронов Fe_2O_3 сателлиты наблюдаются при энергиях ~ 9 и ~ 17 эВ, а в спектре FeO – при ~ 6 и ~ 20 эВ [12]. В спектре Fe $3s$ -электронов диамагнитных соединений железа структура явно не проявляется. В парамагнитных соединениях $3d$ -металлов, в спектрах которых линия $3s$ -электронов состоит из двух линий из-за мультиплетного расщепления, динамический эффект может приводить к значительному сдвигу высокоэнергетической компоненты дублета в сторо-

ну низкоэнергетической компоненты, в результате чего величина расщепления может уменьшаться более чем в два раза [13–16]. Тем не менее, величина расщепления линии $3s$ -электронов остается пропорциональной числу неспаренных $3d$ -электронов. Поэтому две важных характеристики РФЭС остовных электронов ионов железа (shake-up-сателлиты и расщепление линии Fe $3s$ -электронов) позволяют корректно определить степень окисления ионов железа.

РФЭС магнетита имеют еще более сложную структуру, поскольку Fe_3O_4 – не механическая смесь простых оксидов, а оксид со смешанными степенями окисления железа.

В работе [9] для Fe_3O_4 отмечается, что ионы Fe^{2+} находятся только в октаэдрическом (O_h) окружении, а ионы Fe^{3+} – наполовину в октаэдрическом и тетраэдрическом (T_d) окружениях в высокоспиновых состояниях. Результаты расшифровки сложной структуры РФЭС магнетита необходимы для изучения соединений, содержащих ионы железа в различной степени окисления.

Цель настоящей работы заключалась в изучении сложной структуры РФЭС природного образца магнетита в диапазоне энергий

Таблица 1. Элементный состав образца по данным НАА

Элемент	Концентрация, мкг/г	Погрешность, %	Содержание относительно Fe
Mg	37400	17	0.16
Al	45100	11	0.17
Si	138000	6	0.50
Ti	6120	11	0.01
Mn	2860	8	0.005
Fe	546000	7	1.00
Co	66	21	0.000
Zn	449	7	0.000

связи электронов от 0 до 1250 эВ для установления корреляции параметров сложной структуры со степенью окисления входящих в него ионов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Геологический образец магнетита представлял собой темный кристаллический окатыш диаметром 4.5 см. Для анализа образец был измельчен в шаровой мельнице до мелкодисперсного кристаллического порошка черного цвета с размером частиц менее 0.1 мм.

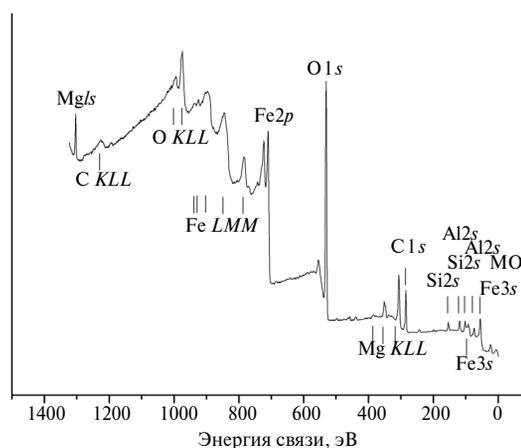
Идентификация магнетита методом РФА. Рентгенофазовый анализ был выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре PanalyticalAeris с $\text{CuK}\alpha$ -анодом при напряжении 40 кВ и токе 15 мА в Центре коллективного пользования ИФХЭ РАН. Для РФА после сушки образцы растирали в корундовой ступке до порошкообразного состояния. Полученные результаты интерпретировали с использованием программы HighScorePlus (база данных PDF2).

Оценка элементного состава образцов.

Элементный состав магнетита был определен методом нейтронно-активационного анализа (НАА) на установке РЕГАТА реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия). Для определения содержания Mg, Al, Si, Ti и Mn образцы облучали в течение 1 мин при плотности потока нейтронов 1.2×10^{12} н/(см² с) и проводили анализ сразу после облучения. Для определения Fe, Co и Zn образцы облучали в канале с кадмиевым кожухом потоком резонансных нейтронов 1.1×10^{11} н/(см² с) в течение 3 дней, затем после охлаждения в течение 20 дней анализировали в течение 1.5 ч.

Обработка спектров наведенной γ -активности проводилась с помощью системы Genie 2000, а расчет концентраций элементов выполнялся с помощью пакета программ, разработанных в ОИЯИ [17].

РФЭС образца Fe_3O_4 регистрировали на спектрометре AxisUltra DLD (KratosAnalyticalLtd., Великобритания) с использованием монохроматического $\text{AlK}\alpha$ -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) и системы нейтрализации заряда образца в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре. Образец наносили на двухстороннюю адгезионную ленту и прижимали, после чего излишки порошка стряхивали. В результате образовывался плотный толстый слой, при этом связанные с подложкой линии в РФЭС изучаемого образца не фиксировались. Исследуемая область представляла собой эллипс с малой и большой осями 300 и 700 мкм соответственно. Разрешение спектрометра, измеренное как полная ширина на полувы-

Рис. 2. Обзорный спектр Fe_3O_4 после очистки ионами Ar^+ .

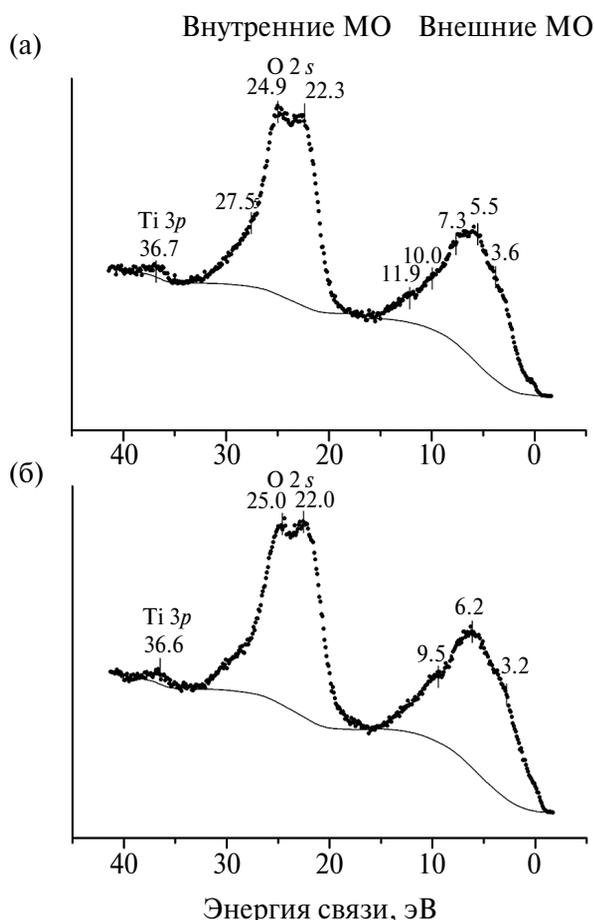


Рис. 3. РФЭС низкоэнергетических электронов Fe_3O_4 : а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag^+ .

соте (Γ , эВ) линии $\text{Au } 4f_{7/2}$ -электронов, было менее 0.7 эВ.

Все спектры высокого разрешения регистрировали последовательным сканированием заданных диапазонов, начиная с более высоких энергий связи. Когда измерение отдельного спектра достигало заданного количества сканирований, дальнейшее измерение этого спектра прекращали. Количество сканирований для каждого спектра было разным в зависимости от интенсивности его структуры в обзорном спектре, который был предварительно записан. Это обеспечило надежные спектральные данные: калибровку энергий связи электронов и ширины линий относительно соответствующих характеристик линии $\text{C } 1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, а также калибровку интенсивности относительно «стандартной» линии, например, $\text{Fe } 3p$ -электронов. Для калибровки

спектров была использована энергия связи электронов углерода насыщенных углеводородов. В работе принято, что $E_b(\text{C } 1s) = 285.0$ эВ и $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3$ эВ для насыщенных углеводородов [5].

Погрешность определения энергии связи и ширины линии не превышала ± 0.1 эВ, а интенсивности линий – $\pm 10\%$. Фон, связанный с неупруго рассеянными электронами, вычитался по методу Ширли [18]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0, описание которой приведено в работе [19].

Количественный элементный анализ проведен для поверхностных слоев исследуемого образца толщиной в несколько нанометров (~ 5 нм [13]). Использовалось следующее соотношение: $n_i/n_j = (S_i/S_j) (k_j/k_i)$, где n_i/n_j – относительная концентрация исследуемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность (площадь) спектров остовных электронов, k_j/k_i – относительный фактор экспериментальной чувствительности. Были использованы следующие факторы чувствительности относительно $\text{C } 1s$: 1.00 ($\text{C } 1s$), 2.81 ($\text{O } 1s$), 10.64 ($\text{Fe } 2p$), 0.80 ($\text{Fe } 3s$), 1.33 ($\text{Fe } 3p$), 1.18 ($\text{Si } 2p$), 0.69 ($\text{Al } 2p$), 0.91 ($\text{Mg } 2s$), 1.33 ($\text{Ti } 3p$). Эти факторы чувствительности входят в программное обеспечение спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав образца магнетита по данным НАА. На основании результатов элементного НАА установлено, что образец имел кроме железа примеси других металлов (табл. 1). Отметим, что состав образца относительно одного атома железа равен $\text{Fe}_{1.00}\text{Mg}_{0.16}\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.50}\text{Ti}_{0.01}$. Эти данные необходимы для сравнения с результатами РФЭС. Содержание остальных примесных элементов было равно и менее $\Delta_{0.01}$, что находится в пределах чувствительности метода РФЭС.

Фазовый состав образца. Рентгенограмма образца (рис. 1) удовлетворительно согласуется с известными расчетными данными, взятыми из базы данных ICDD – PDF2. Вероятно, в составе природного образца при-

Таблица 2. Энергии связи электронов E_b и сечения фотоэффекта σ при энергии возбуждения 1486.6 эВ

Fe nl_j К nl_j О nl_j	E_b^* , эВ						σ , кбн/ат. [27]
	Fe ₃ O ₄ (Fe ²⁺)**	Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺)**	K ₂ FeO ₄	Fe ₂ O ₃ ***	⁵⁷ Fe _{metal}	Fe _{theor} *** [26]	
Fe 4s						-3.13	0.68
Fe 3d _{5/2}				~2.5	1.3	1.30	0.39*****
Fe 3d _{3/2}						2.05	0.38*****
Fe 3p _{3/2}	55.2(5.0)	55.8(4.0)	57.8(2.6)	55.7(5.7)	53.1	57.44	14.9
Fe 3p _{1/2}	6.7sat	8.1 sat		8.2 sat		63.57	7.7
Fe 3s	92.7(4.7)	93.4(4.1)	95.7(2.5)	93.6	91.6	99.81	10.1
	97.9(4.2)	99.9	97.8(2.5)	100.1	95.0		
Fe 2p _{3/2}	710.1	709.8	712.1(1.5)	711.1(3.7)	707.2	711.37	146
	4.8 sat	9.3 sat		8.0 sat	(1.6)		
Fe 2p _{1/2}	723.2	724.2		724.7(3.9)	720.4	725.24	75.8
	5.5 sat ₁	8.9 sat ₁	725.2(1.6)	8.2 sat	(2.1)		
	19.6 sat ₂	18.6 sat ₂					
Fe 2s						851.72	62.4
К 2p _{3/2}			292.3(1.4)				35.6
О 2p	6.2	6.0	~5.5	5.5(5.9)			0.066*****
О 2s	22.0	22.3	21.1	21.9(4.7)			1.91
О 1s	529.9(1.3)	530.1(1.3)	529.8(1.3)	530.0(1.4)			40.0
	531.5(1.6)	531.7(1.4)	531.2(1.3)	531.7(1.4)			
	533.0(1.6)	533.0(1.4)	532.3(1.3)				

Примечание. В скобках приведены полуширины линий (Γ) в шкале, где $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3$ эВ.

*Энергии связи приведены в шкале, в которой $E_b(\text{C } 1s) = 285.0$ эВ.

**Приведены результаты для исходной Fe³⁺- поверхности и очищенной Ar⁺ Fe²⁺-поверхности.

***РФЭС измерены на спектрометре НР 5950А.

****Результаты расчета [26] уменьшены на 9.88 эВ так, чтобы энергия Fe 3d_{5/2}-электронов равнялась 1.30 эВ.

*****Величины σ даны для одного Fe 3d- или О 2p-электрона [27].

существовала примесь серпентина, содержащего железо.

РФЭС. Элементный анализ образца магнетита методом РФЭС был проведен по отношению к одному атому железа с использованием интенсивности линии Fe 3p-электронов:

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{1.33}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ теория (объем)}, \quad (1)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{Mg}_{0.16}\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.50}\text{Ti}_{0.01} \text{ данные НАА}, \quad (2)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3.24=1.26+1.36+0.62}\text{Mg}_{0.24}\text{Al}_{0.21}\text{Si}_{0.37}\text{Ti}_{0.01}\text{C}_{2.21} \text{ исходная поверхность}, \quad (3)$$

$$\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3.24=1.17+1.43+0.65}\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{0.33}\text{Ti}_{0.01}\text{C}_{1.76} \text{ поверхность + Ar} \quad (4)$$

Из результатов следует, что наблюдается качественное согласие данных НАА и РФЭС. После очистки поверхности образ-

ца Ar⁺ наблюдается некоторое изменения ее состава. Для кислорода первая цифра в сумме 3.24 относится к кислороду, связанному с металлом, вторая – к гидроксильной группе –ОН, третья – к кислороду различных групп примесей (например, эфирных), адсорбированных на поверхности.

В обзорном РФЭС образца Fe₃O₄, поверхность которого была очищена Ar⁺, наблюдались линии электронов Fe, O, Mg, Si, Al, Ti и оже-спектров Fe LMM, O KLL и C KLL и Mg KLL примесных углерода и магния (рис. 2).

При изучении Fe₃O₄ методом РФЭС использовались как традиционные спектральные характеристики (энергии связи электронов и интенсивности линий), так и параметры сложной структуры спектров (табл. 2).

РФЭС валентных электронов. Спектр электронов внешних молекулярных ор-

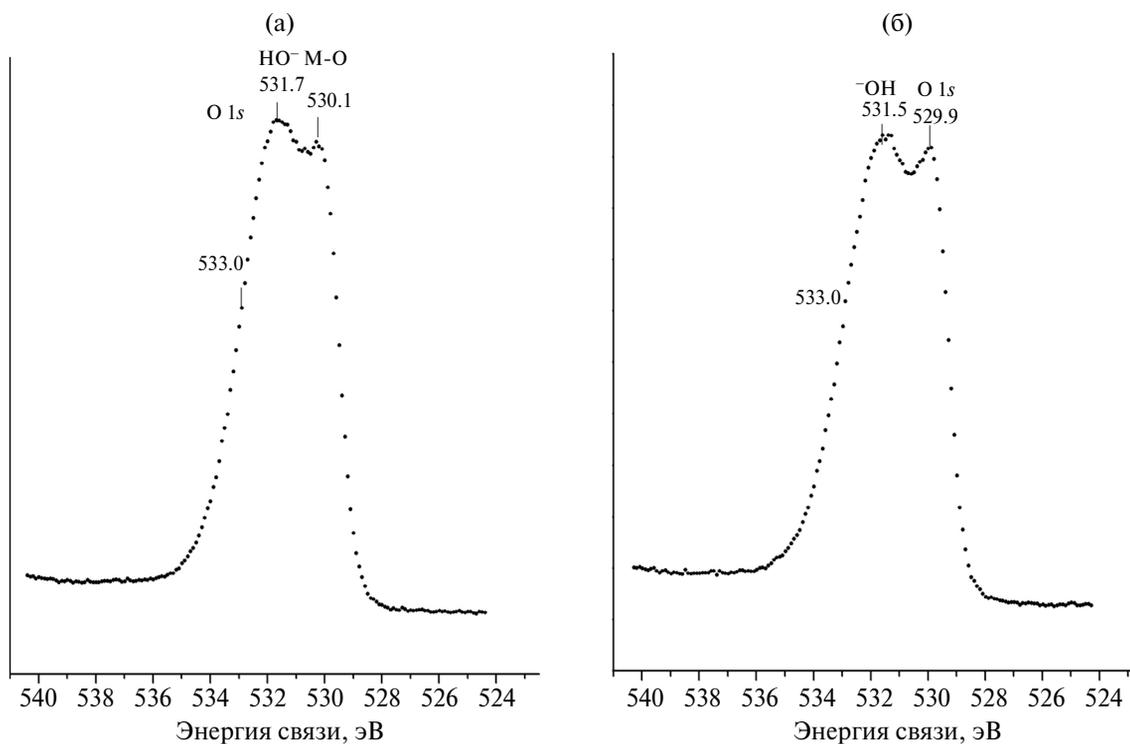


Рис. 4. РФЭС O 1s-электронов Fe_3O_4 : а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag^+ .

биталей (МО) Fe_3O_4 наблюдался в диапазоне энергий от 0 до ~ 15 эВ с шириной зоны Г ~ 8.5 эВ (рис. 3а). Вертикальными штрихами отмечены максимумы, найденные в результате деления спектра на отдельные компоненты.

При 11.9 эВ виден максимум, связанный с электронами МО карбонатных групп CO_3^{2-} [20]. Линия C 1s-электронов CO_3^{2-} -групп, адсорбированных на поверхности, наблюдается при 289.3 эВ, а соответствующая линия O 1s-электронов – при 531.7 эВ. В области энергий внутренних МО наблюдались максимумы линий O 2s-электронов при 22.3, 24.9 и 27.5 эВ, а также Ti 3p-электронов при 36.7 эВ. После очистки поверхности образца Ag^+ линия при 11.9 эВ исчезла, и наблюдались некоторые изменения в структуре спектра валентных электронов (рис. 3б).

РФЭС остовных электронов. Спектр O 1s-электронов образца содержал три линии: при 530.1, 531.7 и 533.0 эВ (рис. 4, табл. 2). Эти линии можно отнести к кислороду, связанному с металлом M–O⁻, группам CO_3^{2-} и OH⁻ [20], а также кислороду органических примесей соответственно (рис. 4а). Энергии

этих компонент при травлении поверхности ионами аргона изменялись в пределах ошибки измерения (рис. 4б).

С использованием выражения [20]

$$R_{\text{Э-O}} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}, \quad (5)$$

где $R_{\text{Э-O}}$ – длина связи Э–О в нм, можно оценить, что энергия 530.1 эВ соответствует $R_{\text{Э-O}} = 0.212$ нм. Величина 0.212 нм характеризует усредненную длину связи между кислородом и различными ионами металлов в объеме образца сложного оксида.

РФЭС Fe 2p-электронов магнетита является суперпозицией спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 5), каждый из которых состоит из дублета со спин-орбитальным расщеплением $\Delta E_{s_l}(\text{Fe } 2p) = 13.1$ эВ с линиями, уширенными из-за мультиплетного расщепления, которые сдвинуты относительно друг друга на ~ 1.1 эВ [21]. Со стороны больших энергий связи от основных линий дублетов наблюдались по два shake-up-спутеллита: при ~ 6 и ~ 18 эВ для Fe^{2+} , ~ 9 и ~ 20 эВ для Fe^{3+} [12]. Для исходного образца превалировал спектр ионов

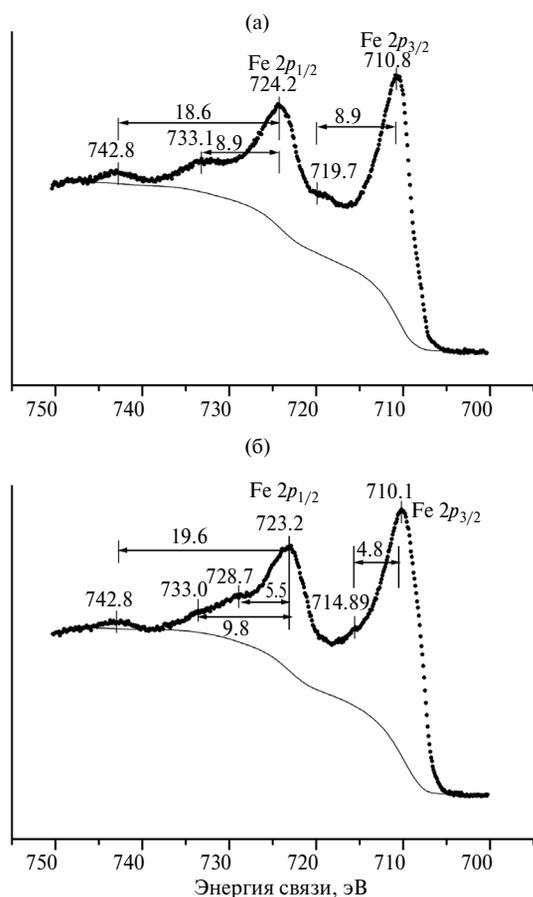


Рис. 5. РФЭС Fe 2*p*-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки ионами Ar⁺.

Fe³⁺ (рис. 5а), а после очистки поверхности образца Ar⁺ наблюдался также спектр ионов Fe²⁺ (рис. 5б). Это позволило получить данные для ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ (табл. 2).

РФЭС Fe 2*p*-электронов ионов Fe³⁺ имеет интенсивную структуру, связанную с многоэлектронным возбуждением (табл. 2). Эта структура содержит shake-up-сателлиты с $\Delta E_{satl}(\text{Fe } 2p) = 8.1$ эВ, характерные для железа в Fe₂O₃ [22,23]. Спектр Fe 2*p*-электронов FeO содержит shake-up-сателлиты при $\Delta E_{satl}(\text{Fe } 2p) = 5.7$ эВ [22,23].

Экспериментальные спектры, в частности спектр Fe 3*p*-электронов, представляет собой наложение спектров ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. Структуры спектров значительно усложняются из-за мультиплетного расщепления и многоэлектронного возбуждения и наблюдались в широком диапазоне энергий связи с основной уширенной линией при 55.8 эВ [12]. Со стороны меньших энергий связи от

основной линии наблюдался пик, обусловленный Mg 2*p*-электронами (рис. 6).

Очистка поверхности исходного образца магнетита приводит к уширению линии Fe 3*p*-электронов и сдвигу максимума в сторону меньших энергий связи на 0.6 эВ (рис. 6б). Это связано с увеличением количества ионов Fe²⁺ на поверхности. При этом линия Mg 2*p*-электронов не сдвигается.

Структура спектра Fe 3*s*-электронов. Экспериментальный спектр Fe 3*s*-электронов магнетита состоит из спектров ионов Fe²⁺ и Fe³⁺, сдвинутых относительно друг друга на ~1 эВ [9] и состоящих в основном из двух линий с различным расщеплением (рис. 7), связанным с мультиплетным расщеплением, на величину которого значительно влияет динамический эффект [13,15]. Спектр Fe 3*s*-электронов иона Fe³⁺ известен, он в основном состоит из двух максимумов (см., например, Fe₂O₃, табл. 2). Спектр Fe 3*s*-электронов иона Fe²⁺ получен в работе [12].

Мультиплетное расщепление возникает из-за обменного взаимодействия электронов Fe 3*s*- и Fe 3*d*-оболочек в ионе железа. После фотоэмиссии Fe 3*s*-электрона реализуются два конечных состояния с полными спинами $S_1 = S + 1/2$ и $S_2 = S - 1/2$, где S – полный спин основного терма Fe 3*d*^{*n*}. Разность энергий между этими двумя состояниями $E_1 - E_2 = \Delta E_{ms}$, характеризующая расщепление мультиплета Fe 3*s*-электронов, по Ван Флеку [24], составляет:

$$\Delta E_{ms} = [(2S + 1)/(2l + 1)] G^2(3s3d), \quad (6)$$

где l – орбитальный момент 3*d*-электрона, $G^2(3s3d)$ – обменный интеграл Слейтера. Отношение интенсивностей компонент дублета равно отношению мультиплетностей конечных состояний:

$$I_1/I_2 = (2S_1 + 1)/(2S_2 + 1) = (S + 1)/S. \quad (7)$$

Из соотношения (6) следует, что для оболочки, заполненной менее чем наполовину, величина мультиплетного расщепления ΔE_{ms} линейно растет с увеличением числа n 3*d*-электронов в ионе Fe 3*d*^{*n*}.

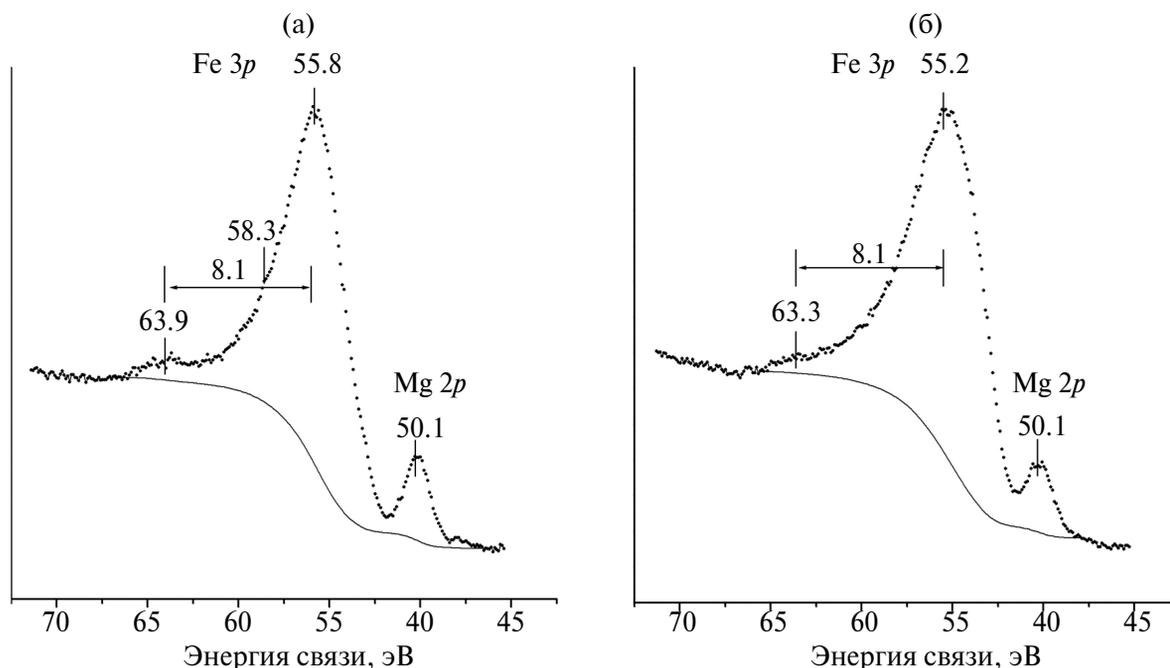


Рис. 6. РФЭС Fe 3*p*-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки ионами Ag⁺.

Обменное взаимодействие 3*s*-дырки и незаполненной 3*d*-оболочки приводит к появлению двух уровней: низкоспинового (⁵*S* для Fe³⁺ и ⁴*D* для Fe²⁺) и высокоспинового (⁷*S* для Fe³⁺ и ⁶*D* для Fe²⁺), причем всегда высокоспиновое состояние находится ниже по энергии (рис. 8).

В случае Fe 3*s*-электронов реализуется динамический эффект, то есть выполняется соотношение $2E_b(\text{Fe } 3p) \approx E_b(\text{Fe } 3d) - E_b(\text{Fe } 3s)$ [15]. В результате, кроме рассмотренных основных конечных однодырочных состояний (3*s*-13*dⁿ*), возникают дополнительные конечные состояния (3*p*-23*dⁿ⁺¹* – две вакансии и одна частица), обусловленные динамическим эффектом. Нами показано, что в таком взаимодействии может участвовать только терм ¹*D* 3*p*-2 оболочки [16]. Отсюда следует, что взаимодействуют только термы 3*p*-2(¹*D*)3*d*⁶(⁵*D*)(⁵*S*) в Fe³⁺ и 3*p*-2(¹*D*)3*d*⁷(³*P*, ³*F*) (⁴*D*) в Fe²⁺. Эти состояния на схемах рис. 8 показаны справа. Поскольку взаимодействуют только состояния с одинаковыми *L* и *S*, можно заключить, что динамический эффект влияет только на положение низкоспиновых компонент. Так как низкоспиновая компонента лежит выше высокоспиновой, а возбужденное состояние лежит еще выше, это взаимодействие приведет к уменьше-

нию энергии низкоспиновой компоненты, а значит, к уменьшению мультиплетного расщепления по сравнению с результатом, получаемым по формуле (6). В результате в РФЭС Fe 3*s*-электронов магнетита должна наблюдаться суперпозиция двух дублетов с расщеплением $\Delta E(\text{Fe } 3s)$, равным 6.8 эВ для Fe³⁺ и 4.0 эВ для Fe²⁺. Основная низкоэнергетическая линия дублета иона Fe³⁺ должна быть сдвинута на ~1 эВ относительно основной линии дублета иона Fe²⁺ в область больших энергий связи из-за химического сдвига. Методика расчета расщепления линии 3*s*-электронов в РФЭС 3*d*-металлов более подробно рассмотрена в работах [13,16,25].

Спектр Fe 3*s*-электронов магнетита имеет характерную сложную структуру (рис. 7). С низкоэнергетической и высокоэнергетической сторон от основных линий этого спектра наблюдаются при 89.0 эВ линия Mg 2*s*-электронов, а при 102.8 эВ – линия Si 2*p*-электронов примесей в образце. Поскольку линии примесных элементов не изменяют своего энергетического положения при очистке поверхности образца Ag⁺, то можно проследить за изменениями в спектре Fe 3*s*-электронов.

В спектре Fe 3*s*-электронов исходного образца в наибольшей степени должны

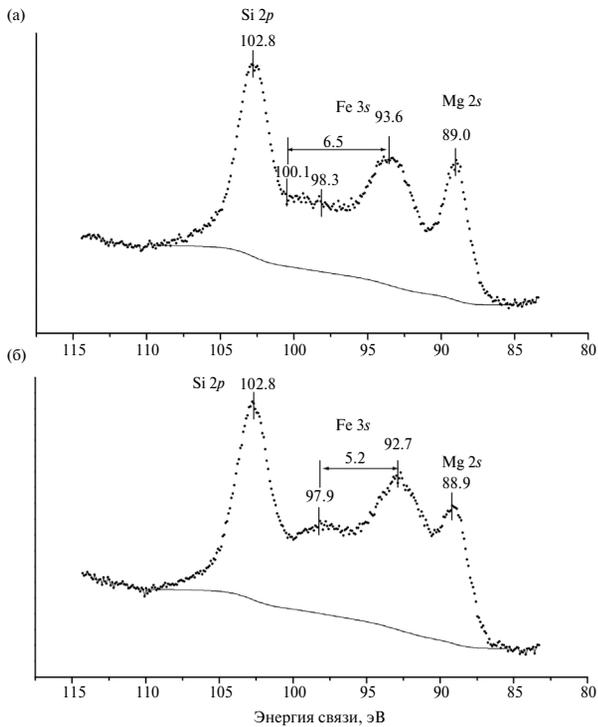


Рис. 7. РФЭС Fe 3s-электронов магнетита: а – исходный образец, б – после очистки поверхности ионами Ag⁺.

проявляться ионы Fe³⁺, поскольку под действием атмосферы воздуха ионы Fe²⁺ могут частично окисляться (рис. 7а). В этом случае высокоэнергетический максимум

дублета при 93.6 эВ может быть в основном связан с ионами Fe³⁺. Если максимум низкоэнергетической компоненты этого дублета наблюдается при 100.1 эВ, то величина расщепления $\Delta E(\text{Fe } 3s) = 6.5$ эВ, что сравнимо с соответствующим теоретическим значением 6.8 эВ (рис. 8а).

Можно предположить, что после очистки образца ионами аргона на поверхности увеличивается количество ионов Fe²⁺ за счет восстановления ионов Fe³⁺. Действительно, низкоэнергетическая компонента спектра Fe 3s-электронов сдвигается в среднем на 0.9 эВ в сторону меньших энергий связи и наблюдается при 92.7 эВ, а в области высокоэнергетической компоненты проявляется максимум при 97.9 эВ, который можно отнести к ионам Fe²⁺. В этом случае величина расщепления дублета равна 5.2 эВ, что близко к теоретическому значению 4 эВ.

Таким образом, структура спектра магнетита (Fe₃O₄) состоит из двух дублетов. Первый дублет, связанный с ионами Fe²⁺(3d⁶), имеет $\Delta E_1(\text{Fe}^{2+} 3d^6, t_{2g}^4 e_g^2) = 5.2$ эВ, $\Gamma_1 \sim 4$ эВ. Второй дублет, связанный с ионами Fe³⁺(3d⁵), имеет $\Delta E_2(\text{Fe}^{3+} 3d^5, t_{2g}^3 e_g^2) = 6.5$ эВ, $\Gamma_2 \sim 2.5$ эВ (рис. 8). Результаты для иона Fe³⁺ согласуются с расчетными данными [28].

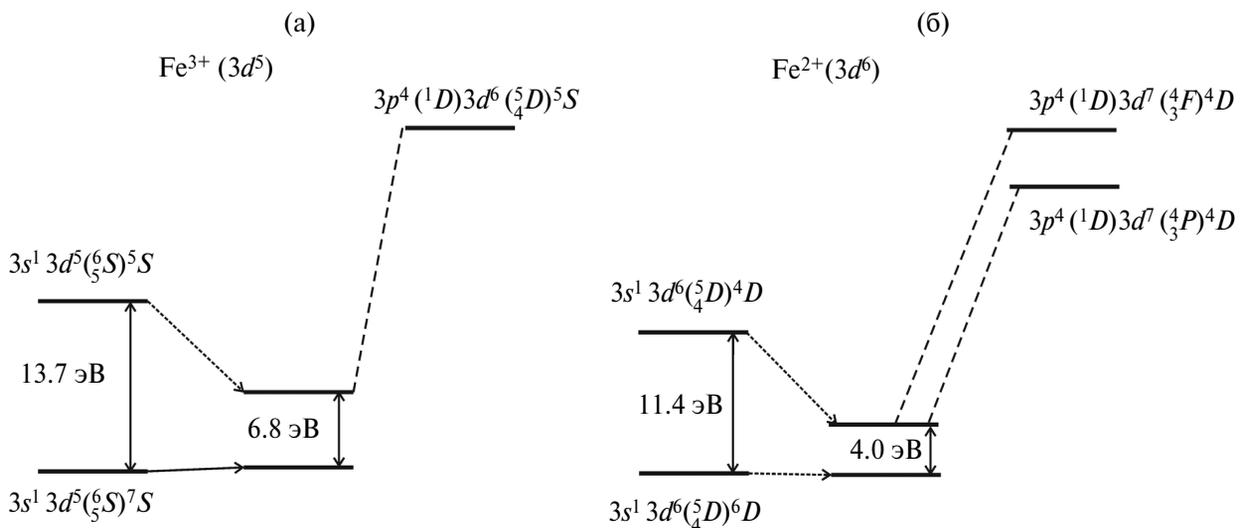


Рис. 8. Расщепление уровня Fe3s⁻¹ после фотоионизации: Fe³⁺(3s⁻¹3d⁵) – 6.8 эВ(а) и Fe²⁺(3s⁻¹3d⁶) – 4.0 эВ (б). На каждом из фрагментов рисунка слева показано только мультиплетное расщепление из-за взаимодействия 3s⁻¹ с 3dⁿ-оболочкой; в середине – с учетом мультиплетного расщепления уровня Fe3s⁻¹ и конфигурационного взаимодействия с возбужденными состояниями Fe3p⁻²3dⁿ⁺¹; справа указаны возбужденные конечные состояния, обусловленные динамическим эффектом, влияние которых на структуру расщепления уровня Fe3s⁻¹ учитывалось вместе с мультиплетным расщеплением (конфигурационное взаимодействие).

Для иона Fe^{2+} величина 5.2 эВ отличается от рассчитанного значения 4.0 эВ. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае (рис. 7б) сложно определить истинное значение расщепления, поскольку дублеты ионов сильно перекрываются.

Следует отметить, что полученные результаты о спиновых состояниях ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} согласуются с магнитными свойствами Fe_3O_4 [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетит был исследован методами НАА, РФА и РФЭС. Из данных РФА следует, что изученный образец состоит из доминирующей фазы магнетита. На основе данных РФЭС также найдено, что на поверхности образца присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Изучен механизм возникновения структуры в спектрах Fe 3s-электронов. Экспериментальный спектр Fe 3s-электронов $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ магнетита состоит в основном из двух линий с расщеплением 5.2 эВ, а $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ поверхности образца – 6.5 эВ. Эти величины согласуются с результатами теоретических расчетов для атома Fe, выполненных методом взаимодействия конфигураций: 4.0 эВ для $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ и 6.8 эВ для $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$.

Полученные результаты качественно согласуются с магнитными свойствами Fe_3O_4 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». И частично при поддержке министерства науки и высшего образования (#АААА-А16-11611091001) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McBeth J.M., Lloyd J.R., Law G.T.W., Livens F.R., Burke I.T., Morris K.* Redox Interactions of

Technetium with Iron-Bearing Minerals // *Miner. Mag.* 2011. V. 75. № 4. P. 2419–2430. <https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.4.2419>

2. *Duff M.C., Coughlin J.U., Hunter D.B.* Uranium Co-precipitation with Iron Oxide Minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 20. P. 3533–3547. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00953-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00953-5)
3. *Das D., Sureshkumar M., Koley S., Mithal N., Pillai C.* Sorption of Uranium on Magnetite Nanoparticles // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 285. № 3. P. 447–454. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0627-0>
4. *Lukens W.W., Saslow S.A.* Facile Incorporation of Technetium into Magnetite, Magnesioferrite, and Hematite by Formation of Ferrous Nitrate in situ: Precursors to Iron Oxide Nuclear Waste Forms // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 30. P. 10229–10239. <https://doi.org/10.1039/c8dt01356j>
5. *Smith F.N., Um W., Taylor C.D., Kim D.S., Schweiger M.J., Kruger A.A.* Computational Investigation of Technetium (IV) Incorporation into Inverse Spinels: Magnetite (Fe_3O_4) and Trevorite (NiFe_2O_4) // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 10. P. 5216–5224. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00200>
6. *Сафонов А.В., Андрущенко Н.Д., Иванов П.В., Болдырев К.А., Бабич Т.Л., Герман К.Э., Захарова Е.В.* Биогенные факторы иммобилизации радионуклидов на песчаных породах верхних водоносных горизонтов // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. № 1. С. 63–71. <https://doi.org/10.1134/S0033831119010106>
7. *Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Popova N.M., Safonov A.V.* Environmental Monitoring of Low-Level Radioactive Waste Disposal in Electrochemical Plant Facilities in Zelenogorsk, Russia // *Appl. Geochem.* 2020. V. 119. P. 104598. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104598>
8. *Safonov A.V., Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Boldyrev K.A., Shvartseva O.S., Khvashcheykaya A.A., Popova, N.M.* Biogeochemical Modelling of Uranium Immobilization and Aquifer Remediation Strategies near NCCP Sludge Storage Facilities // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 6. P. 2875. <https://doi.org/10.3390/app11062875>
9. *Mills P., Sullivan J.L.* A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its Three Oxides by Means

- of X-Ray Photoelectron Spectroscopy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1983. V. 16. P. 723–732. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>
10. Zimmermann R., Steiner P., Claessen R., Reinert F., Hufner S., Blaha P., Dufek P. Electronic Structure of 3d-Transition-Metal Oxides: on-site Coulomb Repulsion Versus Covalency // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 1657–1682. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/002>
11. Miedema P.S., Borgatti F., Offi F., Panaccione G., de Groot F.M.F. Iron 1s X-Ray Photoemission of Fe₂O₃ // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2015. V. 203. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.05.003>
12. Bagus P.S., Nelin C.J., Brundle C.R., Crist B.V., Lahiri N., Rosso K.M. Combined Multiplet Theory and Experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe₂O₃ // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. P. 094709. <https://doi.org/10.1063/5.0039765>
13. Тетерин Ю.А., Перфильев Ю.Д., Маслаков К.И., Яржемский В.Г., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Дедушенко С.К. Структура спектров РФЭС K₂FeO₄ // *ЖСХ.* 2022. Т. 63. № 10. P. 99693. https://doi.org/10.29902/JSC_id99693
14. Van der Heide H., Hemmel R., Van Bruggen C.F., Haas C. X-Ray Photoelectron Spectra of 3d Transition Metal Pyrites // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 33. P. 17–25. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90543-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90543-5)
15. Wendin G. Breakdown of One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra // *Struct. Bond.* 1981. V. 45. P. 1–125. <https://doi.org/10.1007/BFb0111504>
16. Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Пресняков И.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е. Многоэлектронные эффекты в Co3s рентгеновских фотоэлектронных спектрах диамагнитного ScCoO₃ и парамагнитного BiCoO₃ кобальтитов // *Письма в ЖЭТФ.* 2020. Т. 111. № 8. С. 487–493. <https://doi.org/10.31857/S1234567820080030>
17. Pavlov S.S., Dmitriev A.Y., Frontasyeva M.V. Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309. P. 27–38. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4864-8>
18. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
19. Панов А.П. Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL: Препринт. М.: Ин-т атом. энергии, ИАЭ-6019/15, 1997. 31 с.
20. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. X-Ray Photoelectron Studies of Ca, Sr and Ba and Their Oxides and Carbonates // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. V. 59. P. 111–126. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)85002-O](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O)
21. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений (справочник). М.: Химия, 1984. 256 с.
22. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds // *Surf. Interface Anal.* 2004. V. 36. P. 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
23. Descostes M., Mercier F., Thomat N., Beaucaire C., Gautier-Soyer M. Use of XPS in the Determination of Chemical Environment and Oxidation State of Iron and Sulfur Samples: Constitution of a Data Basis in Binding Energies for Fe and S Reference Compounds and Applications to the Evidence of Surface Species of an Oxidized Pyrite in a Carbonate Medium // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 165. P. 288–302. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8)
24. Van Vleck J.H. The Dirac Vector Model in Complex Spectra // *Phys. Rev.* 1934. V. 45. № 5. P. 405–419. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.45.405>
25. Yarzhevsky V.G., Teterin Yu.A. Satellite Excitations and Final State Interactions in Atomic Photoionization // *Atoms.* 2022. V. 10. № 3. P. 73 (13 p). <https://doi.org/10.3390/atoms10030073>
26. Huang K.N., Aojogi M., Chen M.N., Graseman B., Mark H. Neutral-atom Electron Binding Energies from Relaxed-Orbital Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations $2 \leq Z \leq 106$ // *Atom. Data Nucl. Data Tables.* 1976. V. 18. P. 243–291. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(76\)90027-9](https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90027-9)
27. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. Photoionization cross Sections and Photoelectron Angular Distributions for x-Ray Line Energies in the Range 0.132–4.509 keV

- Targets: $1 \leq Z \leq 100$ // *Atom Data Nucl. Data Tables*. 1979. V. 23. P. 443–505. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90027-5)
28. *Kochur A.G., Ivanova T.M., Shchukarev A.V., Linko R.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.* X-Ray Photoelectron Fe3s and Fe3p Spectra of Polynuclear Trimethylacetate Iron Complexes // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010. V. 180. № 1–3. P. 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.03.011>
29. *Водяницкий Ю.Н.* Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // *Почвоведение*. 2014. Т. 4. С.420–432. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14040108>
30. *Sasaki S.* Radial Distribution of Electron Density in Magnetite, Fe₃O₄ // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 1997. V. B53. P. 762–766. <https://doi.org/10.1107/S0108768197007842>
31. *Jahanbagloo J.C., Zoltai T.* The Crystal Structure of a Hexagonal Al-Serpentine // *Am. Mineral.* 1968. V. 53. P. 14–24.

УДК 544.032.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ α - $Zn_2P_2O_7$

© 2024 г. Д. А. Ватлин^{1, *}, О. Г. Резнищих¹, Е. А. Шерстобитова^{1,2}, О. В. Бушкова¹

¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: d.a.vatlin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

Исследовано поглощение паров воды α -модификацией пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$ при 25°C. Установлено, что это соединение обладает высокой гигроскопичностью, обусловленной образованием кристаллогидрата состава $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Показано, что удаление кристаллизационной воды протекает в три стадии, начинаясь при 60°C и полностью завершаясь при 400°C. Фазовый состав продукта дегидратации зависит от температуры термообработки: ниже 500°C наблюдается значительная степень аморфизации и преимущественное формирование γ - $Zn_2P_2O_7$, тогда как однофазный α - $Zn_2P_2O_7$ может быть получен в результате отжига при температурах выше 600°C.

Ключевые слова: пирофосфат цинка, гигроскопичность, кристаллогидрат

DOI: 10.31857/S0002337X24020083, **EDN:** LHVLC

ВВЕДЕНИЕ

Соли фосфорных кислот составляют многочисленный класс неорганических соединений, нашедших широкое применение в виде твердых электролитов люминофоров, пигментов, пищевых добавок, материалов положительного электрода металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, катализаторов в органическом синтезе, биосовместимых материалов, наполнителей для электрореологических суспензий и т.д. [1–6]. Одной из важнейших характеристик таких материалов, определяющих условия их использования, транспортировки и хранения, является гигроскопичность – способность к поглощению влаги, содержащейся в окружающей атмосфере.

Гигроскопичность солей фосфорных кислот варьируется в широких пределах: от практически полного отсутствия до высоких значений водопоглощения, которое обычно наблюдается у соединений, образующих кристаллогидраты (примером может служить $K_4P_2O_7 \cdot H_2O$ [7]). Некоторые фосфа-

ты способны изменять свои электротранспортные свойства и приобретать протонную проводимость вследствие сорбции молекул воды из воздуха [8], что дополнительно подтверждает актуальность исследования гигроскопичности солей фосфорных кислот.

Несмотря на свою важность, информация о гигроскопичности многих фосфатных соединений остается неполной или отсутствует. В частности, эта характеристика вообще не изучена для пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$, представляющего интерес как основа для производства люминофоров [9] и материал электродов для суперконденсаторов [10]. Имеются лишь сведения о том, что смесь $Zn_2P_2O_7$ и $Zn_3(PO_4)_2$ не гигроскопична [11]. Однако достоверность этих данных нуждается в проверке, так как для $Zn_2P_2O_7$ установлено существование нескольких устойчивых гидратированных форм – $Zn_2P_2O_7 \cdot H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 2.3H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$, $Zn_4(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$ [12] и $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [13].

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки α - $Zn_2P_2O_7$

a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Источник
20.107(1)	8.2763(5)	9.1080(5)	106.310(3)	Данная работа
20.1131(13)	8.2769(6)	9.109(3)	106.338(16)	[15]
20.068(15)	8.259(6)	9.099(8)	106.35(5)	[16]

Целью настоящей работы послужило исследование гигроскопичности термодинамически устойчивой при комнатной температуре α -модификации $Zn_2P_2O_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез безводного α - $Zn_2P_2O_7$ выполняли твердофазным методом из ZnO («х.ч.») («Красный химик», Россия) и $(NH_4)_2HPO_4$ («ч.д.а.») (ООО «АльфаХим-Плюс», Россия) по методике, описанной в [11]. Смесь реагентов, взятых в стехиометрическом отношении, гомогенизировали, помещали в алундовый тигель и подвергали ступенчатым отжигам в интервале 300–900°C с ша-

гом 200°C с гомогенизацией после каждой ступени.

Исследование гигроскопичности α - $Zn_2P_2O_7$ проводили при 25°C весовым методом: навеску порошка пирофосфата цинка помещали в эксикатор над насыщенным водным раствором $NaCl$ (относительная влажность 75% [14]) и выдерживали до постоянства массы, периодически взвешивая. Измерения проводили в трех параллелях.

Фазовый состав определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометров Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $2\theta = 5^\circ$ – 80° , шаг 0.03°)

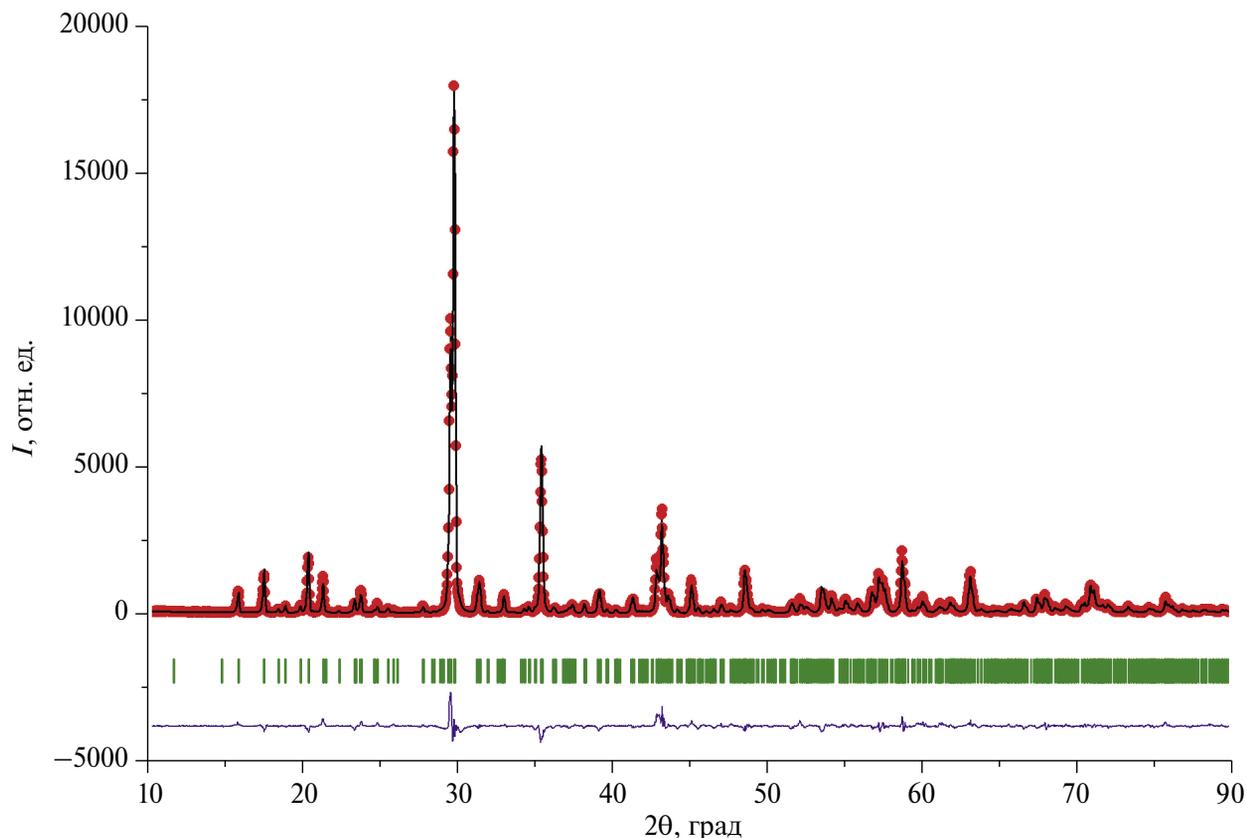


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограмма синтезированного $Zn_2P_2O_7$ (разность между экспериментом и расчетом – синяя линия, штрихи – угловые положения рефлексов фазы α - $Zn_2P_2O_7$, структурная модель α - $Zn_2P_2O_7$ взята из статьи [15]).

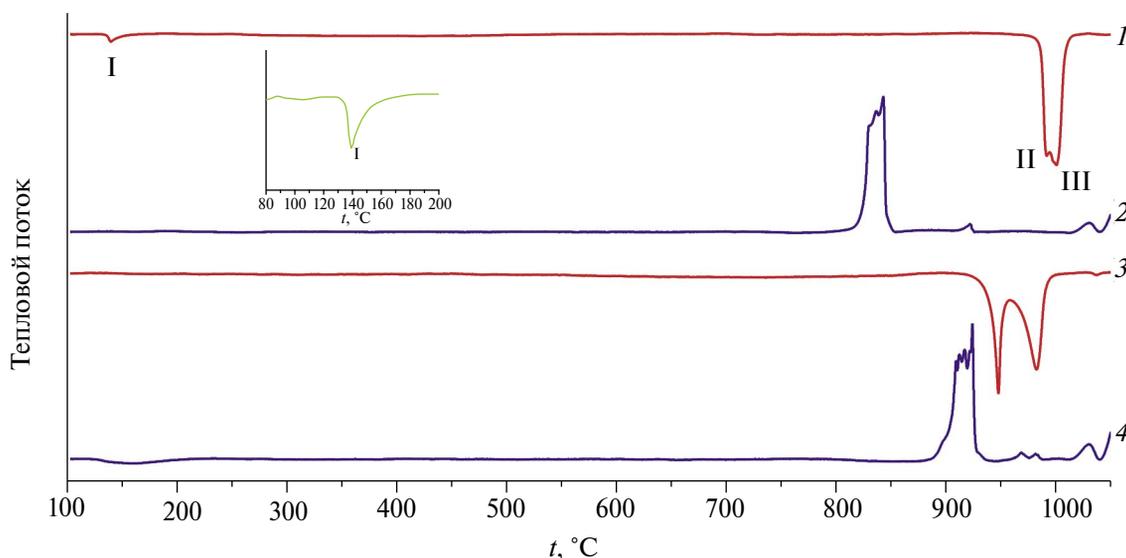


Рис. 2. Кривые ДСК синтезированного продукта α - $Zn_2P_2O_7$, полученные при циклировании нагрев–охлаждение в интервале 25–1100°C: 1 – первый нагрев, 2 – первое охлаждение, 3 – второй нагрев, 4 – второе охлаждение; I – полиморфный переход $\alpha \leftrightarrow \beta$; II – инконгруэнтное плавление $Zn_2P_2O_7$; III – ликвидус.

и STADI-P (STOE, Германия), оснащенного линейным детектором мини-PSD ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $2\theta = 5^\circ$ – 120° , шаг 0.02°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Параметры решетки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf.

Термохимические характеристики веществ контролировали методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью термоанализатора STA 449 F3 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403 Quadro Aëlos (NETZSCH, Германия). Синхронные измерения кривых термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ионного тока вели на воздухе в интервале температур 30–1100°C со скоростью нагрева/охлаждения $10^\circ C/мин$; исследуемые образцы помещали в алундовые тигли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма $Zn_2P_2O_7$, полученного путем твердофазного синтеза. Все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной моноклинной фазе α - $Zn_2P_2O_7$ с пр. гр. $I2/c$. Рассчитанные пара-

метры кристаллической структуры продукта, приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с представленными там же литературными данными.

ДСК-кривые синтезированного α - $Zn_2P_2O_7$ приведены на рис. 2. При первом нагреве на кривой ДСК (кривая 1) при температуре $134^\circ C$ наблюдается эндотермический эффект, соответствующий хорошо известному энантиотропному переходу между двумя полиморфными модификациями пирофосфата цинка $\alpha \leftrightarrow \beta$ [15]. Согласно литературным данным, $Zn_2P_2O_7$ конгруэнтно плавится при температуре $1017^\circ C$ [17]. Однако на кривой 1 в этой области прослеживается двоякий эндотермический эффект с началом при $987^\circ C$ и двумя пиками при 990 и $1000^\circ C$. Подобный характер ДСК-кривой вблизи температуры плавления $Zn_2P_2O_7$ хорошо воспроизводится при повторных синтезах. Однофазность продукта α - $Zn_2P_2O_7$, подтвержденная рентгенографически (рис. 1), и отсутствие в нем неравновесной аморфной части (о чем можно судить по данным рентгеновской дифракции и по отсутствию на кривой 1 экзотермического эффекта кристаллизации аморфизованной части образца) позволяют исключить принадлежность эндотермического пика при $\sim 990^\circ C$ к плавлению какой-либо эвтектики. Тогда

Таблица 2. Термические эффекты (по результатам СТА) для $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$

Эффект	$t_{onset}, ^\circ C$	$t_{peak}, ^\circ C$	$t_{end}, ^\circ C$	Убыль массы, %	Протекающие процессы
I	61	106	–	11.5	Удаление ~2.5 молекул H_2O
II	–	138	156	6.7	Удаление ~1.5 молекул H_2O
III	–	310	323	4.3	Удаление ~1 молекулы H_2O
IV	472	482	502	–	Кристаллизация аморфизованного $Zn_2P_2O_7$
V	987	992	–	–	Неидентифицированный фазовый переход I рода
VI	–	1001	1007	–	Плавление $Zn_2P_2O_7$

возможны следующие причины появления двойного пика: 1) плавлению $Zn_2P_2O_7$ предшествует фазовый переход первого рода, не описанный в литературе; 2) представления о конгруэнтном плавлении $Zn_2P_2O_7$, основанные на единственной работе [17], ошибочны. Проверка, выполненная методом ДСК в режиме двукратного циклирования нагрев–охлаждение ($25–1100^\circ C$), позволила заключить, что верна вторая гипотеза: число, положение и форма эффектов на кривых нагрева и охлаждения от цикла к циклу изменяется, а эндотермический пик, отвечающий полиморфному переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ при $134^\circ C$, исчезает уже на втором цикле нагрева (кривая 3 на рис. 2). Таким образом, $Zn_2P_2O_7$ инконгруэнтно плавится при $987^\circ C$; второй пик при $996^\circ C$ отвечает температуре ликвидуса.

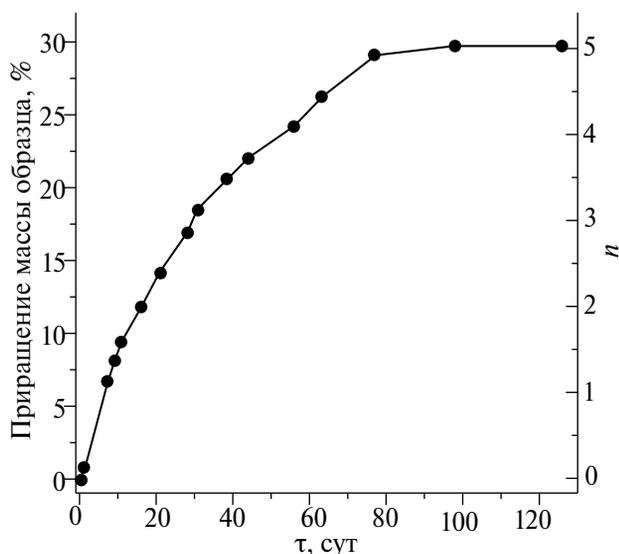


Рис. 3. Кривая поглощения паров воды порошком $\alpha-Zn_2P_2O_7$ при $25^\circ C$ и относительной влажности 75% (n – число сорбированных молекул воды в расчете на формульную единицу пирофосфата цинка).

Кривая поглощения паров воды порошком $\alpha-Zn_2P_2O_7$ приведена на рис. 3. Видно, что после 80 сут выдержки во влажной атмосфере масса образца увеличивается на 30% и становится практически постоянной, а его состав отвечает формуле $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

На рис. 4 приведена рентгенограмма образца пирофосфата цинка после насыщения парами воды. Все рефлексы хорошо индексируются орторомбической фазой $Zn_4(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$ [12] (карточка ICDD № 01-075-5365), состав которой соответствует более простой формуле $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Исследование полученного кристаллогидрата $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ методом СТА (рис. 5) показало, что в интервале от 60 до $400^\circ C$ происходит полное удаление кристаллизационной воды. Общая убыль массы за время измерений составила 22.5%, что в точности соответствует сорбции паров воды (30% по отношению к исходной массе навески безводного $\alpha-Zn_2P_2O_7$). Характер кривых ТГ (рис. 5а), ДСК (рис. 5б) и ионного тока (рис. 5в) подтверждает встраивание молекул H_2O в структуру кристаллогидрата и указывает на незначительный вклад поверхностной сорбции паров воды. Кроме того, на основании полученных данных можно заключить, что процесс дегидратации кристаллосольвата протекает в три стадии. Характеристики всех наблюдаемых термических эффектов и их отнесение суммированы в табл. 2. Отметим, что на кривой ДСК (рис. 5б) полностью воспроизвелся двойной эндотермический эффект вблизи температуры плавления $Zn_2P_2O_7$, наблюдавшийся для исходного вещества – безводного $Zn_2P_2O_7$ (рис. 2).

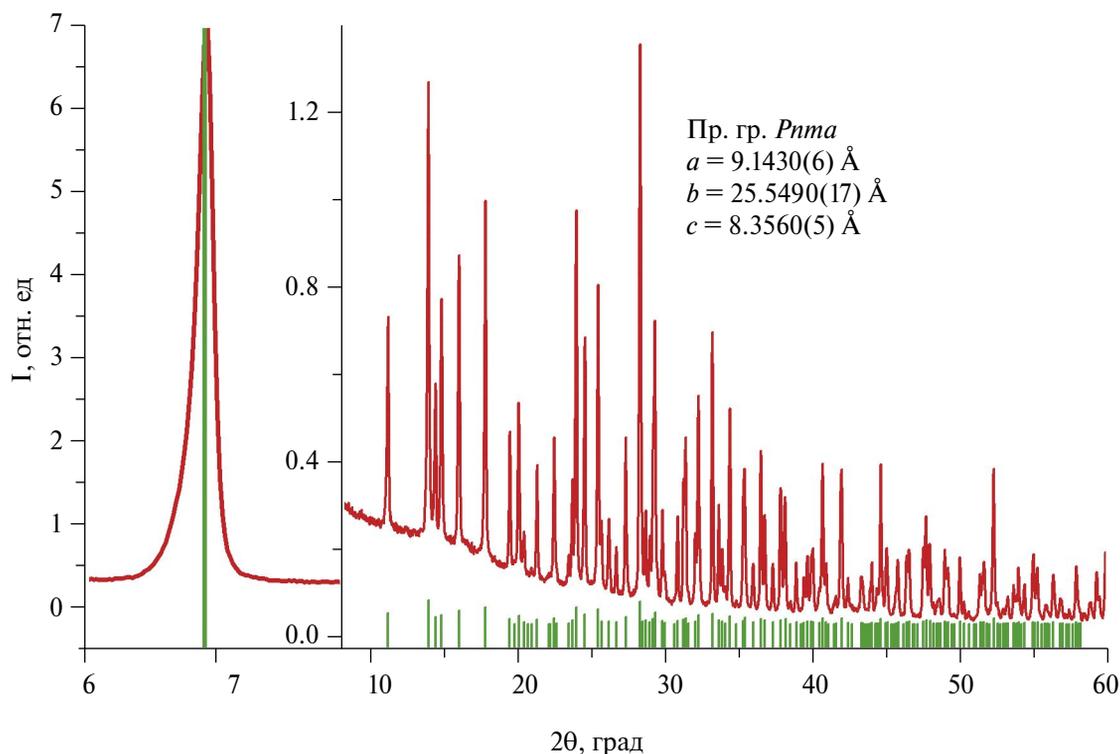


Рис. 4. Рентгенограмма полученного образца $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и штрих-рентгенограмма $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ICDD № 01-075-5365).

Процесс дегидратации кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ранее рассматривался авторами [13]. В более поздней работе [12] изучены кристаллическая структура и дегидратация идентичной по составу, но отличающейся по структурным характеристикам фазы, состав которой авторы обозначили как $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В обеих цитированных работах образцы кристаллогидратов были приготовлены методом кристаллизации из раствора после смешивания ZnCl_2 с $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [13] или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12]. Авторы [12, 13] отмечают ступенчатый характер дегидратации, но расходятся в трактовках природы протекающих процессов. Так, в работе [12] все наблюдаемые ниже 350°C эндотермические эффекты рассматриваются как относящиеся к поэтапному удалению молекул воды, полностью завершающемуся в указанном температурном интервале. В то же время, авторы [13] считают, что простое удаление воды из кристаллосольвата имеет место только ниже 120°C , тогда как далее вплоть до 200°C удаление остатков кристаллизационной воды протекает одновременно с превращением

безводного пирофосфата в ортофосфат по реакции



Выполненный нами прецизионный СТА, включавший в себя, в том числе, и масс-спектрометрические исследования, однозначно опровергает предположение о химической деградации пирофосфата до ортофосфата [13] и позволяет предложить следующую трехстадийную схему термических превращений кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ходе нагрева. На первой стадии удаляется примерно половина кристаллизационной воды (что может соответствовать либо превращению в $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$, либо формированию смеси разных кристаллогидратов), на второй образуется наиболее термически устойчивый представитель этого семейства $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который удерживает последнюю молекулу воды вплоть до 400°C (третья, завершающая, стадия дегидратации).

Полученные в настоящей работе кривые ТГ и ДСК (рис. 5) различаются в деталях, но в целом похожи на соответствующие кривые, приведенные в работах [12, 13]. Во всех

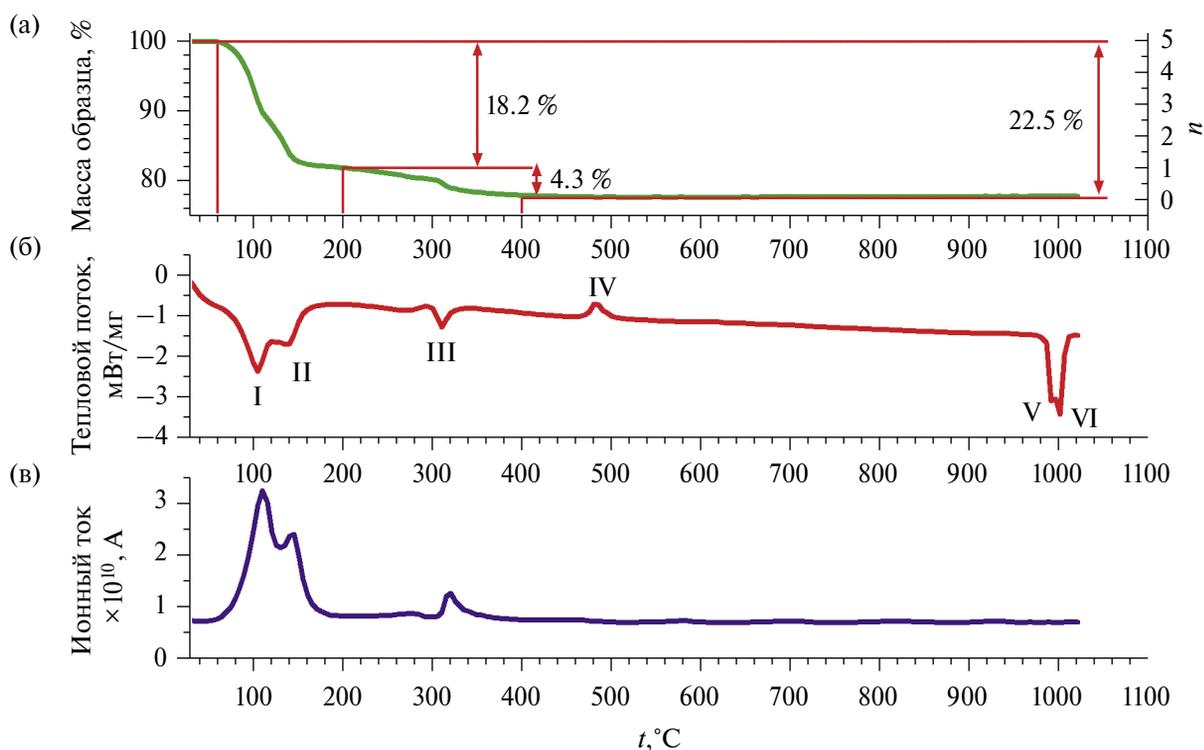


Рис. 5. Результаты СТА для образца $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: а – кривая ТГ, б – кривая ДСК, в – кривая ионного тока H_2O ($m = 18$).

случаях на кривой ДСК присутствует экзотермический эффект вблизи 500°C (в данной работе – эффект IV на рис. 5б). Авторы цитированных работ относят этот эффект к кристаллизации аморфного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образовавшегося в результате разрушения кристаллической структуры в ходе быстрого удаления молекул воды из кристаллогидрата. Интерпретация эффекта IV как монотропного перехода из метастабильного аморфного состояния в истинно устойчивое кристаллическое представляется вполне обоснованной. Возможно, рекристаллизация аморфизованной части имеет место и в области $250\text{--}300^\circ\text{C}$, предшествуя термическому разложению кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (эндотермический пик IV и область непосредственно перед ним на рис. 5б, которую также можно отнести к слабо выраженному экзотермическому эффекту).

Для исследования обратимости превращения α -модификации $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при поглощении паров воды в гидратированную форму навески полученного кристаллогидрата

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подвергали термообработке в различных режимах. Единичные изотермические отжиги $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выше температуры кристаллизации аморфизованной фазы (472°C , см. табл. 2), выполненные при $600, 700, 800$ и 900°C (время отжига 15 ч), показали, что во всех случаях формируется однофазный и хорошо кристаллизованный α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. На рис. 6 в качестве примера приведена рентгенограмма образца после термообработки при 700°C ; параметры ячейки полученного продукта в пределах погрешности совпадают с параметрами исходного α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл. 1). В изученном температурном интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$, расположенном между термическими эффектами (IV) и (V) (рис. 5б), состоянию термодинамического равновесия безводного пирофосфата цинка отвечает β -модификация, которая при охлаждении до $\sim 135^\circ\text{C}$ и далее до комнатной температуры превращается в α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [16]. Для детального исследования фазового состава продуктов полной дегидратации $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в более низкотемпературной

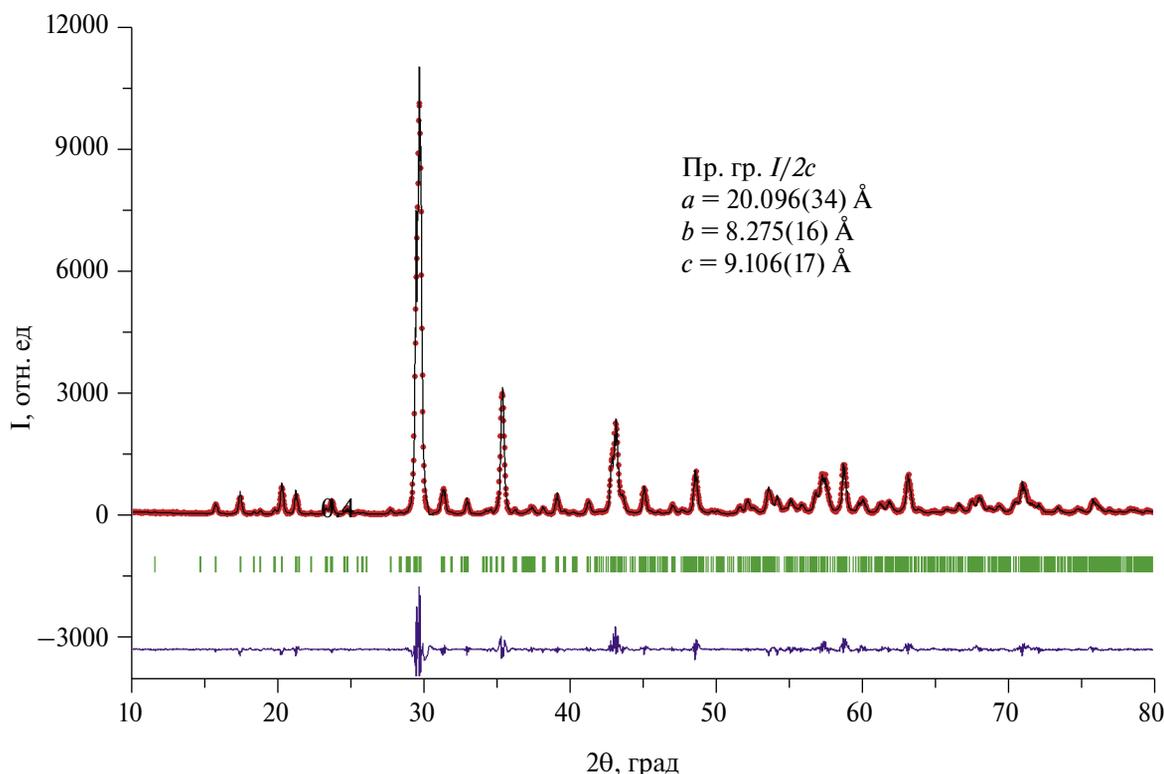


Рис. 6. Рентгенограмма α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученного после отжига $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 700°C (структурная модель α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ взята из статьи [16]).

области выполняли ступенчатые отжиги в интервале 450 – 500°C с шагом 10°C ; время изотермической выдержки на каждой ступени также составляло 15 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что во всех случаях продукт состоит из смеси двух полиморфных модификаций, α - и γ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, и содержит значительное количество аморфизованного пирофосфата цинка (метастабильная γ -модификация $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ описана в работе [18]). По мере увеличения температуры отжига доля доминирующей γ -фазы постепенно уменьшается, а примесной α -фазы растет. На рис. 7 приведена дифрактограмма продукта после отжига при 500°C . Количественная оценка состава этого образца без учета аморфизованного пирофосфата цинка дает 91 мас.% для γ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 9 мас.% для α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Таким образом, термообработка кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале 450 – 500°C не приводит к образованию однофазного γ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. В заключение продукт ступенчатых отжигов подвергли термообработке при 600°C (15 ч), в результате

чего при охлаждении получили однофазный α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена высокая гигроскопичность у соединения α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, способного сорбировать до 30 мас.% паров воды при 25°C из воздуха при относительной влажности 75%. Показано, что поглощение влаги приводит к формированию новой гидратированной кристаллической фазы $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ранее кристаллогидрат такого состава получали только путем кристаллизации из водных растворов [12, 13].

Показано, что удаление воды из $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ протекает в три стадии в интервале температур 60 – 400°C . Первая и вторая стадии отвечают потере 2.5 и 1.5 молекул H_2O соответственно; на третьей (высокотемпературной) стадии имеет место удаление последней, пятой, молекулы воды, что сопровождается аморфизацией пирофосфата цинка. Для полной регенерации исходно-

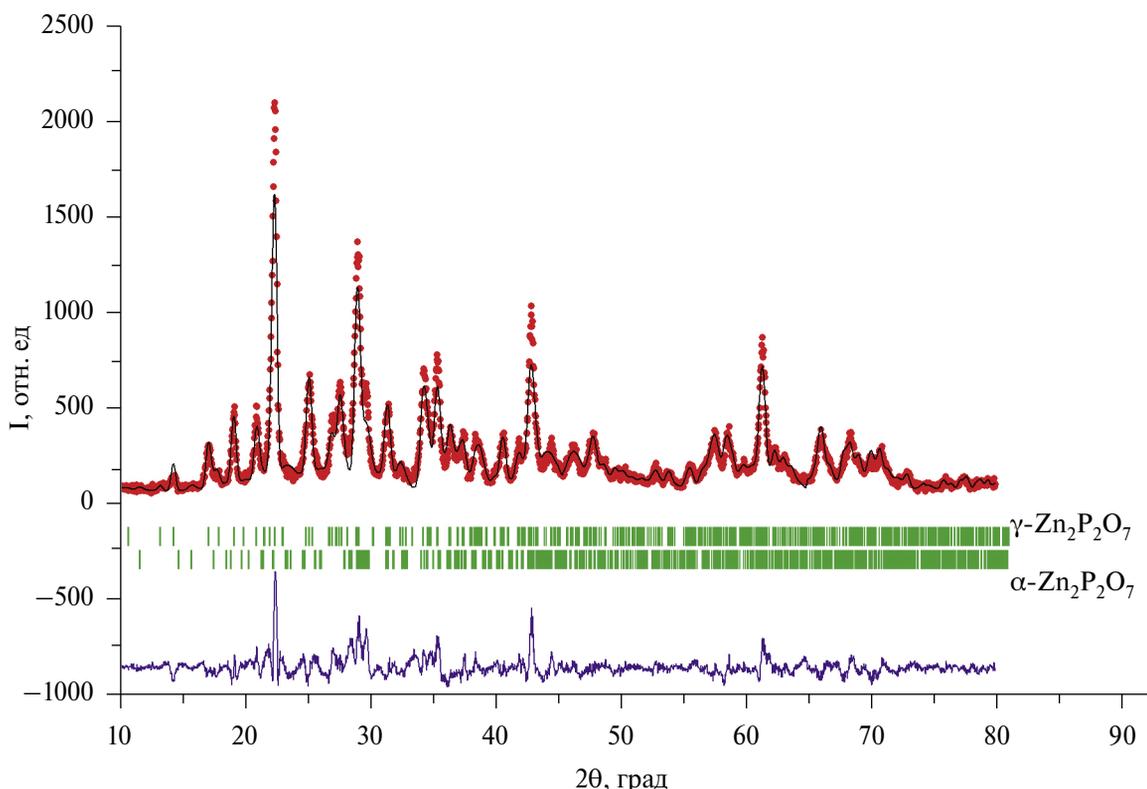


Рис. 7. Рентгенограмма образца $Zn_2P_2O_7$, полученного отжигом $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ при $500^\circ C$; структурные модели $\alpha-Zn_2P_2O_7$ и $\gamma-Zn_2P_2O_7$ взяты из статей [16] и [19] соответственно.

го соединения $\alpha-Zn_2P_2O_7$ необходима термообработка при температурах выше $600^\circ C$.

Установлен инконгруэнтный характер плавления соединения $Zn_2P_2O_7$, уточнена его температура плавления.

Новые данные о высокой гигроскопичности $\alpha-Zn_2P_2O_7$ существенно дополняют имеющуюся информацию и показывают важность контроля условий хранения и практического использования этого материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственными заданиями Института химии твердого тела УрО РАН (FUWF-2024-0014) и Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН («Поток» № 122021000031-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niu Y., Zhang Y., Xu M. A Review on Pyrophosphate Framework Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2019. № 7. P.15006. <https://doi.org/10.1039/c9ta04274a>
2. Alekseeva A.M., Tertov I.V., Mironov A.V., Mikheev I.V., Drozhzhin O.A., Zharikova E.V., Rozova M.G., Antipov E.V. Exploring Route for Pyrophosphate-based Electrode Materials: Interplay between Synthesis and Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. V. 646. № 14. P. 1260-1266. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000066>
3. Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Получение биодизельного топлива переэтерификацией триглицеридов в присутствии пирофосфата натрия // *Журн. прикл. химии*. 2019. Т. 92. № 10. С. 1283-1290. <https://doi.org/10.1134/S0044461819100074>
4. Patil S.S., Patil P.S. 3D Bode Analysis of Nickel Pyrophosphate Electrode: A Key to Understanding the Charge Storage Dynamics //

- Electrochim. Acta. 2023. V. 451. P. 142278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142278>
5. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Козюхин С.А., Сиротинкин В.П., Коновалов А.А., Каргин Ю.Ф., Баринов С.М., Комлев В.С. Термическая стабильность и люминесцентные свойства церийсодержащего трикальцийфосфата // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 408–418. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23040097>
 6. Ещенко Л.С., Коробко Е.В., Понятовский О.В. Получение и электрореологические свойства безводного ортофосфата алюминия // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 77–82. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010074>
 7. Bail A., Hansen T., Crichton W. Tetrapotassium Pyrophosphates γ - and Δ - $K_4P_2O_7$ // Powder Diffr. 2013. V. 28. № 1. P. 2–12. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000954>
 8. Colodero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and Applications of Metal Phosphates and Pyrophosphates as Proton Conductors // Materials. 2022. V. 15. № 4. P. 1292. <https://doi.org/10.3390/ma15041292>
 9. Gupta S.K., Ghosh P.S., Yadav A.K., Jha S.N., Bhattacharyya D., Kadam R.M. Origin of Blue-Green Emission in α - $Zn_2P_2O_7$ and Local Structure of Ln^{3+} Ion in α - $Zn_2P_2O_7$: Ln^{3+} ($Ln = Sm, Eu$): Time-Resolved Photoluminescence, EXAFS, and DFT Measurements // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 1. P. 167–178. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01788>
 10. Karaphun A., Sawadsitang S., Duangchuen T., Chirawatkul P., Putjuso T., Kumnorkaew P., Maensiri S., Swatsitang E. Influence of Calcination Temperature on Structural, Morphological, and Electrochemical Properties of $Zn_2P_2O_7$ Nanostructure // Surf. Interfaces. 2021. V. 23. P. 100961. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100961>
 11. Havewala N. B., Morris K. T., Shoup R. D. Method for Forming a Non-Hygroscopic Zinc-Phosphate Compound and a Zinc-Phosphate Glas: US Patent 5482526A. 1996.
 12. Assaouidi H., Butler I. S., Kozinski J., Bélanger-Gariépy F. Crystal Structure, Vibrational Spectra and Thermal Decomposition of a New Tetrazinc(II) Dipyrophosphate Decahydrate, $Zn_4(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$ // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. № 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1007/s10870-005-1154-7>
 13. Watanabe M., Onoda S. The Synthesis and Thermal Behaviour of Zinc Diphosphates // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 4356–4360. <https://doi.org/10.1007/BF00581095>
 14. Langlet M., Benali M., Pezron I., Saleh K., Guigon P., Metlas-Komunjer L. Caking of Sodium Chloride: Role of Ambient Relative Humidity in Dissolution and Recrystallization Process // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 86. P. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.014>
 15. Stöger B., Weil M., Dušek M. The $\alpha \leftrightarrow \beta$ Phase Transitions of $Zn_2P_2O_7$ Revisited: Existence of an Additional Intermediate Phase with an Incommensurately Modulated Structure // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2014. V. 70. № 3. P. 539–554. <https://doi.org/10.1107/S205252061401049X>
 16. Robertson B.E., Calvo C. Crystal Structure of α - $Zn_2P_2O_7$ // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. № 2. P. 120–133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90002-2)
 17. Katnack F.L., Hummel F.A. Phase Equilibria in the System ZnO - P_2O_5 // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. № 3. P. 125–133.
 18. Petrova M.A., Shitova V.I., Mikirticheva G.A., Popova V.F., Malshikov A. E. New Data on $Zn_2P_2O_7$ Phase Transformations // J. Solid State Chem. 1995. V. 119. № 2. P. 219–223. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80035-N](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80035-N)
 19. Bataille T., Bénard-Rocherullé P., Louër D. Thermal Behaviour of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of γ - $Zn_2P_2O_7$ from X-Ray Powder Diffraction Data // J. Solid State Chem. 1998. V. 140. № 1. P. 62–70. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7854>

УДК 541.123.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ LiF–K₂CrO₄–KCl–KBr ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻

©2024. г. А. С. Егорова *, М. А. Сухаренко, И. С. Портнова,

И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: kznva_anna@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 12.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г

Пятикомпонентная взаимная система Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ включает стабильный тетраэдр LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄, который выбран в качестве объекта исследования в настоящей работе. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов огранения, в которых – непрерывный ряд твердых растворов (НРТР). Экспериментальное исследование системы проведено методами ДТА и РФА. Установлены отсутствие в стабильных элементах системы точек невариантных равновесий и устойчивость НРТР, содержащих хлорид- и бромид-ионы. Определены температура плавления и координаты точки, лежащей на кривой моновариантных равновесий.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0002337X24020098, **EDN:** LHTWFG

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время область применения солевых композиций на основе галогенидов щелочных металлов становится все обширнее. Помимо традиционных направлений, появляются новые области для исследования. Например, захоронение радиоактивных отходов [1, 2]. Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах и построение фазовых диаграмм на их основе являются важнейшими этапами разработки новых составов функциональных материалов. Таким образом, исследование фазовых равновесий в системах с участием галогенидов, хроматов щелочных металлов является актуальной задачей современного материаловедения [3–10].

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ приведено в работе [11]. Древо фаз данной системы состоит из четырех

стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и стабильного гексатопы. Как видно, в каждом из стабильных и секущих элементов присутствуют хлориды и бромиды лития или калия.

В системах из хлоридов и бромидов щелочных металлов вероятно образование непрерывного ряда твердых растворов (НРТР). Это обусловлено изоструктурными свойствами данных элементов, то есть схожестью кристаллической решетки, ионных радиусов. Данный вывод подтверждает стабильность НРТР в тройных объектах LiF–KCl–KBr и KCl–KBr–K₂CrO₄ пятикомпонентной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ [11, 12].

Во всех стабильных элементах пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ возможны два варианта прогноза числа кристаллизующихся фаз:

- в случае устойчивости НРТР в стабильных тетраэдрах будут кристаллизоваться по три твердые фазы, одна из которых –

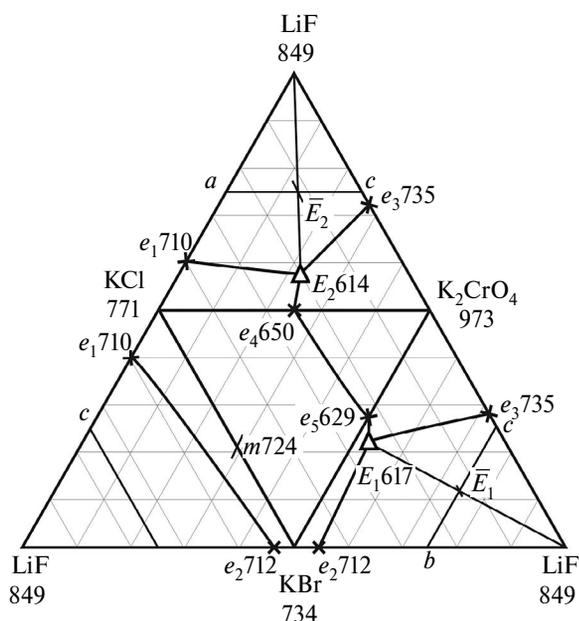


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄.

НРТР, а в стабильных пентагонах и гексагонах – по четыре твердые фазы;

- в случае распада НРТР в стабильных тетраэдрах будут кристаллизоваться по четыре твердые фазы, в стабильных пентагонах – пять, а в стабильном гексагопе – шесть твердых фаз.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран стабильный тетраэдр LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄ пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻.

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения выбранного объекта исследования. Концентрации всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов.

Двухкомпонентные системы. Система LiF–KCl имеет эвтектику *e*₁ при температуре 710°C и составе 19% LiF + 81% KCl. Кристаллизующиеся фазы – LiF и KCl [13].

Система LiF–KBr имеет двойную эвтектику *e*₂ при 712°C и составе 6% LiF + 94% KBr. Кристаллизующиеся фазы – LiF и KBr [13].

Система LiF–K₂CrO₄ имеет двойную эвтектику *e*₃ при 735°C и составе 45% LiF +

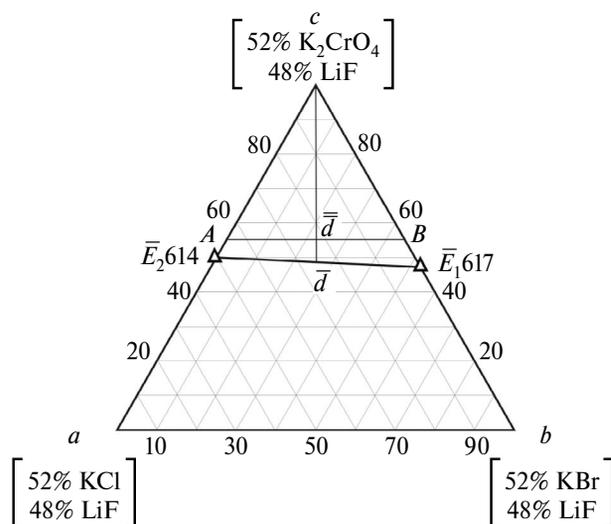


Рис. 2. Политермическое сечение *abc*.

55% K₂CrO₄. Кристаллизующиеся фазы – LiF и K₂CrO₄ [13].

Система KCl–KBr характеризуется НРТР с минимумом *m* при 724°C и 40.0% KCl + 60.0% KBr. Кристаллизующиеся фазы – KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [14].

Система KCl–K₂CrO₄ имеет эвтектику *e*₄ с температурой плавления 650°C и составом 52% KCl + 48% α-K₂CrO₄. Кристаллизующиеся фазы – KCl, α-K₂CrO₄ [15].

Система KBr–K₂CrO₄ имеет эвтектику *e*₅ с температурой плавления 629°C и составом 54% KBr + 46% α-K₂CrO₄, а также перитектику, содержащую 46% β-K₂CrO₄ при 666°C. Кристаллизующиеся фазы – KCl, α/β-K₂CrO₄ [15].

Трехкомпонентные системы. Система LiF–KCl–KBr содержит стабильный НРТР на основе хлорида и бромида калия. В системе зафиксирована кристаллизация двух фаз – LiF и KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [16].

Система KCl–KBr–K₂CrO₄ содержит стабильный НРТР на основе хлорида и бромида калия. В системе зафиксирована кристаллизация двух фаз – α-K₂CrO₄ и KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [16, 17].

Система LiF–KBr–K₂CrO₄ содержит эвтектику *E*₁ с температурой плавления 617°C и составом 4% LiF + 49.5% KBr + 46.5% α-K₂CrO₄. В системе зафиксирована кристаллизация трех фаз – LiF, KBr и α-K₂CrO₄ [17].

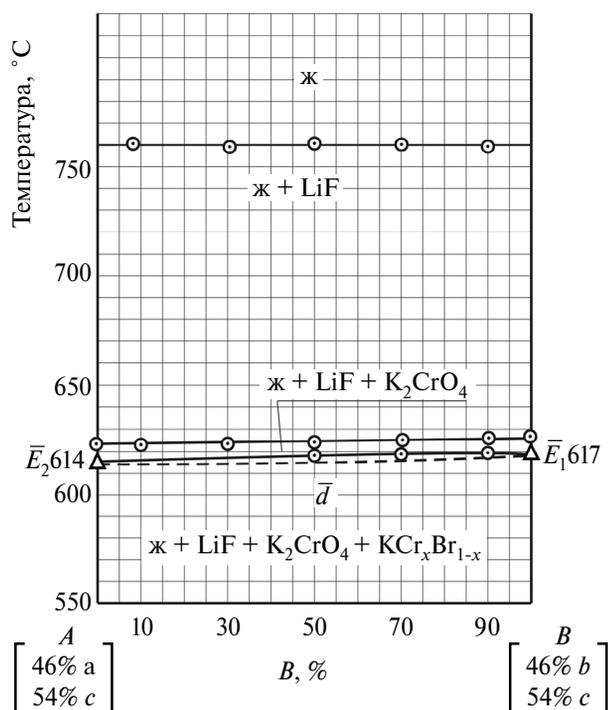


Рис. 3. Т-х-диаграмма политермического разреза АВ.

Система $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ содержит эвтектику E_2 с температурой плавления 614°C и составом 12% LiF + 44% KCl + 44% $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$. В системе зафиксирована кристаллизация трех фаз – LiF , KCl и $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$ [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении фазовых равновесий применялся метод дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [20]. Конструкция установки включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108–3 по ГОСТ 13498–68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al_2O_3 («ч.д.а.»). Для термостатирования холодных спаев при 0°C использовался сосуд Дьюара с тающим льдом. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и образования полиморфных модификаций безводных неорганических солей [21]. Исследования проведены до 750°C .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $10\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точ-

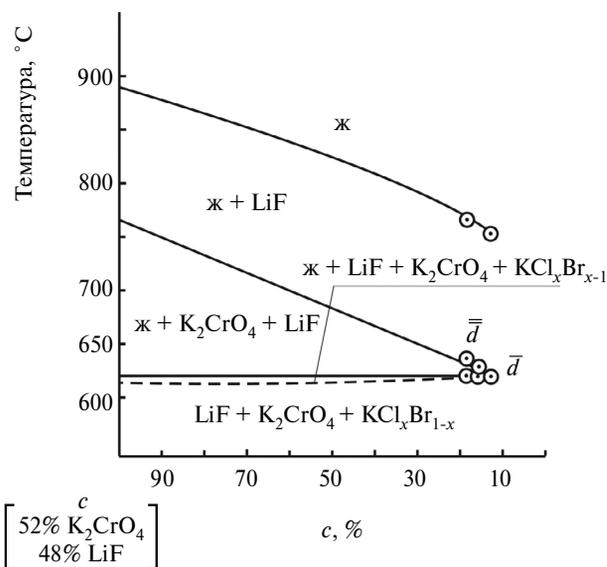


Рис. 4. Т-х-диаграмма политермического разреза.

ности взвешивания составов на аналитических весах ± 0.0001 г. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [22] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении $\text{CuK}\alpha$ с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\delta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаливали во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. (Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.)

В работе использовали следующие реактивы: LiF «х.ч.», Li_2CrO_4 «х.ч.», LiCl «х.ч.», LiBr «х.ч.», KCl «х.ч.», KBr «х.ч.» (содержание основного вещества 99.9 мас.%). Температуры плавления исходных солей,

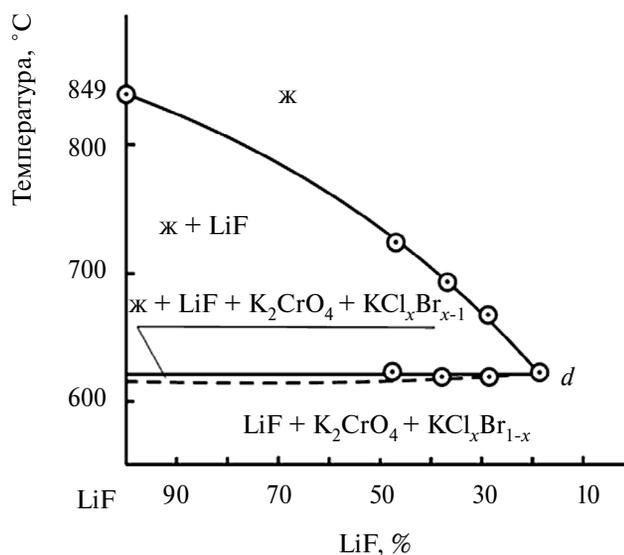


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза LiF-d-d.

определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$), соответствуют справочным данным [22], следовательно, влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительны. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с силикагелем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Развертка граневых элементов изучаемого тетраэдра представлена на рис. 1. Для проведения экспериментального исследования в объеме кристаллизации фторида лития было

выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [52% KCl + 48% LiF]; *b* [52% KBr + 48% LiF]; *c* [52% K_2CrO_4 + 48% LiCl]) (рис. 2). В данном сечении для дальнейшего изучения выбран политермический разрез *AB* (*A* [46% *a* + 54% *c*]; *B* [46% *b* + 54% *c*]). T-x-диаграмма политермического разреза разреза *AB* приведена на рис. 3. Из T-x-диаграммы видно, что эффекты эвтектической кристаллизации отсутствуют.

Исследованием двух политермических разрезов (рис. 4), LiF (рис. 5) выявили температуру плавления и состав сплава, отвечающего точке *d*, лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 : 616°C , 18% LiF + 42.6% K_2CrO_4 + 19.7% KCl + 19.7% KBr. Методом РФА экспериментально исследован сплав, отвечающий составу точки *d*; его дифрактограмма приведена на рис. 6, из которого видно, что в стабильном тетраэдре существуют три твердые фазы: LiF, K_2CrO_4 и НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой пятикомпонентной взаимной системе во всех стабильных и секущих элементах древа фаз одновременно содержатся хлориды и бромиды лития и калия, которые имеют изоморфное строение и после расплавления образуют единую твердую фазу. Поэтому в стабильных элементах возможны два варианта прогноза кристаллизующихся фаз: первый – в случае устойчивости твердых растворов, второй – в случае распада твердых растворов.

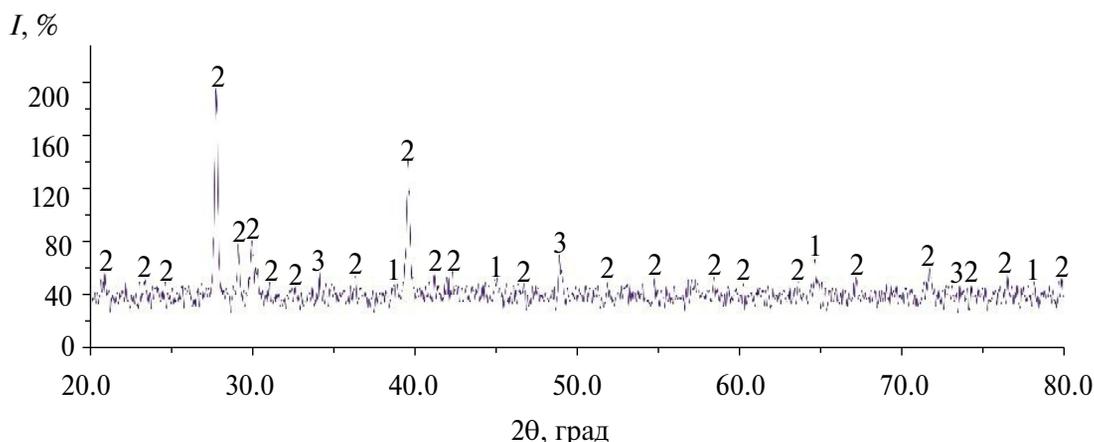


Рис. 6. Дифрактограмма стабильного тетраэдра LiF-KCl-KBr-K₂CrO₄: 1 – LiF, 2 – K₂CrO₄, 3 – НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

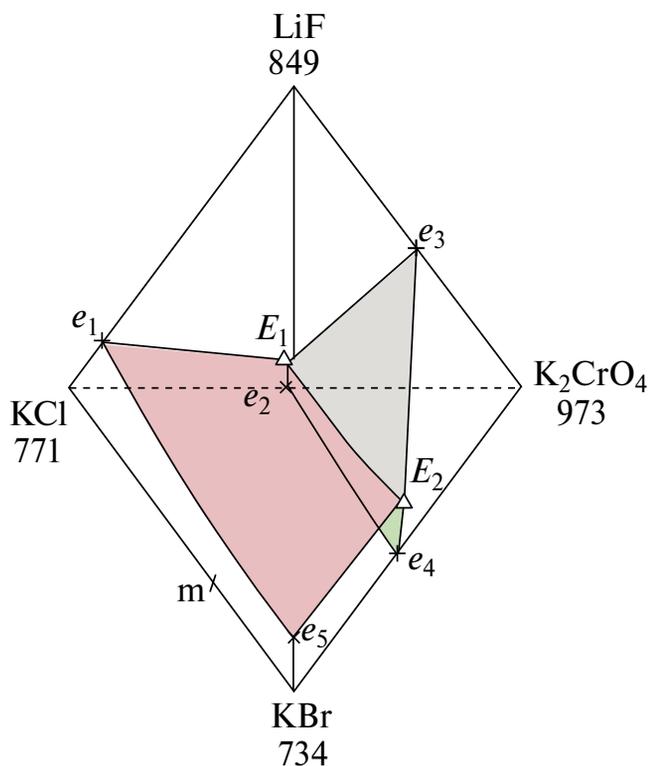


Рис. 7. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$

Экспериментальные исследования стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$, проведенные методами ДТА и РФА, подтвердили первый вариант прогноза кристаллизующихся фаз, то есть НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ является устойчивым и не распадается. В стабильном тетраэдре после расплавления и кристаллизации присутствуют три твердые фазы – фторид лития, хромат калия и НРТР на основе хлорида и бромида калия.

Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ методом ДТА показало, что совместная кристаллизация четырех твердых фаз отсутствует, что свидетельствует об устойчивости НРТР на основе хлорида и бромида калия и отсутствии четверных точек невариантных равновесий. Эти выводы можно сделать из политермического разреза AB (рис. 3). Линии первичной и вторичной кристаллизации представлены на разрезе в виде плавных кривых. Они соответствуют кристаллизации фторида лития и совместной кристаллизации фторида лития и хромата калия соответственно. Линия третичной кристаллизации представлена в виде «линзы» и соответствует

совместной кристаллизации фторида лития, хромата калия, НРТР на основе хлорида и бромида калия. Видно, что на линии вторичной кристаллизации отсутствуют экстремумы. $T-x$ -диаграмма представлена следующими полями: выше линии ликвидуса – поле жидкости, между линиями первичной и вторичной кристаллизации – поле совместного сосуществования жидкости и фторида лития, между линиями вторичной и третичной кристаллизации – поле совместного сосуществования жидкости, фторида лития и хромата калия, поле внутри «линзы» – совместное сосуществование жидкости, фторида лития, хромата калия и НРТР на основе хлорида и бромида калия. Ниже линзы – поле совместного сосуществования трех твердых фаз: фторида лития, хромата калия и НРТР.

Также отсутствие в системе четырех твердых фаз подтверждено методом РФА (рис. 6). Из дифрактограммы видно, что в стабильном тетраэдре существуют три твердые фазы – LiF , K_2CrO_4 и НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Рефлексы фазы твердых растворов лежат в области между справочными данными для хлорида и бромида калия.

Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ показан на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стабильных элементов пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов, бромидов и хроматов лития и калия спрогнозировано число кристаллизующихся фаз. Для каждого элемента существуют два варианта прогноза: в случае устойчивости и в случае распада твердых растворов на основе хлоридов и бромидов лития и калия. В ходе экспериментального исследования стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе молибдатов и вольфрамов натрия и бария устойчивы, следовательно, во всех симплексах реализуется первый вариант прогноза кристаллизующихся фаз.

В ходе экспериментального исследования секущего треугольника $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ методами ДТА и РФА подтвержден

первый вариант прогноза. В тетраэдре отсутствуют точки невариантных равновесий.

В результате экспериментального исследования методом ДТА выявлены температура плавления и состав точки d , лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 , соединяющей тройные эвтектики на противоположных гранях тетраэдра. Экспериментальное исследование образца выявленного состава, проведенное методом РФА, подтвердило наличие в нем трех твердых фаз — фторида лития, хромата калия и НРТР KCl_xVr_{1-x} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № FSSE-2023-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И., Белоногов М.Н., Волков И.А., Симоненко В.А., Шереметьева У.Ф. Быстрый жидкосолевым реактор на основе эвтектики $LiF-NaF-KF$ как сжигатель Np , Am , Cm // Атомная энергия. 2019. Т. 126. № 3. С 123-132.
2. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г., Рыкованов Г.Н., Симоненко В.А., Хмельницкий Д.В. Сравнительный анализ трансмутации в реакторе-сжигателе на основе солей $LiF-NaF-KF$ и $LiF-BeF_2$ // Атомная энергия. 2022. Т. 134. № 4. С. 195–200.
3. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе $Cd-Ga-As-Te$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1281–1285. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120125>
4. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А. Фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-, Br^-$ и исследование стабильного пятивершинника $LiF-KCl-KBr-NaBr-NaCl$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 952–960. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>.
5. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
6. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др. Фазовая диаграмма системы $NaF-CaF_2$ и электропроводность твердого раствора на основе CaF_2 // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1472–1478. <https://doi.org/10.1134/S003602361611005X>.
7. Гаматаева Б.Ю., Курбанова С.Н., Гасаналиев А.М. и др. Фазовые равновесия в системе $LiCl-LiVO_3-V_2O_5$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 145–150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020050>.
8. Огарков А.И., Восков А.Л., Ковалев И.А. и др. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $U-Zr-N$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080236>
9. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.1134/S003602442106008X>
10. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $K^+, Ba^{2+} || Br^-, MoO_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1337–1343. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
11. Демина М.А. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной системе $Li, K || F, Cl, Br, MoO_4$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара. 2014. 28 с.
12. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А. и др. Исследование стабильных треугольников $LiF-KBr-Li_2CrO_4$ и $LiF-KBr-K_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, бромидов и хроматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 112–121. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010043>
13. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
14. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей.

- Т.1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с
16. Демина М. А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446–1452. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>
17. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670–676. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16050056>.
18. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927–930. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070035>
19. Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. и др. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 10. С. 148–151.
20. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
21. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 297 с.
22. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.

УДК 541.123.3

ДРЕВО ФАЗ, ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ NaF–KF–MgF₂

© 2024 г. И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко, Е. М. Дворянова

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*e-mail: sukhareno_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2023 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

В трехкомпонентной системе NaF–KF–MgF₂ проведено разбиение на симплексы геометрическим методом и построено древо фаз, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных треугольников, разделенных тремя стабильными секущими. Прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз для стабильных элементов системы осуществлен на основе полученного древа фаз. Описание химического взаимодействия в трехкомпонентной системе проведено методом ионного баланса. Соединения, находящиеся на двойных сторонах треугольника составов, позволили получить четырехугольники с диагоналями, в точках пересечения которых протекают реакции обмена – основные реакции, происходящие в системе. Экспериментальные исследования, проведенные методом термогравиметрии, подтверждают протекание реакций на сторонах и внутри треугольника составов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, метод ионного баланса, трехкомпонентная система, соединение конгруэнтного плавления, точка эквивалентности

DOI: 10.31857/S0002337X24020102, **EDN:** LHTCDZ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых равновесий в различных многокомпонентных системах – водных [1–4], органических [5, 6], оксидных [7, 8], солевых [9–14] и металлических [15–18] – представляет большой интерес для исследователей. Тем не менее, расплавляемые солевые смеси из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов остаются недостаточно хорошо изученными. Исследование фазовых равновесий и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах имеет важное значение: как фундаментальное – для пополнения базы данных по системам различной мерности, так и практическое – для разработки новых составов функциональных материалов.

Цель настоящей работы – теоретическое и экспериментальное исследование трехкомпонентной системы из фторидов натрия, калия и магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступает трехкомпонентная солевая система из фторидов натрия, калия и магния [19]. Построение древа фаз изучаемой системы проведено геометрическим методом. Древо фаз позволило провести прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз. Теоретическое описание химического взаимодействия проведено методом ионного баланса с учетом термодинамических данных по индивидуальным веществам и двойным соединениям.

Экспериментальные исследования проводили методом термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1200 в режиме контролируемой скорости нагревания 20°С/мин до 1100°С на воздухе в платиновых тиглях. Составы всех смесей, приведенных в работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов. Масса исходных смесей

Таблица 1. Данные по индивидуальным веществам [20–22]

Вещество	Температура плавления, °С	Энтальпия образования, $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Энергия Гиббса образования, $\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Энтальпия образования, $\Delta_f H_{1073}^{\circ}$, кДж/моль	Энергия Гиббса образования, $\Delta_f G_{1073}^{\circ}$, кДж/моль
NaF	996±1	-572.831	-542.572	-334.591	-368.792
KF	858±1	-566.095	-536.426	-575.667	-491.597
MgF ₂	1263±3	-1124.240	-1071.124	-1118.935	-984.357
NaMgF ₃	1029.5±1	-1713.766	-1635.496	-1694.602	-1476.314
KMgF ₃	1075±20	-1690.335	-1607.550	-1453.526	-1353.149
K ₂ MgF ₄	870	-2256.43	-2143.976	-1788.117	-1721.941

составляла 1 г, точность взвешивания составов на аналитических весах ±0.0001 г.

В работе использовали реактивы следующих марок: NaF «ч.д.а.» (ГОСТ 4463-76, содержание основного вещества 99.0%), KF «ч.д.а.» (ГОСТ ГОСТ 20848-75, 99.5%), MgF₂ «ч.» (ГОСТ 7204-77, 99.0%). Температуры плавления фторидов натрия и калия соответствовали справочным данным [20–22], температуру плавления фторида магния не измеряли, поскольку это не позволяли осуществить условия эксперимента.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Трехкомпонентная система NaF–KF–MgF₂ была исследована ранее визуально-политермическим методом, построена поверхность ликвидуса (рис. 1) [19]. В настоящей работе

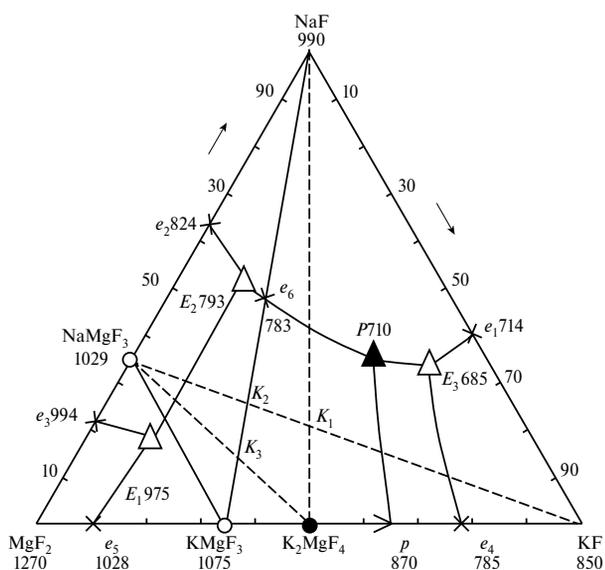


Рис. 1. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной системы NaF–KF–MgF₂ на треугольник составов.

построено древо фаз системы с учетом того, что на стороне NaF–MgF₂ образуется одно соединение NaMgF₃, а на стороне KF–MgF₂ образуются два соединения – KMgF₃ и K₂MgF₄. Древо фаз системы линейное, включает четыре стабильных треугольника MgF₂–NaMgF₃–KMgF₃, NaF–NaMgF₃–KMgF₃, NaF–KMgF₃–K₂MgF₄, NaF–K₂MgF₄–KF, соединяющиеся между собой стабильными секущими NaMgF₃–KMgF₃, NaFKMgF₃, KF–K₂MgF₄, являющимися общими сторонами двух смежных стабильных треугольников (рис. 2).

В табл. 1 приведены данные по индивидуальным веществам: температуры плавления, а также энтальпии и энергии Гиббса образования для стандартных условий и для температуры, близкой к температурам плавления тройных эвтектик системы (800°C) [20–23]. Данные по температурам плавления и составам двойных и тройных эвтектик системы сведены в табл. 2 [19, 24]. Видно, что соединение K₂MgF₄ – инконгруэнтного плавления (872°C), соединения KMgF₃ (1050°C) и NaMgF₃ (1023°C) – конгруэнтного плавления. Данные по температурам плавления соединений в табл. 1 и 2 различаются, в дальнейших исследованиях принимаем данные, приведенные в табл. 1 [20–22].

В работе спрогнозированы количество и составы кристаллизующихся фаз в стабильных секущих и стабильных треугольниках с использованием данных табл. 1 и 2. Результаты прогноза сведены в табл. 3.

Древо фаз, кроме прогноза кристаллизующихся фаз, является основой для описания физико-химического взаимодействия методом ионного баланса, так как соедине-

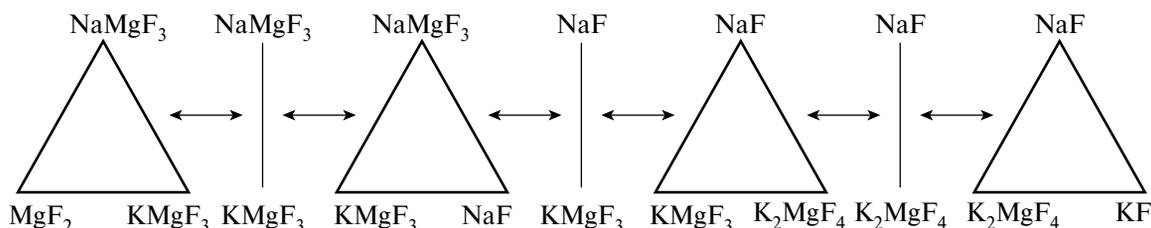
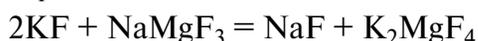


Рис. 2. Древо фаз системы NaF–KF–MgF₂.

ния позволяют получить четырехугольники с диагоналями, для смесей в точках пересечения которых возможно протекание реакций обмена – основных реакций:

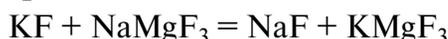
Точка K_1 :



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = + 16.7 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = + 21.8 \text{ кДж}),$$

$$(\Delta_r H^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{800} = 0 \text{ кДж});$$

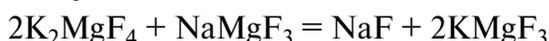
Точка K_2 :



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = + 16.7 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = + 21.8 \text{ кДж}),$$

$$(\Delta_r H^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{800} = 0 \text{ кДж});$$

Точка K_3 :



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = + 16.7 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = + 21.8 \text{ кДж}),$$

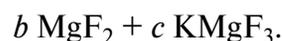
$$(\Delta_r H^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}).$$

Приведенные реакции термодинамически невозможны при стандартных условиях. Для температуры 800°C все реакции в точках конверсии находятся в состоянии равнове-

сия, следовательно, секущие являются стабильными.

Кроме основных реакций в точках конверсии K , метод ионного баланса позволил на основе древа фаз описать взаимодействие для смесей, входящих в систему NaF–KF–MgF₂.

1. Возьмем исходную смесь, включающую соли $2NaF + 3KF + 4MgF_2$. Запишем уравнение для симплекса NaMgF₃–MgF₂–KMgF₃ в общем виде:



Для определения коэффициентов a , b , c составим систему линейных уравнений для ионов

$$\begin{cases} a = 2 = Na^+ \\ c = 3 = K^+ \\ a + b + c = 4 = Mg^{2+} \end{cases}$$

$$a = 2, c = 3, b = -1.$$

Так как коэффициент $b < 0$, то после расплавления и кристаллизации состав не принадлежит симплексу NaMgF₃–MgF₂–KMgF₃.

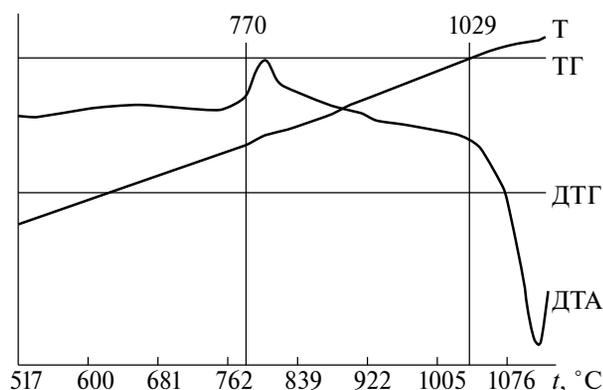


Рис. 3. Результаты термического анализа при нагреве образца состава 33.3% NaF + 66.7% MgF₂.

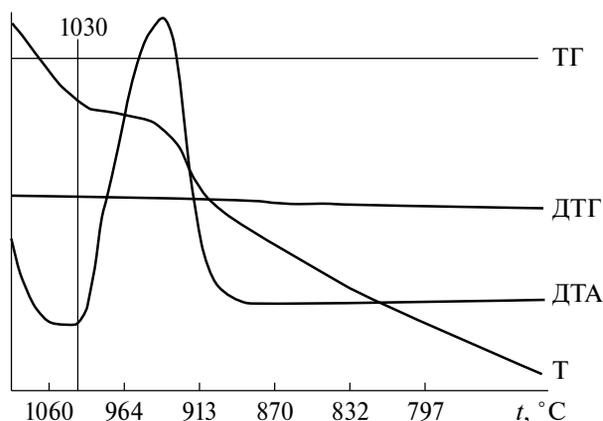
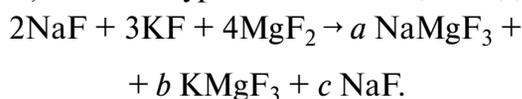


Рис. 4. Результаты термического анализа при охлаждении образца состава 33.3% NaF + 66.7% MgF₂.

Таблица 2. Данные по двухкомпонентным системам [19, 24]

Система	Нонвариантная точка, температура плавления и состав смеси (экв.%)	Твердые фазы	Фазовая реакция
NaF–KF	e_1 714°C, 40% NaF + 60% KF	NaF, α (ОТР на основе KF с содержанием 5% NaF)	$ж \rightleftharpoons NaF + \alpha$
NaF–MgF ₂	e_2 824°C, 63.1% NaF + 36.9% MgF ₂	NaF, NaMgF ₃	$ж \rightleftharpoons NaF + NaMgF_3$
	D_1 1023°C 33.4% NaF + 66.6 MgF ₂	NaMgF ₃	$ж \rightleftharpoons NaMgF_3$
	e_3 994°C, 22.2% NaF + 77.8% MgF ₂	NaMgF ₃ , MgF ₂	$ж \rightleftharpoons MgF_2 + NaMgF_3$
KF–MgF ₂	e_4 785°C, 78.3% KF + 21.7% MgF ₂	KF, K ₂ MgF ₄	$ж \rightleftharpoons KF + K_2MgF_4$
	p 872°C, 64.1% KF + 35.9% MgF ₂	K ₂ MgF ₄ , KMgF ₃	$ж + KMgF_3 \rightleftharpoons K_2MgF_4$
	D_2 1090°C, 33.3% KF + 66.7% MgF ₂	KMgF ₃	$ж \rightleftharpoons KMgF_3$
	e_5 1028°C, 10.4% KF + 89.6% MgF ₂	KMgF ₃ , MgF ₂	$ж \rightleftharpoons MgF_2 + KMgF_3$
NaF–KF–MgF ₂	E_1 975°C, 69.7% MgF ₂ +21.5% NaF+ 8.8% KF	MgF ₂ , KMgF ₃ , NaMgF ₃	$ж \rightleftharpoons MgF_2 + KMgF_3 + NaMgF_3$
	E_2 798°C, 36.7% MgF ₂ +51.0% NaF+ 12.3% KF	NaF, KMgF ₃ , NaMgF ₃	$ж \rightleftharpoons NaF + KMgF_3 + NaMgF_3$
	E_3 685°C, 12.2% MgF ₂ +32.4% NaF+ 55.4% KF	NaF, KF, K ₂ MgF ₄	$ж \rightleftharpoons NaF + \alpha + K_2MgF_4$
	P 710°C, 19.8% MgF ₂ +35.1% NaF+ 45.1% KF	NaF, K ₂ MgF ₄ , KMgF ₃	$ж + KMgF_3 = NaF + K_2MgF_4$

Рассмотрим симплекс NaMgF₃–KMgF₃–NaF, запишем уравнение в общем виде:

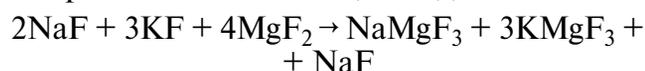


Определим коэффициенты a , b и c из системы уравнений

$$\begin{cases} c + a = 2 = Na^+ \\ b = 3 = K^+ \\ a + b = 4 = Mg^{2+} \end{cases}$$

$$a = 1, b = 3, c = 1.$$

Уравнение имеет общий вид:



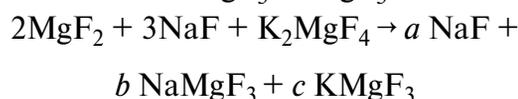
$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -16.689 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -21.800 \text{ кДж}),$$

$$(\Delta_r H^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}).$$

Состав после расплавления и кристаллизации принадлежит симплексу NaMgF₃–KMgF₃–NaF.

2. Возьмем еще три соли 2MgF₂ + 3NaF + K₂MgF₄ и запишем общее уравнение для симплекса NaFKMgF₃–NaMgF₃:



$$\begin{cases} a + b = 3 = Na^+ \\ c = 2 = K^+ \\ b + c = 4 = Mg^{2+} \end{cases}$$

$$c = 2, b = 1, a = 2.$$

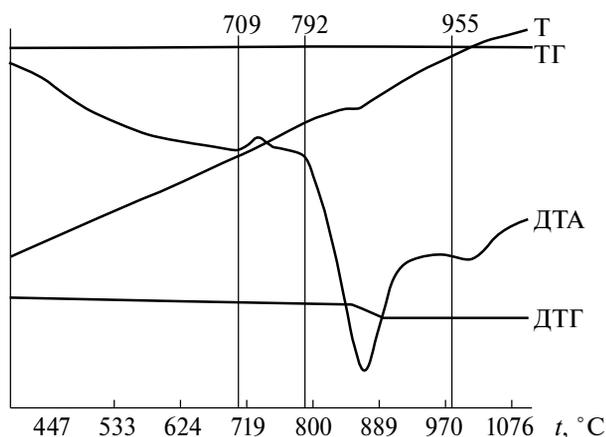


Рис. 5. Результаты термического анализа при нагреве образца состава 25% KF + 75% NaMgF₃.

Все коэффициенты положительные, поэтому уравнение в общем виде запишем так:
 $2\text{MgF}_2 + 3\text{NaF} + \text{K}_2\text{MgF}_4 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{NaMgF}_3 + 2\text{KMgF}_3$

$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -16,691 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -21,800 \text{ кДж}),$$

$$(\Delta_r H^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{800} = 0 \text{ кДж}).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование образцов следующих составов: 33.3% NaF + 66.7% MgF₂ (соединение конгруэнтного плавления NaMgF₃), 25% KF + 75% NaMgF₃ (точка эквивалентности K₂). Результаты термического анализа при нагреве и охлаждении данных составов приведены на рис. 3–6.

На ДТА-кривой нагрева образца состава 33.3% NaF + 66.7% MgF₂ (рис. 3) наблюдается экзоэффект при температуре 770°C, соответствующей температуре начала реакции образования химического соединения: NaF + MgF₂ = NaMgF₃. Далее следует эндоэффект при температуре 1029°C, которая соответствует температуре ликвидуса. Потеря массы образца незначительна и составляет 0.2%. На ДТА-кривой охлаждения образца состава 33.3% NaF + 66.7% MgF₂ (рис. 4) наблюдается один большой экзоэффект, соответствующий температуре кристаллизации соединения конгруэнтного плавления NaMgF₃. Таким образом, экспериментально

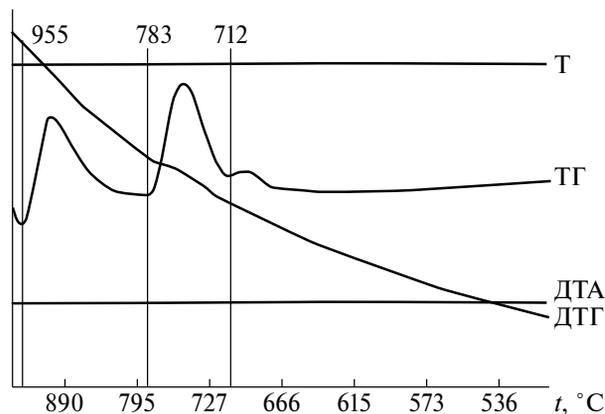


Рис. 6. Результаты термического анализа при охлаждении образца состава 25% KF + 75% NaMgF₃.

доказано, что в системе NaFMgF₂ происходит образование соединения конгруэнтного плавления с дистектикой при 1029°C, что подтверждает данные [20].

На рис. 5 приведена ДТА-кривая нагрева образца состава 25% KF + 75% NaMgF₃. Первый экзоэффект при 709°C соответствует появлению жидкой фазы за счет контактного плавления и начала химической реакции KF + NaMgF₃ = NaF + KMgF₃ [24]. Далее прослеживаются два эндоэффекта: первый при 792°C отвечает температуре плавления, близкой к температуре плавления тройной эвтектики в симплексе NaMgF₃–KMgF₃–NaF, второй при 955°C отвечает температуре ликвидуса. Потеря массы составила 1.23%.

На ДТА-кривой охлаждения (рис. 6) образца состава 25% KF + 75% NaMgF₃ наблюдается следующая картина: первый экзоэффект при 955°C отвечает температуре ликвидуса, второй при 783°C – температуре плавления состава, отвечающего перевальной точке e₆ на моновариантной кривой E₂P, третий при 712°C – температуре плавления, близкой к температуре плавления тройной перитектики в симплексе KF–K₂MgF₄–NaF.

Исходя из данных расчета не все реакции для смесей в точках эквивалентности и произвольно выбранных составов реализуются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В трехкомпонентной системе NaF–KF–MgF₂ проведено разбиение на симплексы геометрическим методом, на основании которого спрогнозированы количество и со-

Таблица 3. Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы NaF–KF–MgF₂

Стабильная секущая	Фазы	Стабильный треугольник	Фазы
NaMgF ₃ –KMgF ₃	NaMgF ₃ , KMgF ₃	MgF ₂ NaMgF ₃ –KMgF ₃	MgF ₂ , NaMgF ₃ , KMgF ₃
KMgF ₃ NaF	KMgF ₃ , NaF	NaMgF ₃ –KMgF ₃ NaF	NaMgF ₃ , KMgF ₃ , NaF
K ₂ MgF ₄ NaF	K ₂ MgF ₄ , NaF	KMgF ₃ NaFK ₂ MgF ₄	KMgF ₃ , NaF, K ₂ MgF ₄
		KFNaFK ₂ MgF ₄	α, NaF, K ₂ MgF ₄

ставы кристаллизующихся фаз. Описание химического взаимодействия провели для точек эквивалентности, т.е. точек пересечения стабильных и нестабильных секущих, и методом ионного баланса для любых составов системы с учетом термодинамических данных по индивидуальным веществам и соединениям.

Описаны реакции химического взаимодействия для исходных составов из трех соединений. Как показывают термодинамические расчеты, при стандартных условиях реализуются не все возможные реакции.

Экспериментальные исследования, проведенные методом термического анализа, подтверждают фазовый комплекс системы, экзотермический характер образования соединения NaMgF₃ и эндотермический характер реакции смеси в точке K₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах 0...–66°C // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172–1174. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080116>
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Кириленко И.А. и др. Исследование фазовых равновесий в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода при температурах 0...–39°C // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1491–1494. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600494>
3. Елохов А.М. Фазовые равновесия в системе перхлорат натрия–оксиэтилированный алкиламин–вода в интервале температур 58–90°C // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1805–1810. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601195>
4. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. Фазовые равновесия в системах нитрат или хлорид щелочноземельного металла–формиат натрия–вода // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810–1817. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2210035X>
5. Солонина И.А., Макаев С.В., Родникова М. и др. Низкотемпературные фазовые равновесия в системе этиленгликоль–ацетон // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 210–215. <https://doi.org/10.31857/S0044453723020267>
6. Морозов С.А., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. и др. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе дифенил–н–тетракозан // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 628–633. <https://doi.org/10.31857/S0044453722050223>
7. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. Фазообразование в системе MgO–B₂O₃–P₂O₅ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1638–1645. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600591>
8. Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В. и др. Фазовые равновесия и химические взаимодействия в системах Mn₂O₃–ZnO–SiO₂, Mn₃O₄–ZnO–SiO₂ и MnO–ZnO–SiO₂ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1779–1785. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601347>
9. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Исаков С.И. Фазовые равновесия в системе CaMoO₄–CaSO₄–CaF₂–CaCl₂ // Неорган. материа-

- лы. 2023. Т. 59. № 5. С. 515–520. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23050020>
10. *Гаркушин И.К., Матвеев А.А., Сухаренко М.А.* Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1792–1798. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23700253>
11. *Кожевникова Н.М.* Фазообразование в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{BaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и свойства люминофора $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 100–106. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010128>
12. *Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И. и др.* Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
13. *Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М. и др.* Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и исследование стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$ // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 904–910. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080043>
14. *Бурчаков А.В., Мякинкова О.Н., Умарова А.С. и др.* Моделирование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 517–528. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601912>
15. *Хвостиков В.П., Хвостикова О.А., Потапович Н.С. и др.* Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Al}-\text{Ga}-\text{As}-\text{Bi}$ при 900°C // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 7. С. 721–725. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23070084>
16. *Восков А.Л., Ковалев И.А., Кочанов Г.П. и др.* Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $\text{Nb}-\text{Zr}-\text{N}$ // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 530–537. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22050116>
17. *Федоров П.П., Попов А.А., Шубин Ю.В. и др.* Фазовая диаграмма системы никель–платина // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
18. *Баженова И.А., Шакирова Ю.Д., Хван А.В. и др.* Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе железо–гольмий // Журн. физ. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1717–1723. <https://doi.org/10.31857/S0044453722120056>
19. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. II. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 585 с.
20. Термические константы веществ. Вып. X. Ч.1. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 299 с.
21. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 2. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr. / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 440 с.
22. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra / Под ред. В.П. Глушко. М., 1979. 574 с.
23. *Varin I., Platzki G.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 3rd Ed. 1885 p.
24. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 304 с.

УДК 546.8

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2024 г. О. П. Лазукина *, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук, Россия, 603137
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

**e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав образцов ванадия, ниобия и тантала, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива элементов 5-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 5-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, ванадий, ниобий, тантал

DOI: 10.31857/S0002337X24020117, **EDN:** LHQKCP

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных современному уровню чистоты простых веществ и их соединений и его отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. В работах [1–4] были рассмотрены 1–4-я группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева. Настоящая статья посвящена элементам 5-й группы: ванадию, ниобию и танталу. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [5]. За 20 лет произошло повышение уровня чистоты элементов 5-й группы ПС, производимых зарубежными фирмами: ниобия и тантала – с 4N до 5N, ванадия – с 4N5 до 5N по содержанию примесей металлов [5,6].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов ванадия, ниобия и тантала Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным

анализа применен метод, использованный в [1–4] с аналогичным разбиением примесей на классы [7]:

- газообразующие и легкие р-элементы (класс «ГО и легкие»): H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;
- 13 р-элементов 13–16-й групп ПС (класс р-элементы) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;
- переходные металлы (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;
- щелочные и щелочноземельные металлы (класс ЩМ и ЩЗМ): 10 элементов 1- и 2-й групп ПС;
- редкоземельные металлы (класс РЗМ): 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты элементов 5-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N=99.9999 мас.% основы, 5N5=99.9995 мас.% основы и т.д.).

Примесь	Содержание ат. %	Примесь	Содержание ат. %
C	1.5×10^{-3}	Cs	$<1 \times 10^{-5}$
Nb	3×10^{-4}	I	$<1 \times 10^{-5}$
Mo	4×10^{-5}	In	$<1 \times 10^{-5}$
Mg	6×10^{-6}	Rb	$<1 \times 10^{-5}$
Cl	5.5×10^{-6}	Rh	$<1 \times 10^{-5}$
Fe	5×10^{-6}	Sr	$<1 \times 10^{-5}$
Ca	4×10^{-6}	Tc	$<1 \times 10^{-5}$
H	$<2 \times 10^{-1}$	Y	$<9 \times 10^{-6}$
O	$<1 \times 10^{-2}$	Ti	$<8 \times 10^{-6}$
N	$<1 \times 10^{-3}$	P	$<6 \times 10^{-6}$
F	$<1 \times 10^{-4}$	Sc	$<6 \times 10^{-6}$
Se	$<6 \times 10^{-5}$	Si	$<6 \times 10^{-6}$
W	$<6 \times 10^{-5}$	Al	$<5 \times 10^{-6}$
Hg	$<4 \times 10^{-5}$	K	$<5 \times 10^{-6}$
Pd	$<4 \times 10^{-5}$	B	$<4 \times 10^{-6}$
Pt	$<4 \times 10^{-5}$	Na	$<4 \times 10^{-6}$
Os	$<3 \times 10^{-5}$	Co	$<3 \times 10^{-6}$
Ru	$<3 \times 10^{-5}$	Cr	$<3 \times 10^{-6}$
Sn	$<3 \times 10^{-5}$	Cu	$<3 \times 10^{-6}$
Te	$<3 \times 10^{-5}$	Hf	$<3 \times 10^{-6}$
Ag	$<2 \times 10^{-5}$	Mn	$<3 \times 10^{-6}$
Br	$<2 \times 10^{-5}$	Ni	$<3 \times 10^{-6}$
Ir	$<2 \times 10^{-5}$	Zn	$<3 \times 10^{-6}$
Re	$<2 \times 10^{-5}$	As	$<2 \times 10^{-6}$
Sb	$<2 \times 10^{-5}$	Th	$<2 \times 10^{-6}$
Tl	$<2 \times 10^{-5}$	U	$<2 \times 10^{-6}$
Ba	$<1 \times 10^{-5}$	Zr	$<2 \times 10^{-6}$
Bi	$<1 \times 10^{-5}$	Pb	$<9 \times 10^{-7}$

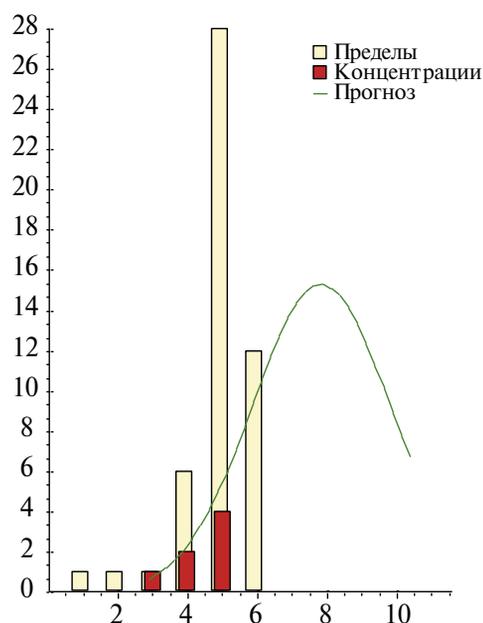


Рис. 1. Примесный состав образца тантала (а) и распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x -концентрация примеси, ат. %), по оси ординат – число примесей, попавших в данный интервал (б).

ВАНАДИЙ, НИОБИЙ И ТАНТАЛ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 16 образцов элементов 5-й группы. 12 образцов поступили в 1974–1994 годах из АО «Гиредмет» (Москва), ОХМЗ «Гиредмета» (Подольск, Московская обл.), Верхне-Пышменского химико-металлургического завода (В-ПХМЗ, Свердловская обл.), ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), ИМЕТ РАН. 4 образ-

ца в 2009–2022 годах поступили из АО «Гиредмет», ФБГУ (Москва), АО «НИИ НПО «Луч» (Подольск, Московская обл.).

Большинство образцов прошли глубокую очистку методами электронно-лучевой бестигельной зонной плавки, электронно-лучевой плавки, индукционной зонной плавки и электропереноса. Для анализа образцов применялись методы искровой и лазерной масс-спектропии, кулонометрический,

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 5-й группы, ат.%

Образец	Организация, год	N_x	N_y	$-\lg Sum_x$	$-\lg Sum_p$	$\pm \Delta \lg Sum_p$	Основные классы примесей	$\lg Sum_K \pm \Delta \lg Sum_K$
V(1)	АО «Гиредмет» 2009	14	55	2.00	1.99	0.06	«ГО и легкие»	2.05*
Nb(1)	В-ПХМЗ 1987	14	52	1.75	1.43	0.84	«ГО и легкие»	1.43±0.85
V(2)	ННЦ ХФТИ 1980	18	54	2.83	2.61	0.37	«ГО и легкие» ПМ	2.82±0.42 3.01±0.70
Nb(2)	В-ПХМЗ 1987	20	49	2.01	2.01	0.01	«ГО и легкие»	2.02*
Ta(1)	АО «Гиредмет» 1982	8	11	2.09	2.28	1.37	ПМ	2.30±1.42
Ta(2)	АО «Гиредмет» 1991	7	46	2.74	2.75	0.11	«ГО и легкие»	2.82*
Nb(3)**	ННЦ ХФТИ 1974	4	25	4.31	3.90	1.13	ПМ	3.90±1.15

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией;

N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа;

$-\lg Sum_x$ – ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_p, \pm \Delta \lg Sum_p$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg Sum_K \pm \Delta \lg Sum_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность.

* Оценка по величине суммарного содержания примесей в классе с измеренной концентрацией.

** В образце не определялись примеси класса «ГО и легкие».

реакционной газовой хроматографии, нейтронно-активационный и др.

Ванадий. На Выставке-коллекции 5 образцов ванадия. Наиболее чистыми являются образцы, поступившие из ННЦ ХФТИ (1980 г.) [5] и АО «Гиредмет» (2009 г.). Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образцах как сумма классов примесей, составляет 2.5×10^{-3} ат. % (2.3×10^{-3} мас. %) и 1×10^{-2} ат. % (7×10^{-3} мас. %) соответственно. Определяющий вклад вносят примеси классов «ГО и легкие» и ПМ, уровень чистоты данных образцов по примесям металлов составляет 5N. Остальные образцы ванадия соответствуют уровню чистоты не выше 3N.

Ниобий. На Выставке-коллекции 6 образцов ниобия. Образец ННЦ ХФТИ (1974 г.) [5] характеризуется низким содержанием примеси Та – 4×10^{-5} ат. % (8×10^{-5} мас. %). В образце не определялись примеси классов «ГО и легкие» и РЗМ. Оценка суммарного содержания примесей металлов из остальных классов составляет 1.3×10^{-4} ат. % (2.2×10^{-4} мас. %). Определяющий вклад в

эту величину вносят примеси класса ПМ; уровень чистоты данного образца составляет 5N8. В двух образцах В-ПХМЗ (1987 г.) основной вклад вносят примеси кислорода и углерода – $(5-9) \times 10^{-3}$ ат. % ($(7-10) \times 10^{-4}$ мас. %)), содержание примеси Та в образцах – 2×10^{-5} и $< 10^{-5}$ ат. % (4×10^{-5} и $< 2 \times 10^{-5}$ мас. %) соответственно. Уровень чистоты данных образцов по примесям металлов также 5N8. Остальные образцы ниобия соответствуют уровню чистоты 4N3–4N8.

Тантал. На Выставке-коллекции 5 образцов тантала. Наиболее чистым является образец, поступивший из АО «Гиредмет» в 1991 г. Образец характеризуется низким содержанием примеси Nb – 2.8×10^{-4} ат. % (1.4×10^{-4} мас. %) [5]. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в данном образце как сумма классов примесей, составляет 1.8×10^{-3} ат. % (2.5×10^{-4} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси класса «ГО и легкие» – 1.5×10^{-3} ат. % (1×10^{-4} мас. %) и ПМ – 3×10^{-4} ат. % (1.5×10^{-4} мас. %); уровень чистоты данного

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 6 наиболее чистых образцов элементов 5-й группы. Разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, ат. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_Y$	$-\lg Sum$	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.52	1.06	5.16	0.92	85	292	2.53	2.41	2.20	0.27
:										
«ГО и легкие»	4.11	1.23	3.55	1.61	33	16	2.59	1.89	2.45	0.29
ПМ	4.74	0.95	5.20	0.84	36	106	3.54	3.60	3.33	0.28
ЩМ и ЩЗМ	4.87	0.55	5.29	0.55	16	35	4.62	4.39	4.31	0.23
<i>p</i> -элементы			5.33	0.75		69		4.12	>4.12	
РЗМ			5.26	0.80		66		4.17	>4.17	
Сумма классов примесей									2.39	0.25

Примечание. \bar{X} . S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

\bar{Y} . S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg Sum_X$ – значение ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_Y$ – значение ($-\lg$) средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg Sum$. $\pm \Delta \lg Sum$ – оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

образца по всем примесям металлов составляет 5N8. На рис. 1 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в данном образце. Образец АО «Гиредмет», поступивший в 1982 г., также характеризуется низким содержанием примеси Nb – 7×10^{-3} ат. % (3.5×10^{-3} мас. %); уровень чистоты образца составляет 4N6. В остальных трех образцах содержание примеси Nb 0.03–0.1 ат. % (0.015–0.05 мас. %) и на порядки превышает содержание остальных примесей металлов; без учета примеси Nb уровень чистоты данных образцов тантала 4N4–5N8.

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 5-й группы: оксиды и хлориды ниобия и тантала, бромид тантала, оксихлорид ванадия, два элементоорганических соединения ванадия – трисизоропоксиванадат и этилбензолдиэтилбензолванадий. Образцы поступили в 1975–2007 гг. из АО «Гиредмет», Соликамского магниевого завода, ООО «ПРОМХИМПЕРМЬ», Верхне-Пышменского химико-металлургического завода, ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), НИИ Химии ННГУ.

Особенности их примесного состава детально описаны в [5,8,9]. Уровень чистоты выставочных образцов данных соединений по металлам составляет 3N8–5N8.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 5-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов ванадия, ниобия и тантала Выставки-коллекции.

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 66.5% (общая) и 15% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 28 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей находится в интервале 2.5×10^{-7} – 6×10^{-3} ат. %; наиболее высокие ее значения $(6-10) \times 10^{-3}$ ат. % установлены для примесей кислорода, углерода и азота. Для 48 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале 4×10^{-7} – 4×10^{-2} ат.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наибо-

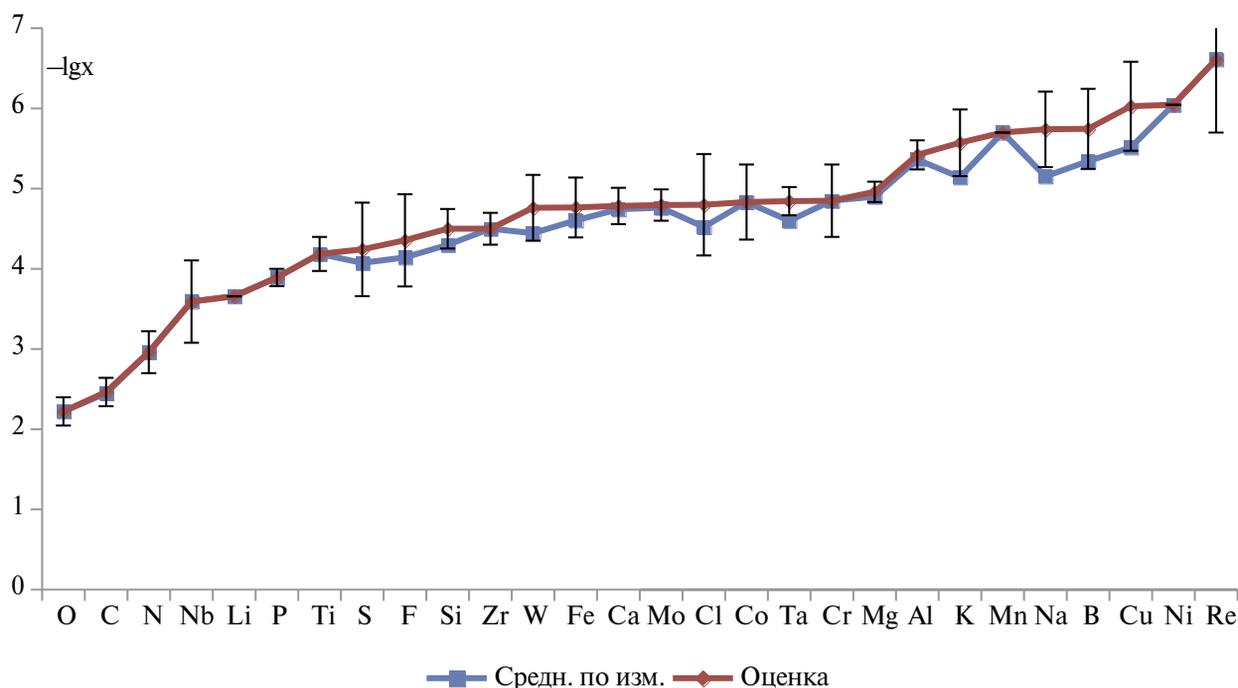


Рис. 2. Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 5-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации (оценки приведены с доверительными интервалами; X - средняя концентрация примеси, ат. %).

лее чистых образцов элементов 5-й группы. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 2.39 ± 0.25 , что ниже, чем оценка, полученная без разбивки примесей на классы — 2.20 ± 0.27 .

Примеси класса «ГО и легкие» вносят основной вклад в суммарное содержание примесей, равный $3,5 \times 10^{-3}$ ат.%. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса ПМ составляет 5×10^{-4} ат.%, примесей класса ЩМ и ЩЗМ — 5×10^{-5} ат.%. Классы примесей р-элементов и РЗЭ представлены пределами обнаружения; верхняя граница содержания примесей для обоих классов составляет 7×10^{-5} ат.%. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в «типичном» образце 5-й группы равна 4×10^{-3} ат.% ($1,5 \times 10^{-3}$ мас.%). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 7 наиболее чистых образцов V, Nb и Ta составляет $5,7 \times 10^{-4}$ мас.% (38% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 5N4.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 5-Й ГРУППЫ В РОССИИ И МИРЕ

Разработка методов получения и глубокой очистки ванадия, ниобия и тантала. Массив образцов ванадия, ниобия и тантала на Выставке-коллекции, поступивших в XX веке, представительно отражает достигнутый в СССР уровень разработок.

Были созданы технологии переработки концентратов, методы получения V, Nb, Ta и соединений, развиты методы их глубокой очистки (ректификация галогенидов, электролитическое рафинирование, электронно-лучевая вакуумная плавка, электронно-лучевая бестигельная зонная плавка, индукционная зонная плавка и электроперенос, высокотемпературный отжиг в вакууме и др.), позволявшие получать комплексным применением нескольких методов продукты чистотой до 5N-5N8 по примесям металлов [5,10–25].

Глубокая очистка пентахлоридов ниобия и тантала ректификацией позволила снизить содержание примесей до 10^{-5} – 10^{-6} мас.% [14]. Уровень чистоты образцов $NbCl_5$

Таблица 3. Некоторые производители продукции из ванадия, ниобия и тантала в России (указаны отдельные виды продукции – наиболее чистые марки)

АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» https://заводы.рф/factory/evraz-vanadiy-tula	$V_2O_5 - 3N8$
АО «Уралредмет», Верхняя Пышма (Свердловская обл.) http://www.uralredmet.ru/plavka.html	$V - 2N5-3N$
ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО СМЗ), Соликамск, Пермский край https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/	$NbCl_5, TaCl_5 - 3N-3N5$ Nb_2O_5 для оптики и электроники – $3N5$ Ta_2O_5 для оптики и электроники – $4N$
АО «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ), Глазов, Удмуртия http://www.chmz.net/product/	Nb слиток – $3N$ Ta слиток электронно-лучевой плавки – $3N2$
ООО «Лаб-3», Москва, Зеленоград http://www.lab-3.ru/	$V, Nb, Ta - \text{до } 4N$
ООО «Ланхит», Москва http://lanhit.ru/	$V_2O_5 - 4N5$ (мет. прим.) Галогениды и другие соединения Nb и Ta чистотой до $4N-5N$ (мет. прим.): $NbCl_5, NbBr_5 - 3N-5N, Nb_2O_5 - 4N-4N8$ $TaCl_5 - 4N-4N5, Ta_2O_5, TaBr_5 - 3N-4N, TaI_5 - 4N$
ООО ГК «СпецМеталлМастер», Москва https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/	V электролитический - $\sim 3N-3N5$ Nb слиток электронно-лучевой плавки – $4N$ Nb порошок – $3N$ Ta слиток – $3N6$
ООО «ДалХМ» Нижний Новгород https://dalchem.com/ru/prodlist/element	Металлорганические соединения V и Nb 98% Хлориды V и Nb чистотой до $2N$
ООО «Компонент-реактив», Москва, http://www.component-reaktiv.ru/	Ta ХЧ – $3N$
АО «Химико-металлургическая компания» (АО «ХМК»), Подольск (Московская обл.) https://hmkmet.ru/	$V - 2N6$ $Nb - 2N8$ $Ta - 2N6$
АО «НИИ НПО «Луч», Подольск, Московская обл., http://sialuch.com/product-detail/tppt/	$Nb - 4N5$ (образец Выставки-коллекции, поступил в 2022 г.)
АО «Гиредмет», Москва https://giredmet.ru/ru/production_cat/production-technologies/	$Nb - 3N$ Высокочистые галогениды Ta
АО «ВНИИХТ», Москва https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/	Nb (технич.) Ta (технич.)

и $TaCl_5$, прошедших очистку данным методом и представленных на Выставке-коллекции, по примесям металлов составляет $5N6$ и $4N8$ соответственно.

Разработан метод получения особо чистых металлических тантала и ниобия восстановлением водородом из пентахлоридов, прошедших очистку ректификацией. Уровень чистоты ниобия, полученного водородным восстановлением из пентахлорида, составил $5N8$ по примесям металлов [15].

Электролитическим рафинированием фтортанталата калия в расплаве галогенидов щелочных металлов получены порошки тантала с содержанием металлических примесей 10^{-5} – $10^{-7}\%$, а примесей внедрения – 10^{-4} – $10^{-5}\%$ [16].

С использованием особо чистых реагентов разработаны методы получения порошков гидридов ниобия и тантала. Уровень чистоты гидридных порошков ниобия не менее $4N4$ [17].

Таблица 4. Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 5-й группы и их соединений, производимых в настоящее время в России и мире, в сравнении с образцами Выставки-коллекции

Элемент	V	Nb	Ta
Зарубежные фирмы	5N 6N*	5N 6N	5N 6N
Россия	4N 4N5	4N5 5N	4N 4N5
Выставка-коллекция	5N 5N8	5N8 5N6	5N8 4N8

*Соединения.

Вакуумтермическим рафинированием электролитических порошков ниобия и тантала получены образцы с содержанием отдельных примесей металлов не выше 10^{-3} – 10^{-4} мас.%, примесей внедрения не выше 10^{-2} – 10^{-3} мас.% [18].

Методами электронно-лучевой плавки и зонной плавки получены монокристаллы ниобия и тантала чистотой $\geq 5N$ [19]. Образец тантала чистотой 5N8 представлен на Выставке-коллекции и описан выше.

Применением зонной плавки при давлении $\sim 10^{-4}$ Па и метода электропереноса получен ванадий чистотой 5N по примесям металлов; содержание примесей C, O, N $< 10^{-3}\%$ [20]. Уровень чистоты ниобия, полученного водородным восстановлением хлорида ниобия и затем подвергнутого зонному рафинированию в вакууме $\sim 10^{-6}$ Па, составил 5N8; содержание примесей C, O, N и H по оценочным данным $\sim 2 \cdot 10^{-4}\%$ [22]. Данные образцы ванадия и ниобия представлены на Выставке-коллекции и описаны выше.

Применение зонной плавки при давлении $\sim 10^{-4}$ Па с последующей высокотемпературной обработкой в среде кислорода при $\sim 10^{-2}$ Па и в сверхвысоком вакууме $\sim 10^{-8}$ Па позволило получить монокристаллы тантала с суммарным содержанием примесей $< 10^{-4}$ ат.% [23].

Зонной перекристаллизацией тантала в высоком вакууме, в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом были получены совершенные монокристаллы тантала чистотой 5N [24].

Восстановлением фтортанталата калия металлическим натрием с дальнейшим элект-

ронно-лучевым переплавом получены образцы тантала чистотой до 5N5 [25].

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения особо чистых V, Nb, Ta и их соединений; при этом уровень их чистоты, достигнутый в XX веке, не превзойден [26–42].

Развиваются технологии извлечения редких металлов из различных видов вторичного сырья: шлаков, металлических отходов, лома твердых сплавов и др. [26–29]. Показаны возможности повышения чистоты извлеченных металлов методами электролитического рафинирования и электронно-лучевой плавки.

Разработана технология производства оксидов ванадия, вольфрама и молибдена высокой чистоты из техногенного сырья. Применение сорбционного разделения на ионообменных смолах соединений ванадия, молибдена и вольфрама позволит получать товарные продукты высокого качества [30].

Развиваются методы получения конденсаторных порошков ниобия и тантала. Тенденция развития технологии производства конденсаторов требует получения нанопорошков чистотой до 4N7 [31]. Из отходов производства высокочистых монокристаллов танталата лития восстановлением парами магния получены танталовые порошки чистотой $\sim 4N$ [29]. Магнийтермическим восстановлением пентаоксида тантала после его экстракционной очистки получен танталовый порошок чистотой $> 4N$ [32,33]. Тантал, полученный цинкотермическим восстановлением его пентахлорида, содержит металлические примеси по $\leq 10^{-3}\%$ каждой, Nb – $(1-2) \times 10^{-3}$, O₂ – 0.2 мас.% [34]. Восста-

новлением фтортанталата калия металлическим натрием получены порошки тантала с суммарным содержанием примесей Fe, Ni, Cr, Zr, Ca, Si, Mg, Nb <0.013 мас.% и кислорода 0.15–0.5 мас.% [35].

Многokратным электронно-лучевым переплавом получены слитки ниобия с заданным интервалом соотношения удельных электросопротивлений 350–750 ед. при температурах 300 и 4.2К, суммарным содержанием ГО-примесей (Σ С, N, O, H) <0.005 мас.% и примесей ПМ <0.04 мас.% [40].

Разработана технология высокочистых соединений ниобия и тантала, включающая экстракционное разделение и их глубокую очистку, синтез ниобата и танталата лития, выращивание монокристаллов, а также переработку отходов ниобата и танталата лития, образующихся в процессах резки монокристаллов на пьезопластины и механической обработки [41]. Для получения монокристаллов оптического качества суммарное содержание регламентируемых примесей, главным образом в исходном пентаоксиде ниобия, не должно превышать 3×10^{-3} мас.% [42].

Максимальный уровень чистоты по металлам – 6N – достигнут в настоящее время за рубежом для соединений элементов 5-й группы, относящихся к двумерным (2D) материалам (кристаллы V_2NiSe_4 , $NbReS_4$, $NbTe_4$, $WTaSe_4$, TaS_3 и др.) [43].

Производство ванадия, ниобия и тантала в России и за рубежом. Максимальный уровень чистоты V, Nb и Ta, выпускаемых зарубежными фирмами, в настоящее время составляет 5N; для соединений – 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 3N–4N [43–48].

В конце прошлого века в СССР на ряде предприятий выпускались металлы 5-й группы и их соединения чистотой до 5N [49]. В настоящее время уровень чистоты 4N–5N достигнут для выпускаемых соединений V, Nb и Ta. Металлы производят чистотой до 3N–4N.

АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» является в России основным предприятием по выпуску пентаоксида ванадия и феррованадия раз-

личных марок. В настоящее время доля производства ванадийсодержащих материалов АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» на Российском рынке составляет 70%. Разработана технология производства высокочистого оксида ванадия чистотой 3N8 [50,51].

АО «Уралредмет» (Верхняя Пышма, Свердловская обл.) выпускает ванадий чистотой 2N5–3N, полученный методом электронно-лучевой плавки, и лигатуры на основе ванадия и ниобия [52].

Тантал и ниобий в России производят в основном из лопаритовых руд Лавозерского месторождения. Рядом предприятий – ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО СМЗ), АО «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ; Глазов, Удмуртия), НПК «Российские редкие металлы» (Санкт-Петербург) – освоены технологии переработки лопаритового концентрата.

На ОАО СМЗ из лопаритового концентрата получают оксиды, хлориды ниобия и тантала чистотой 3N–4N [50,53]. Пентаоксиды ниобия и тантала частично направляются на Ульбинский металлургический завод (Усть-Каменогорск, Казахстан), где производят широкий спектр ниобиевой и танталовой продукции, в том числе слитки ниобия и тантала чистотой до 3N и 4N5 соответственно [54].

АО ЧМЗ производит слитки ниобия и тантала чистотой 3N–3N2 и другую продукцию из данных металлов [50,55]. Для производства ЧМЗ закупает исходное сырье в виде пентаоксидов ниобия и тантала. На предприятии освоена технология азотнокислого вскрытия лопаритового концентрата, создан опытно-промышленный участок по его переработке. ЧМЗ сможет выпускать пентаоксиды ниобия и тантала для собственных нужд и внешних потребителей [56].

Ряд научно-производственных организаций, предприятий и институтов России (ООО «Ланхит», ООО «Лаб-3», ООО ГК «СпецМеталлМастер» и др.) производит V, Nb, Ta и их соединения чистотой 2N6–5N [57–65] (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, а затем в России были разработаны методы получения элементов 5-й группы и их соединений чистотой до 5N–5N8, выпускалась продукция чистотой до 5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N–4N5 [4,5].

В настоящее время в России выпускаются соединения элементов 5-й группы чистотой до 4N–5N. Чистота металлических ванадия, ниобия и тантала не выше 4N5 (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 5-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, для наиболее чистых образцов превышает достигнутый тогда уровень зарубежных фирм. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе в суммарное содержание примесей класса «ГО и легкие».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080109>
4. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) / Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1155–1163. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2310007X>
5. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
6. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(8). P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
7. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
8. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
9. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
10. Федоров В.Д. Разработка технологий получения чистых соединений редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 284–295. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,286/
11. Паршин А.П., Коцарь М.Л., Верклов М.М. Металлургия урана, редкоземельных элементов и редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 264–272. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,264/
12. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. М Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
13. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с. <https://reallib.org/reader?file=468129&pg=1>

14. *Нисельсон Л.А., Титов А.А.* Ректификационные методы разделения и очистки редких металлов. // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 59-69.
15. *Нисельсон Л.А., Елютин А.В., Абрамов В.В.* Исследования восстановления тантала и ниобия водородом из пентахлоридов. // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 151-164.
16. *Елютин А.В., Карцев В.Е., Ковалев Ф.В.* Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах. Часть III // Цв. металлы. 1996. № 7. С. 45-53.
17. *Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С.* Разработка оксидно-полупроводниковых конденсаторов на основе ниобия // ГИРЕД-МЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников. Юбилейный сб. М.: ЦИНАО, 2001. С. 291-306.
18. *Орлов В.М.* Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники: автореф. дис. докт. техн. наук. Санкт-Петербург. 2000. 38 с.
19. *Елютин А.В., Вайсенберг А.И., Колчин О.П.* Исследования по технологии ниобия, тантала и ванадия // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 127-150.
20. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
21. *Девярых Г.Г., Бурханов Г.С.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
22. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д.* Получение высокочистого ниобия методом зонной плавки // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика и техника высокого вакуума. Харьков: Изд-во ХФТИ АН УССР, 1974. Вып. 2 (3). С. 18-19.
23. *Shields J.A., Goods S.H., Gibaba R., Mitchell T.E.* Deformation of High Purity Tantalum Single Crystals at 4.2 K // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 20. № 11. P. 71-81.
24. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Еленский В.А., Пилипенко Н.Н.* Зонная перекристаллизация тантала // XI Всерос. конф. «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Нижний Новгород. 2000. С. 53-55.
25. *Михалюк К.А., Магвайр Д.Д. мл., Кочак М.Н., Хьюбер Л.Е. мл.* Высокочистый тантал и содержащие его изделия, подобные мишеням для распыления: Патент РФ № 2233899. 1999. (Заявка РСТ: US 99/27832 (24.11.1999). https://patents.s3.yandex.net/RU2233899C2_20040810.pdf
26. *Гончаров К.В., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Садыхов Г.Б.* Исследование процесса очистки сернокислотных ванадатных растворов от марганца и других примесей // Цв. металлы. 2017. № 2. С. 62-67. <https://doi.org/10.17580/tsm.201702.10>
27. *Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Кашеков Д.Ю., Олюнина Т.В.* Особенности процессов извлечения ванадия из отвального шлама известково-сернокислотной технологии переработки конвертерных шлаков // Металлы. 2020. № 4. С. 3-11. eLIBRARY ID: 46682318
28. *Панов В.С., Ракова Н.Н., Колобов Г.А.* Технологии вторичных тугоплавких редких металлов. Обзор U // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2014. № 1. С. 41-48.
29. *Орлов В.М., Киселев Е.Н., Крыжанов М.В.* Переработка отходов производства монокристаллов танталата лития с получением танталовых конденсаторных порошков // Тр. КНЦ. 2015. Вып. 5(31). С. 178-182.
30. Проект «Создание импортозамещающего производства оксида ванадия высокой чистоты для глубокой переработки углеводородного сырья» <https://pp218.ru/labs/075112021053/>
31. *Трецёв С.Ю., Старостин С.П., Михайлова С.С., Канунникова О.М., Пушкарев Б.Е., Гильмутдинов Ф.З., Собенникова М.В., Ладьянов В.И., Лебедев В.П.* Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 4. С. 609-615.
32. *Нечаев А.В.* Инновационная технология магнийтермического получения высокочистого металлического тантала: автореф. дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург. 2011. 19 с.
33. *Нечаев А.В., Копырин А.А., Сибилев А.С., Смирнов А.В.* Получение танталового по-

- рошка магнийтермическим методом // Тр. КНЦ. 2015. Вып. 5(31). С. 176–178.
34. *Елютин А.В., Медведев И.А., Никитин А.Е.* Получение тантала высокой чистоты цинко-термическим восстановлением его пентахлорида // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 2. С. 27–32.
35. *Колосов В.Н., В. М. Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю.* Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
36. *Небера А.Л.* Физико-химические основы получения нанокристаллических порошков тантала и разработка способа получения из них порошков конденсаторного класса: автореф. дис. канд. техн. наук. Москва. 2016. 22 с.
37. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Докл. Академии наук. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185. <https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
38. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Кальциетермические порошки ниобия // Тр. КНЦ РАН. Сер. Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 140–144.
39. *Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М., Котляров В.И., Воробьева Н.С., Мискарьянц Д.В.* Способ получения порошков ниобия: Патент РФ. № 2610652. 2014.
40. *Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С.* Способ получения слитков ниобия высокой чистоты: Патент РФ. № 2783993. 2022.
41. Технология высокочистых соединений ниобия и тантала // <http://chemi-ksc.ru/m-osnovnoe/gotovye-tekhnologii/454-tekhnologiya-vysokochistykh-soedinenij-niobiya-i-tantala>
42. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с. https://rio.ksc.ru/data/documents/28_palatnikov_17.pdf
43. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/2d-materials>
<https://www.americanelements.com/>
44. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
45. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
46. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
47. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
48. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) http://intl-lab.org/search_frame.asp
49. <https://ochv.ru/>
50. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
51. <https://заводы.рф/factory/evraz-vanadiy-tula>
52. <http://www.uralredmet.ru/plavka.html>
53. <https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/>
54. <http://www.ulba.kz/ru/>
55. <http://www.chmz.net/product/>
56. Чепецкий механический завод освоил технологию переработки лопаритового концентрата для производства тугоплавких металлов. 06.08.2020. <http://www.chmz.net/press/news-chmz/detail.php?ID=10953>
57. <http://www.lab-3.ru/>
58. <http://lanhit.ru/>
59. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
60. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
61. <http://www.component-reaktiv.ru/>
62. <https://hmkmet.ru/>
63. <http://sialuch.com/product-detail/tppt/>
64. https://giredmet.ru/ru/production_cat/production-technologies/
65. <https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/>

УДК 666.3; 546.62

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОАЛЮМОКСАНОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИТОВ Al_2O_{3f}/Al_2O_3

© 2024 г. М. С. Варфоломеев¹, *, Г. И. Щербакова²

¹Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское ш., 4, Москва, 125080 Россия

²Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

*e-mail: varfolom2a@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Разработаны связующие и пропитывающие смеси на основе хелатированных органоалюмоксанов — прекурсоров высокотермостойких матриц и защитных покрытий. Методом PIP изготовлены композиты с керамической матрицей Al_2O_{3f}/Al_2O_3 . Показано положительное влияние керамических микропорошков, образующихся в результате пиролиза прекурсоров, на микроструктуру материала и его свойства. Изучены микроструктура и плотность композитов Al_2O_{3f}/Al_2O_3 , изготовленных с использованием связующих и пропитывающих смесей на основе хелатированных органоалюмоксанов. Установлено, что они имеют относительную плотность 3.1 г/см^3 , значительно превышающую значение исходной плотности пористой преформы 2.5 г/см^3 .

Ключевые слова: керамокомпозиты, пропиточные смеси, хелатированные органоалюмоксаны, PIP

DOI: 10.31857/S0002337X24020126, **EDN:** LHPQYR

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в области получения композиционных материалов с повышенными эксплуатационными и температурными характеристиками является создание монооксидных композитов с керамической матрицей [1, 2]. Для получения высокоогнеупорных и химически стойких керамокомпозитов огнеупорные материалы керамической матрицы и пористого каркаса не должны образовывать между собой легкоплавких эвтектик. Наилучшим является вариант, когда материалы керамической матрицы и огнеупорной основы керамокомпозита имеют одинаковый химический состав или близкие параметры кристаллической решетки [3–5].

Оксид/оксидные композиты Al_2O_{3f}/Al_2O_3 демонстрируют высокую коррозионную стойкость, что делает их пригодными для длительного использования в условиях высокотемпературного окисления [6, 7]. Это

позволяет керамокомпозитам, армированным непрерывными алюмооксидными волокнами, работать в окислительных средах при нагрузках и достаточно высоких температурах ($>1300^\circ\text{C}$), обеспечивая при этом снижение массы летательных аппаратов [8, 9]. Композиты с керамической матрицей Al_2O_{3f}/Al_2O_3 , благодаря высокой температуре плавления, термостойкости, устойчивости к ползучести и высоким механическим свойствам, считаются перспективными материалами для использования в аэрокосмической промышленности [10, 11].

Основные способы получения таких матриц связаны с технологиями химического осаждения из газовой фазы либо основаны на переработке золь и гелей, или соединений, содержащих оксидообразующие элементы [12–15].

При газофазном процессе можно наблюдать неоднородность заполнения прекурсором пористого каркаса по толщине

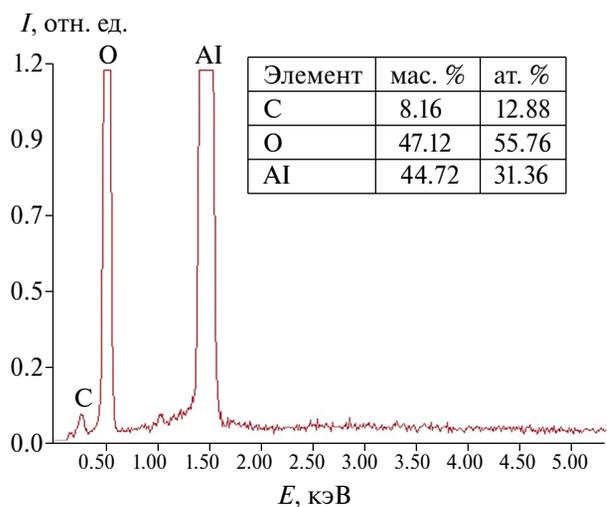
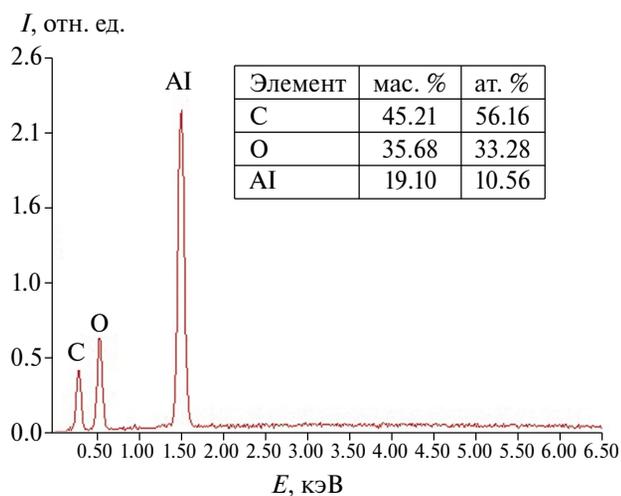
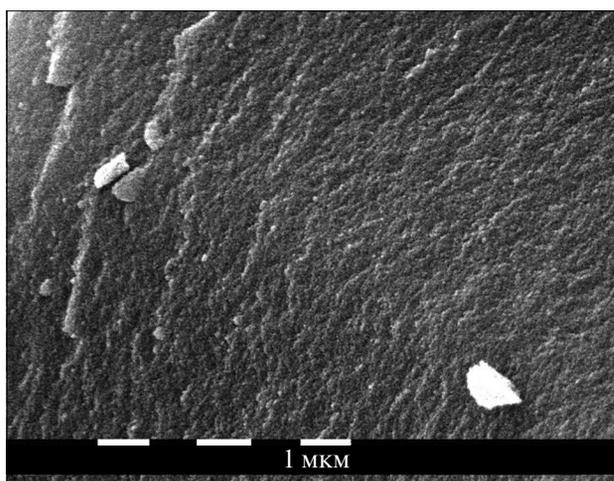
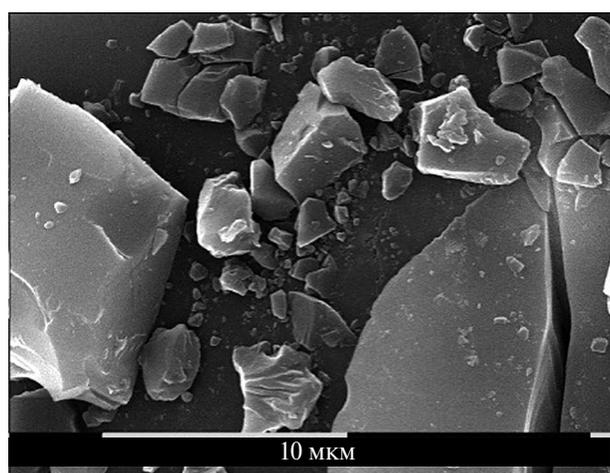
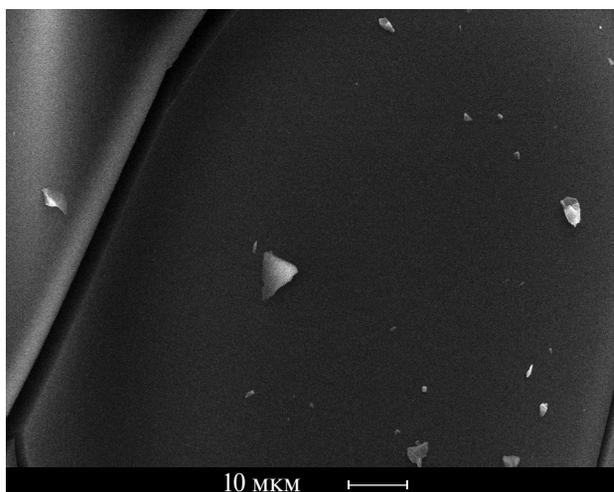
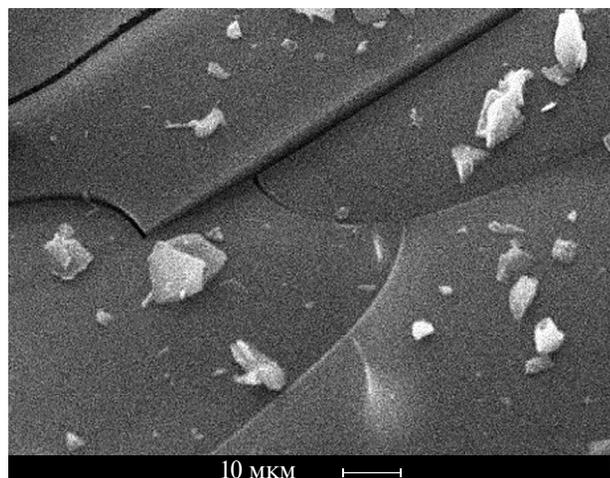


Рис. 1. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа органоалюмоксана.

преформы. Прекурсор главным образом концентрируется на поверхности заготовки. Поверхностный объем уплотняется, появляются закрытые поры, что приводит

Рис. 2. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа органоалюмоксана после отжига при 900°C.

к преждевременному прекращению подачи прекурсора в глубь пористого каркаса. В результате образуется значительный гра-

диент концентрации матрицы по толщине преформы.

Жидкофазные технологии формирования материалов матрицы открывают дополнительные возможности управления комплексом функциональных характеристик композиционного материала по сравнению с технологиями химического осаждения из газовой фазы [16–19].

Использование в качестве матричного материала хелатированных органоалюмоксанов [20], а в качестве пористого тела алюмооксидной ткани позволяет получать композиционные материалы состава Al_2O_{3f}/Al_2O_3 , обладающие потенциалом для применения в условиях высокотемпературного окисления.

Целью работы является получение плотного композиционного материала состава Al_2O_{3f}/Al_2O_3 с повышенными эксплуатационными свойствами методом пропитки и пиролиза алюмооксидного каркаса раствором органоалюмоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований в качестве прекурсоров матрицы Al_2O_3 были выбраны спиртовые растворы хелатированных органоалюмоксанов [20]. Приготовленные пропиточные растворы были прозрачными без видимых механических включений.

Уплотнение преформы проводили с помощью шести повторяющихся циклов процесса пропитки и пиролиза (PIP [21]) прекурсором на основе керамообразующего олигомера, который заполнял межволоконные пустоты преформы. Пропитку каркаса проводили 30%-ным спиртовым раствором хелатированного органоалюмоксана через толщину преформы при атмосферном давлении и его последующим отверждением на воздухе. Далее образцы пиролизировали и определяли структурные и механические свойства полученных композитов.

Процесс состоял из следующих стадий: 1) инфильтрация – волокнистые заготовки Al_2O_3 пропитывали прекурсором в течение 2 ч; 2) гелеобразование – ткань сушили при комнатной температуре до полного геле-

образования (~2 ч); операции 1 и 2 проводили по 2 раза для каждого цикла; 3) спекание – высушенные заготовки Al_2O_3 спекали на воздухе при 900°C в течение 1 ч. Для получения плотных композитов Al_2O_{3f}/Al_2O_3 процесс повторяли 6 раз (циклов). Затем проводили окончательный пиролиз при температуре 1450°C на воздухе. Пиролиз преформы, пропитанной прекурсором, проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16. Размер полученного образца составлял 60×60×15 мм.

Морфологию поверхности и элементный состав органоалюмоксана, а также микроструктуру межволоконного пространства и элементного состава керамокомпозита изучали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) (тип SEM10) и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Термический анализ хелатированного органоалюмоксана проводили в температурном диапазоне от комнатной до 1500°C в окислительной атмосфере (воздух) со скоростью подъема температуры 10°C/мин в режимах ДСК/ТГ на приборе NETZSCH STA 409 Luxx.

Рентгенофазовый анализ проводили в расходящемся пучке по Зееману–Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha p} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003г.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания композитов в этиловом спирте на аналитических весах HR-250AZ (AND).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» был разработан метод синтеза гидролитически устойчивых на воздухе керамообразующих

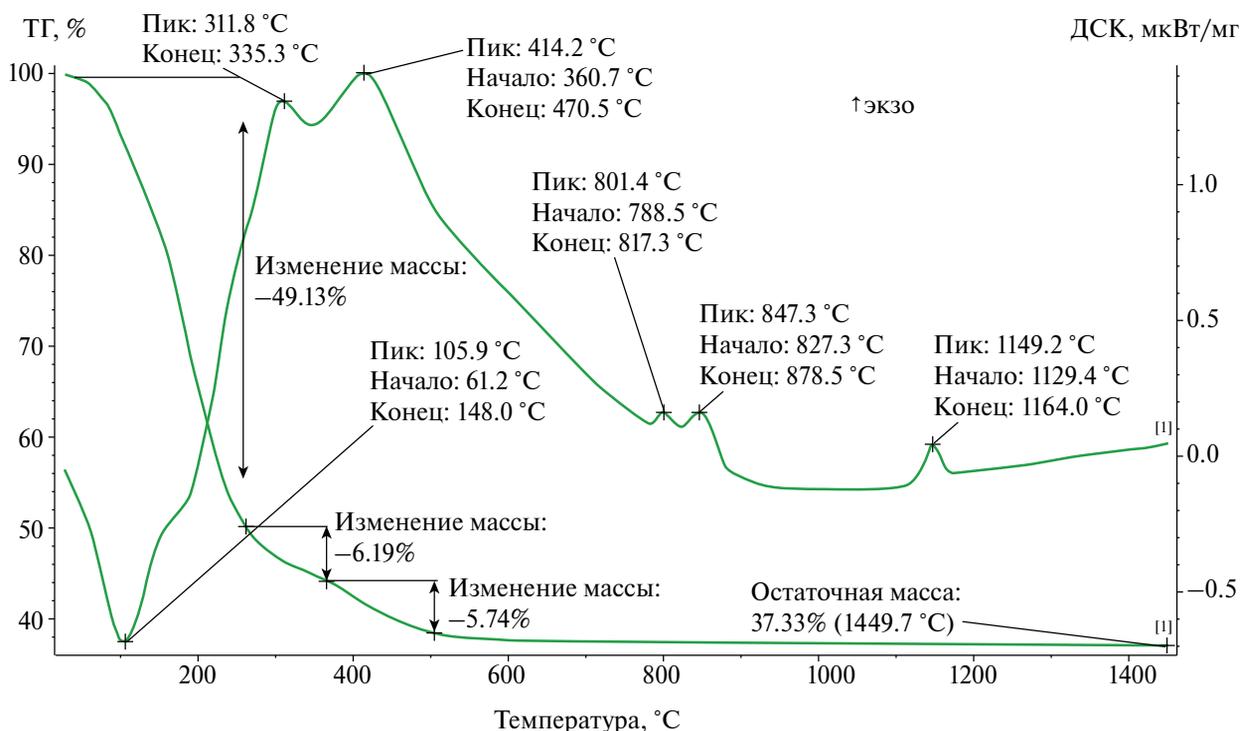


Рис. 3. Результаты термического анализа органоалюмоксана.

органoалюмоксанов — хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров [20].

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности и элементный состав исходных органоалюмоксанов (рис. 1).

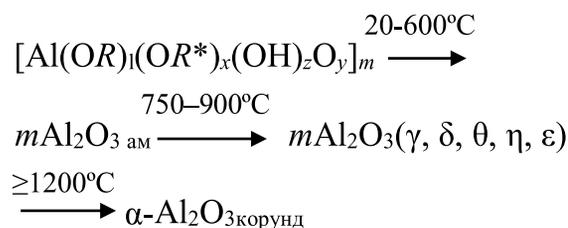
Термогравиметрические исследования прекурсора — органоалюмоксана — показали, что основные потери массы вещества происходят при повышении температуры до 600°C со скоростью 10°C/мин, при этом на кривой ДСК наблюдаются экзотермические эффекты при 311 и 414 °C, которые связаны с термодеструкцией хелатных групп на CO_2^+ , CH_3CO^+ , C_2H_2^+ , H_2^+ , C_3H_5^+ , C_3H_6^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, C^+ [22], при этом общая потеря массы составляет ~60 мас.%. Дальнейшее повышение температуры до 750–900 °C соответствует образованию различных модификаций Al_2O_3 (γ , Δ , θ , η , ϵ), о чем свидетельствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК (пики при 801 и 847°C), содержание остаточного углерода составляет ~8 мас.% (рис. 2). И только при нагревании выше 1200°C, вероятно, образуется кристаллический корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (на кривой ДСК наблюдается экзотермический пик при 1149°C). Керами-

ческий остаток при 1450°C составляет ~37 мас.% (рис. 3).

Дифрактограммы керамических порошков, полученных в результате пиролиза хелатированного органоалюмоксана при 700 и 1200°C, приведены на рис. 4.

Керамический порошок, полученный в результате пиролиза прекурсора при 700°C, остается рентгеноаморфным (рис. 4а). Пиролиз прекурсора при 1200°C приводит к образованию 100 мас.% корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [74-1081]) (рис. 4б).

Таким образом, в результате термотрансформации органоалюмоксанов образуется керамика корундового состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по схеме



Морфология поверхности сечения преформы в исходном состоянии показывает, что пористый каркас содержит значительное

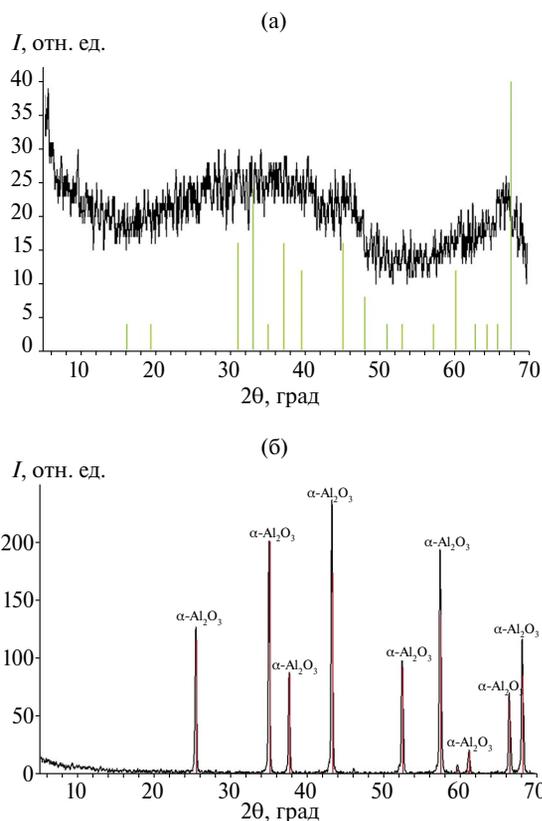
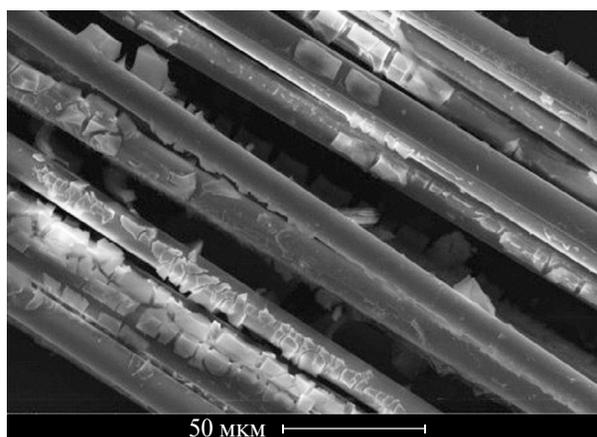
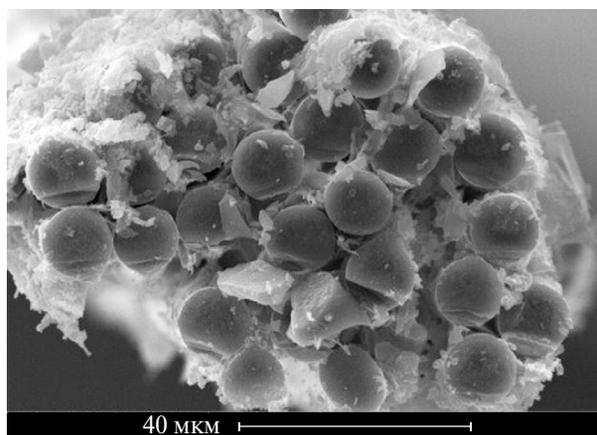


Рис. 4. Дифрактограммы керамических порошков, полученных в результате пиролиза органоалюмоксана при 700 (а), 1200°С (б).



количество органической составляющей (рис. 5), отчетливо видны остатки аппретирующего состава между филаментами композита. Кроме того, наблюдаются поры в объеме каркаса в межволоконном пространстве, которые ухудшают физико-механические характеристики материала. Плотность исходного материала составляла 2.5 г/см³.

Поскольку гелеобразование и отверждение прекурсора матрицы происходит при комнатной температуре, при пиролизе на месте деструкции аппрета в межволоконном пространстве образуются поры. С целью полного удаления органических составляющих в исходном образце перед уплотнением преформы ее предварительно пиролизовали до 800°С в течение 0.5 ч.

Согласно результатам рентгеновского элементного микроанализа (рис. 6), основная фаза отдельных филаментов исходного материала состоит из оксида алюминия. Диаметр исходных алюмооксидных волокон в материале составляет ~12 мкм.

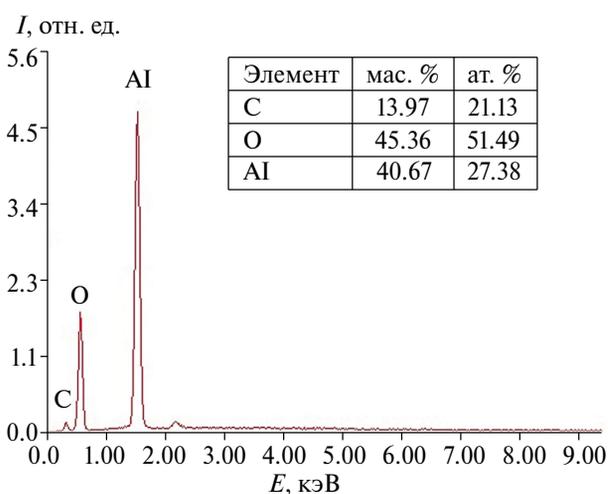


Рис. 5. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа исходной пористой преформы.

В процессе пиролиза происходит полная деструкция аппрета.

В результате жидкофазной пропитки волоконистых заготовок плотность каркасов

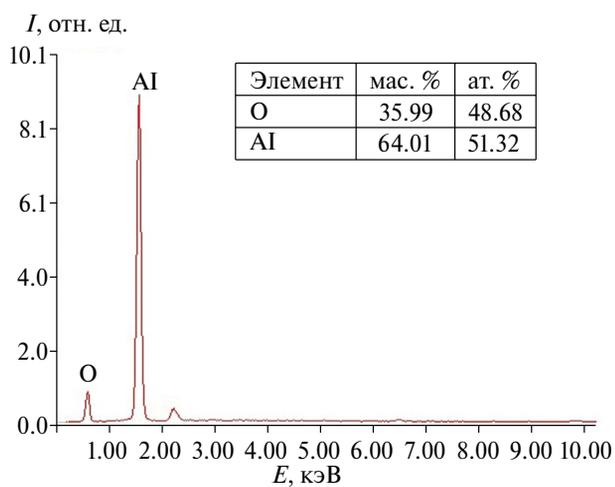
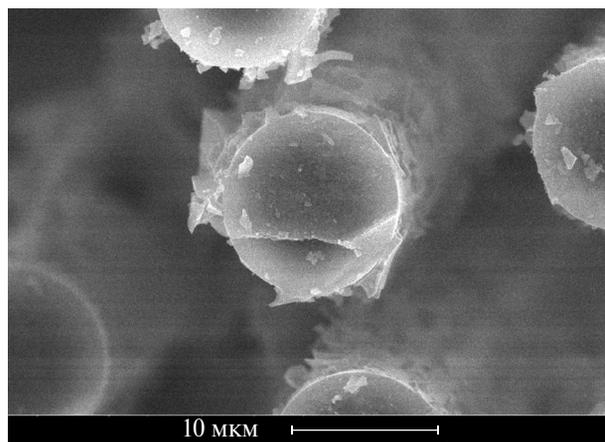
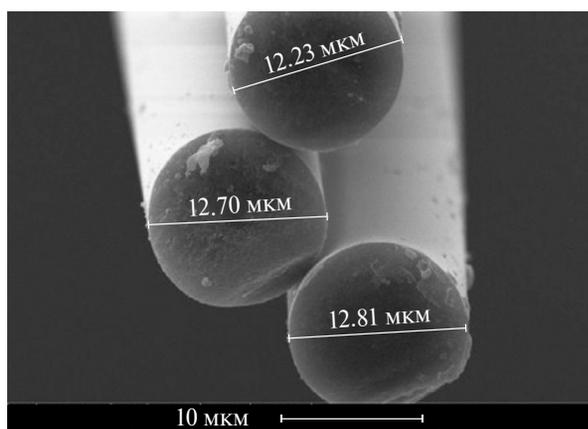
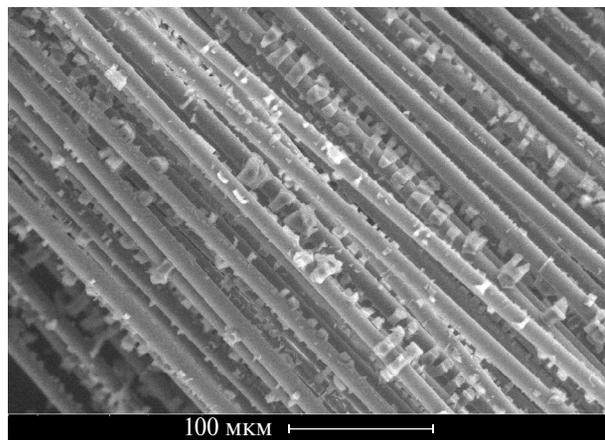
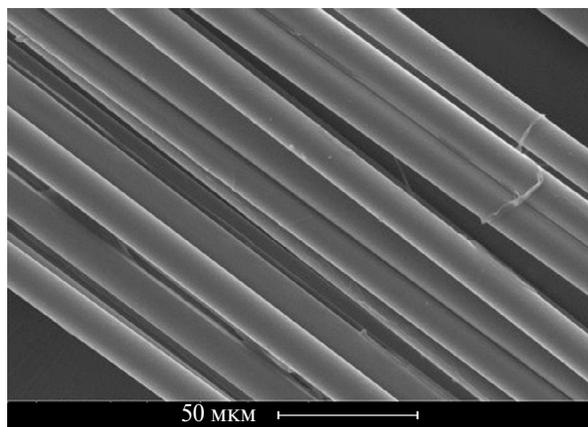


Рис. 6. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа исходной пористой преформы после отжига при 800 °С.

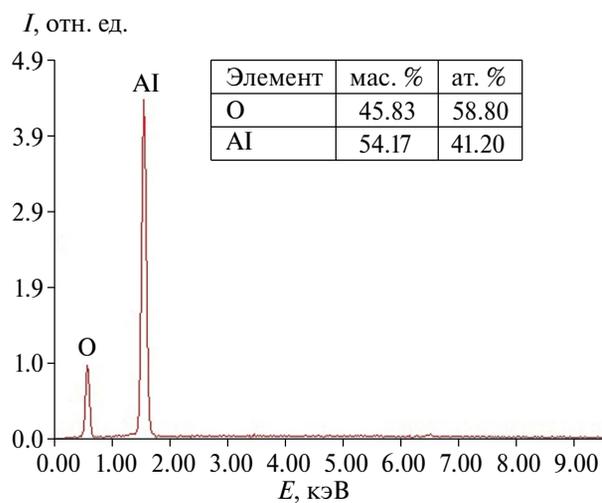


Рис. 7. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 1 цикла RIP.

преформы Al_2O_3 после первого цикла (инфильтрация–гелеобразование–спекание) увеличилась. Пропитка спиртовым раствором органоалюмоксана приводит к осаж-

дению матричного материала на поверхности внутренних пор заготовки. Обработка преформы высокотемпературным пиролизом способствует кристаллизации матрицы

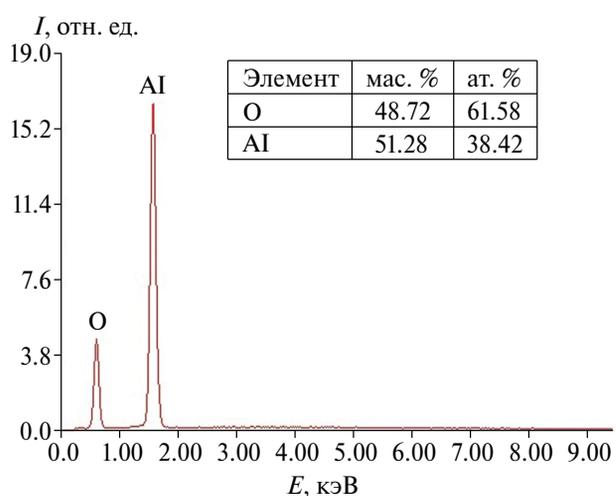
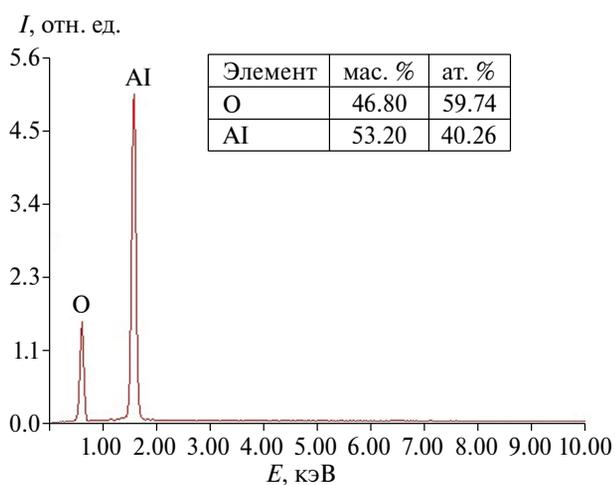
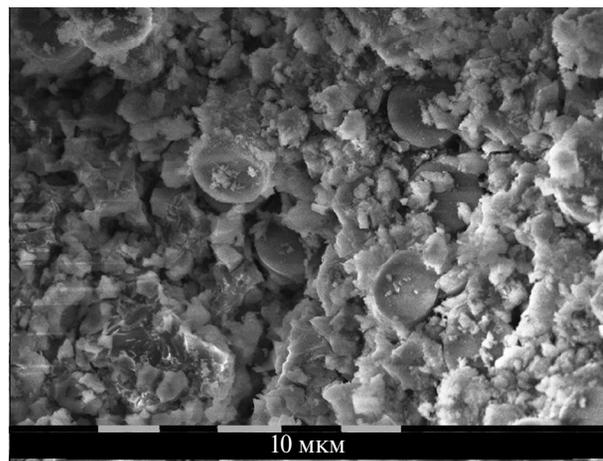
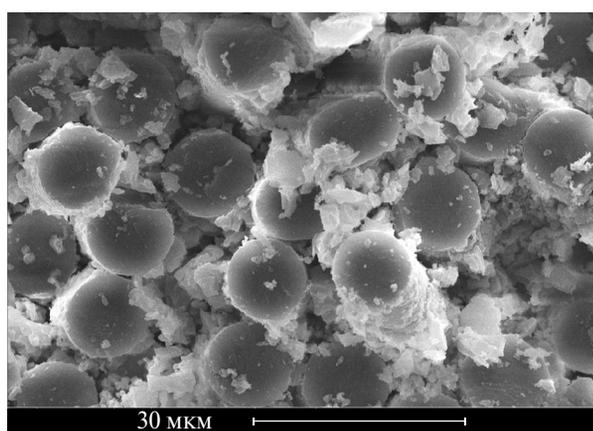
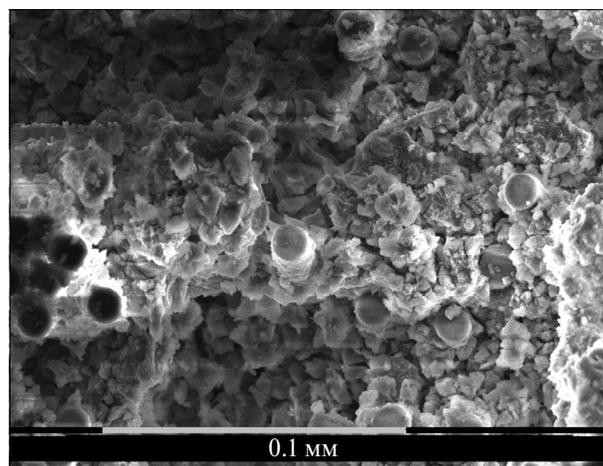
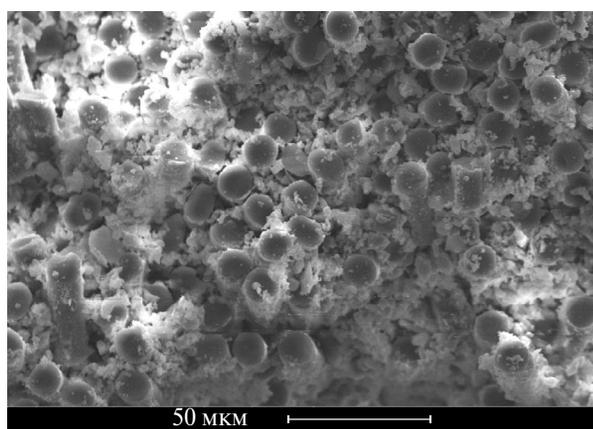


Рис. 8. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 4 циклов PIP.

Рис. 9. СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 6 циклов PIP.

Al_2O_3 (рис. 7), полученной из олигомера. Керамический остаток в волокнистом каркасе композита после 1 цикла PIP составил ~ 9.5% относительно исходного непропитанного образца.

По морфологии поверхности и рентгеновскому элементному микроанализу преформы после 4 циклов PIP (рис. 8) можно оценить объем заполнения каркаса матрицей. В результате проведения

Таблица 1. Объемные выходы (%) керамокомпозита после 6 циклов РІР

1	2	3	4	5	6		Суммарный
9.5	8.7	6.5	5.4	4.8	4.2		39.1

Примечание. Пиролиз при 1450°C.

Таблица 2. Плотность преформы

Количество циклов РІР	Плотность, г/см ³
Исходная преформа	2.5
4	2.8
6	3.1

4 циклов получен более плотный материал. Суммарно за 4 цикла в волокнистый каркас композита вошло ~ 30 мас.% керамической матрицы. Плотность материала Al_2O_{3f}/Al_2O_3 после 4 циклов увеличилась до 2.8 г/см³.

С проведением каждого последующего цикла РІР плотность композита заметно увеличивалась. Таким образом, за 6 повторяющихся циклов пропитки и пиролиза органоалюмоксаном в волокнистый каркас композита вошло ~ 39.1% керамической матрицы (табл. 1).

Необходимо отметить, что матрица имела хорошую адгезию к основному волокнистому каркасу (рис.9).

Плотность материала Al_2O_{3f}/Al_2O_3 по сравнению с исходной пористой преформой увеличилась с 2.5 до 3.1 г/см³ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный прекурсор имеет высокую пропитывающую способность и обеспечивает равномерное формирование керамических фаз в пористых, в том числе толстостенных, каркасах. У композитов Al_2O_{3f}/Al_2O_3 , полученных методом пропитки прекурсором (раствором органоалюмоксана) и пиролиза, значительно повышается плотность.

Прекурсор эффективно заполняет межволоконное пространство композита, что позволяет повысить плотность каркаса на 60–70%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zok F.W.* Developments in Oxide Fiber Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 11. P. 3309–3324. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>
2. *Volkman E., Tushev K., Koch D., Wilhelm C., Göring J., Rezwan K.* Assessment of Three Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites: Mechanical Performance and Effects of Heat Treatments // *Composites. Part A.* 2015. V. 68. P. 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.013>
3. *Karadimas G., Salonitis K.* Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications-A Review // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. №. 5. P. 3017. <https://doi.org/10.3390/app13053017>
4. *Schmücker M., Kanka B., Schneider H.* Temperature-induced Fibre/Matrix Interactions in Porous Alumino Silicate Ceramic Matrix Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. № 14–15. P. 2491–2497. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00150-3)

5. Yang X., Wen Z., Kun C., Yong-kang L., Zhi-hang P., Chen-cheng S., Jian-hui C. High-Temperature Mechanical Property and Thermal Shock Resistance of $\text{Al}_2\text{O}_{3f}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022. V. 19. № 6. P. 3267–3278. <https://doi.org/10.1111/ijac.14141>
6. Deng G., Liu H., Jiang R., Chen X., Sun X. Effect of Sintering Temperature on Mechanical Behaviors of an Oxide Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composite // *Adv. Eng. Mater.* 2023. V. 25. № 8. P.2201148. <https://doi.org/10.1002/adem.202201148>
7. Jin W., Yang X., Wen Z., Cheng-xin Z., Yi W., Zhi-hang P., Xiao-na C., Yin-wei C.F. Ablation of $\text{Al}_2\text{O}_{3f}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites under Oxyacetylene Torch Flame // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2021. V. 100. P. 489–495. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05662-3>
8. Parlier M., Ritti M.H. State of the Art and Perspectives for Oxide/Oxide Composites // *Aerospace Sci. Technol.* 2003. V. 7. № 3. P. 211–221. [https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00015-9)
9. Knoche R., Werth E., Weth M., García J. G., Wilhelmi C., Gerendás M. Design and Development Approach for Gas Turbine Combustion Chambers Made of Oxide Ceramic Matrix Composites // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2011. V. 32. P. 77–87. <https://doi.org/10.1002/9781118095355>
10. Schmücker M., Flucht F., Mechnich P. Degradation of Oxide Fibers by Thermal Overload and Environmental Effects // *Mater. Sci. Eng., A.* 2012. V. 557. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.107>
11. Behrendt T., Hackemann S., Mechnich P., Shi Y., Hönig S., Hofmann S., Koch D. Development and Test of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites Combustor Liner Demonstrators For Aero-Engines // *J. Eng. Gas Turbines Power.* 2017. V. 139. № 3. P.031507. <https://doi.org/10.1115/1.4034515>
12. Schmücker M., Mechnich P. Improving the Microstructural Stability of Nextel™ 610 Alumina Fibers Embedded in a Porous Alumina Matrix // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 7. P. 1888–1890. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03658.x>
13. Ramdane C. B., Julian-Jankowiak A., Valle R., Renollet Y., Parlier M., Martin E., Diss P. Microstructure and Mechanical Behaviour of a Nextel™ 610/Alumina Weak Matrix Composite Subjected to Tensile and Compressive Loadings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 8. P. 2919–2932. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042>
14. Chengxin Z., Feng C., Yang X., Zhihang P. Effects of Sintering Temperature on Mechanical Properties of Alumina Fiber Reinforced Alumina Matrix Composites // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 93. P. 185–192. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05192-z>
15. Liu H., Chen X., Jiang R., Sun X., Tian Z. Microstructure and Mechanical Properties of Three-Dimensional Oxide/Oxide Composite Fabricated by a Slurry Infiltration and Sintering Process // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 2. P. 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.008>
16. Yang X., Kun C., Zhou Z., Wen Z., Zhi-hang P., Chen-cheng S., Jian-hui C. Damage Mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_{3f}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites by Acoustic Emission Technology // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 2. P. 2730–2737. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.254>
17. Jiang R., Sun X., Liu H., Liu Y., Mao W. Microstructure and Mechanical Properties Improvement of the Nextel™ 610 Fiber Reinforced Alumina Composite // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 10. P. 5394–5399. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.031>
18. Zhang Y., Sun X., Jiang R., Liu H., Jiang Y. Microstructure and Mechanical Properties of an Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composite Using a Sol-Based Slurry // *Compos. Commun.* 2023. V. 42. P. 101669. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101669>
19. Liu H., Jiang R., Sun X., Chen X., Deng G. Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Densified Through a Slurry Infiltration and Sintering Process // *J. Mater. Res Technol.* 2023. V. 25. P. 2925–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.167>
20. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С.,

- Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П.* Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 373–382.
21. *Motz G., Schmidt S., Beyer S.* The PIP-Process: Precursor Properties and Applications // Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications. 2008. P.165–186. <https://doi.org/10.1002/9783527622412>
22. *Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакowa Г.И., Кривцова Н.С., Юрков Г.Ю.* Высокотермостойкая керамика на основе связующих алюмоиттриевого состава // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 789–794. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070180>

УДК 661.8

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА(II) НА ПОВЕРХНОСТИ БИОЧАРА

© 2024 г. Н. П. Шабельская^{1,2, *}, А. М. Раджабов¹, М. А. Егорова¹,
А. В. Арзуманова¹, В. А. Ульянова¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Россия, 346428
Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

²Южный федеральный университет, Россия, 344006 Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42

*e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

В работе проведено комплексное изучение влияния количества введенных прекурсоров – аммиака, лимонной кислоты, а также природы биочара-носителя на формирование композиционных материалов на основе феррита кобальта (II) по золь–гель-методу. Полученные материалы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, оценены размеры кристаллитов по методу Шеррера. Определены оптимальные количества прекурсоров. Показано, что морфология композиционного материала определяется формой биочара-носителя. Проведенное исследование позволяет разработать способ получения органо-неорганических композиционных материалов со структурно-чувствительными свойствами

Ключевые слова: синтез феррита кобальта, органо-неорганический композит, лимонная кислота, аммиак, биочар

DOI: 10.31857/S0002337X24020131, EDN: LHOVPM

ВВЕДЕНИЕ

В условиях развития современного производства необходим поиск экологически чистых и экономичных технических материалов. Среди ряда катализаторов ферриты со структурой шпинели (MFe_2O_4 , $M - Cu, Co, Mn, Ni, Zn$) получили широкое распространение благодаря удачному сочетанию технических характеристик, низкой стоимости, стабильности, реакционной активности и пригодности для вторичной переработки [1–5]. Тем не менее, в процессе синтеза наночастицы MFe_2O_4 подвержены агломерации, что значительно уменьшает количество доступных активных центров и снижает их эффективность в качестве каталитически и адсорбционно активных материалов [6, 7].

Иммобилизация катализатора на носителе является одним из важных способов избежать агломерации частиц и стабилизи-

ровать наноразмерное состояние. Синтез композиционных материалов [8–12] позволяет приблизиться к решению этой проблемы. В этом отношении биоуголь выступает как отличный вспомогательный материал для получения катализаторов [13–16] благодаря ряду преимуществ: доступности сырья, большой удельной поверхности, богатым функциональными группам поверхности, пористой структуре, низкой стоимости. Подобные сложные системы на основе биоугля и оксидного неорганического компонента применяют для разложения органических загрязнителей [3, 17–19], производства солнечных батарей [20], покрытий экранов от электромагнитного излучения [21], удаления соединений кадмия [22], изготовления сенсоров на антибиотики [23], антимикробных покрытий [24]. Комбинация MFe_2O_4 и биоугля позволяет преодолеть их индивидуальные недостатки, сводит к минимуму количество

Таблица 1. Условия проведения реакций и состав образцов

Образец	Количество введенного прекурсора, моли		Фазовый состав образцов (мол.%)	Выход композита, %	Размер кристаллитов <i>D</i> , нм
	аммиак	лимонная кислота			
1	3	10	CoFe ₂ O ₄ (59) Fe ₃ O ₄ (41)	30.1	11
2	5	10	CoFe ₂ O ₄ (45) Fe ₃ O ₄ (32) Co ₃ O ₄ (23)	43.0	13
3	8	10	CoFe ₂ O ₄	46.6	10
4	10	10	CoFe ₂ O ₄	39	8
5	8	3	CoFe ₂ O ₄	27.6	8
6	8	5	CoFe ₂ O ₄	29.3	11
7	8	8	CoFe ₂ O ₄	41.4	16
8	8	10	CoFe ₂ O ₄	46.6	10
9	8	13	CoFe ₂ O ₄	46.7	-
10	8	16	CoFe ₂ O ₄	46.6	-

агрегированных магнитных частиц и увеличивает каталитическую активность [1, 25].

Среди ферритов-шпинелей CoFe₂O₄ привлекает большое внимание благодаря своей высокой коэрцитивной силе при комнатной температуре, электромагнитным характеристикам [19, 26], умеренной намагниченности, химической стабильности.

Синтез наноразмерных оксидных материалов проводят сольвотермальным [27] и сонохимическим [28] методами, соосаждением [23]. Однако наиболее широко используют золь–гель-технологии [29–33], поскольку она позволяет проводить контролируемый синтез композиционных материалов. Несмотря на большой объем проводимых исследований, не выяснены механизм формирования оксидного компонента на поверхности носителя, технологические параметры процесса.

Цель работы – изучение технологических особенностей синтеза композиционного органо-неорганического материала на основе феррита кобальта(II) с применением золь–гель-реакции. Результаты работы позволят проводить осознанный выбор технологических параметров процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали раствор нитрата кобальта(II) с кон-

центрацией 183 г/л, нитрата железа(III) с концентрацией 242 г/л, 3 мл 25%-ного раствора аммиака, раствор лимонной кислоты. Использованы реагенты – Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, NH₃·H₂O, C₆H₈O₇·H₂O – аналитической чистоты.

В качестве органической части композита использовали биочар из скорлупы кокоса. Выбор данного биочара обусловлен его доступностью. Получение композиционных материалов проводили по методике, разработанной авторами [34].

Для изучения влияния количества введенного прекурсора на процесс формирования структуры шпинели был проведен ряд экспериментов с варьированием количества аммиака и лимонной кислоты. Количество растворов солей переходных элементов, биочара было фиксированным. В табл. 1 приведены условия проведения реакций и обозначения образцов.

С целью изучения влияния морфологических особенностей органического носителя на выход композита проведен ряд экспериментов. В качестве органической части композита использовали биочары из скорлупы кокоса (кокос), лузги подсолнечника (подсолнух), рисовой шелухи (рис. 1), заморозки горошка (горошек). Для синтеза в реакционный сосуд помещали 5 г биочара. Далее при непрерывном перемешива-

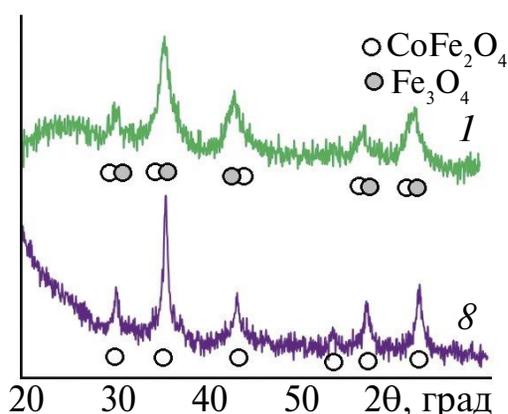


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 /биочар кокос, полученных при варьировании количества прекурсора: 1 – с недостатком аммиака, 8 – с оптимальным количеством прекурсоров (см. табл.1).

нии одновременно добавляли растворы с концентрацией 1 моль/л: 5 мл $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Затем вводили 5 мл аммиака в виде 25 %-ного раствора и 8 мл раствора лимонной кислоты с концентрацией 6.25 моль/л. Далее выполняли операции, аналогичные описанным выше.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное CuK_α -излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0.01° , время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 20° до 70° . Расчет размера кристаллитов проводили по линии 311 по уравнению Шеррера

$$D = 0.94\lambda / (B \cos\theta),$$

где D – средний размер кристаллитов (нм), λ – длина волны рентгеновского излучения (нм), B – ширина линии пика на половине его высоты (рад).

Для определения выхода шпинели после синтеза образцы охлаждали, взвешивали, проводили разделение на магнитную и немагнитную фракции. Выход композита рассчитывали по формуле

$$B = (m_m / m_{\text{общ}}) \times 100\%,$$

где B – выход композита (%), m_m – масса образца, притягиваемая магнитом (г), $m_{\text{общ}}$ – общая масса образца (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов на первой стадии сопровождался образованием аморфного осадка в процессе смешивания растворов солей с раствором аммиака, затем следовало растворение осадка после введения органического прекурсора. При термообработке формировался твердый гелеобразный материал, при разложении которого получался готовый продукт. Фазовый состав синтезированных материалов приведен в табл. 1.

На рис. 1 в качестве примера приведены рентгенограммы образцов 1 и 8. На рентгенограммах зафиксирована фаза кубического феррита кобальта(II) (PDF Number 000-03-0864). Образец 1 неоднороден: установлено присутствие Fe_3O_4 (PDF Number 010-71-6337). Биочары рентгеноаморфны.

В результате проведенного исследования установлено, что увеличение количества введенного аммиака с 3 до 8 молей на 1 моль образующейся шпинели приводит к увеличению выхода композиционного материала, затем выход продукта снижается (образец 4). Минимальным размером кристаллитов (8 нм) обладает образец, полученный при введении 10 молей аммиака на 1 моль шпинели. Максимальное значение размера кристаллитов (13 нм) установлено для образца 2, полученного при введении 5 молей аммиака (67% от оптимального). Образец 2 обладает также наибольшим количеством примесных фаз (табл. 1). Можно предположить, что недостаточное количество аммиака приводит к неполному осаждению гидроксидов металлов, что затрудняет формирование структуры феррита кобальта(II) на поверхности биочара. Избыточное количество аммиака может приводить к формированию устойчивых аммиакатных комплексов, что также снижает количество шпинели на поверхности органического носителя.

Варьирование количества введенной лимонной кислоты не изменяет фазового состава образцов: во всех случаях получены композиты, содержащие в виде неорганической составляющей фазу кубической шпинели (феррит кобальта(II)). Выход композита увеличивался с увеличением количества введенной лимонной кислоты до

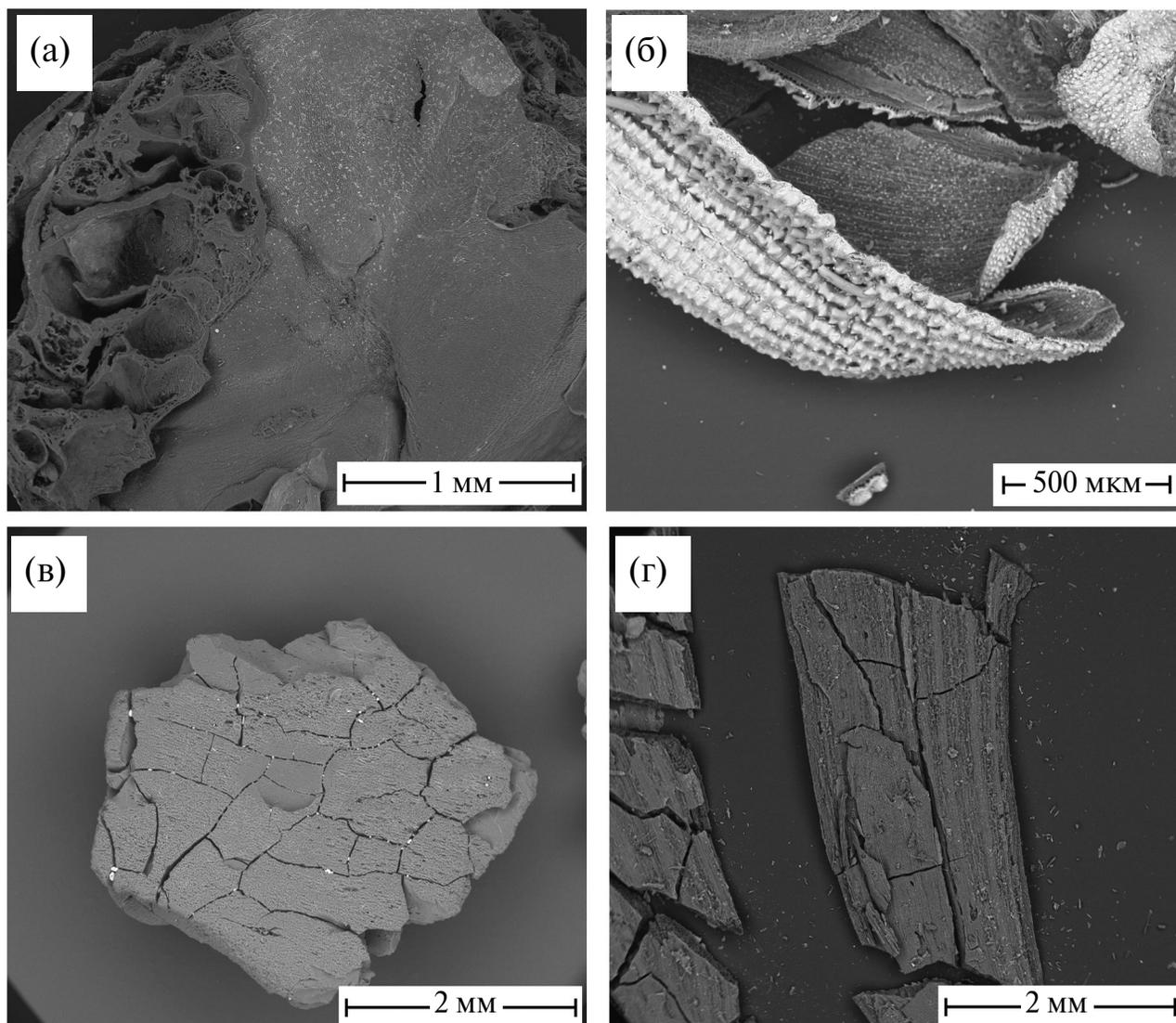


Рис. 2. Микрофотографии изученных биочаров, полученных из горошка (а), шелухи риса (б), скорлупы кокоса (в), лузги подсолнечника (г).

10 молей на 1 моль шпинели, а далее оставался практически неизменным (табл. 1).

При изменении количества введенных прекурсоров размер кристаллитов образующегося феррита кобальта(II) сначала увеличивается, потом начинает уменьшаться

(табл. 1). Можно предположить, что увеличение количества лимонной кислоты способствует формированию более совершенной структуры кристаллов шпинели; при достижении 10 молей введенной лимонной кислоты на 1 моль образующейся шпинели

Таблица 2. Характеристика биочаров и выход композиционных материалов CoFe_2O_4 /биочар

Носитель	Форма	Насыпная плотность, г/мл	Выход композита, %
Кокос	Округлая	0.53	38.5
Рис	Продолговатая	0.14	95.8
Подсолнух	Продолговатая	0.10	83.9
Горох	Округлая	0.32	59.3

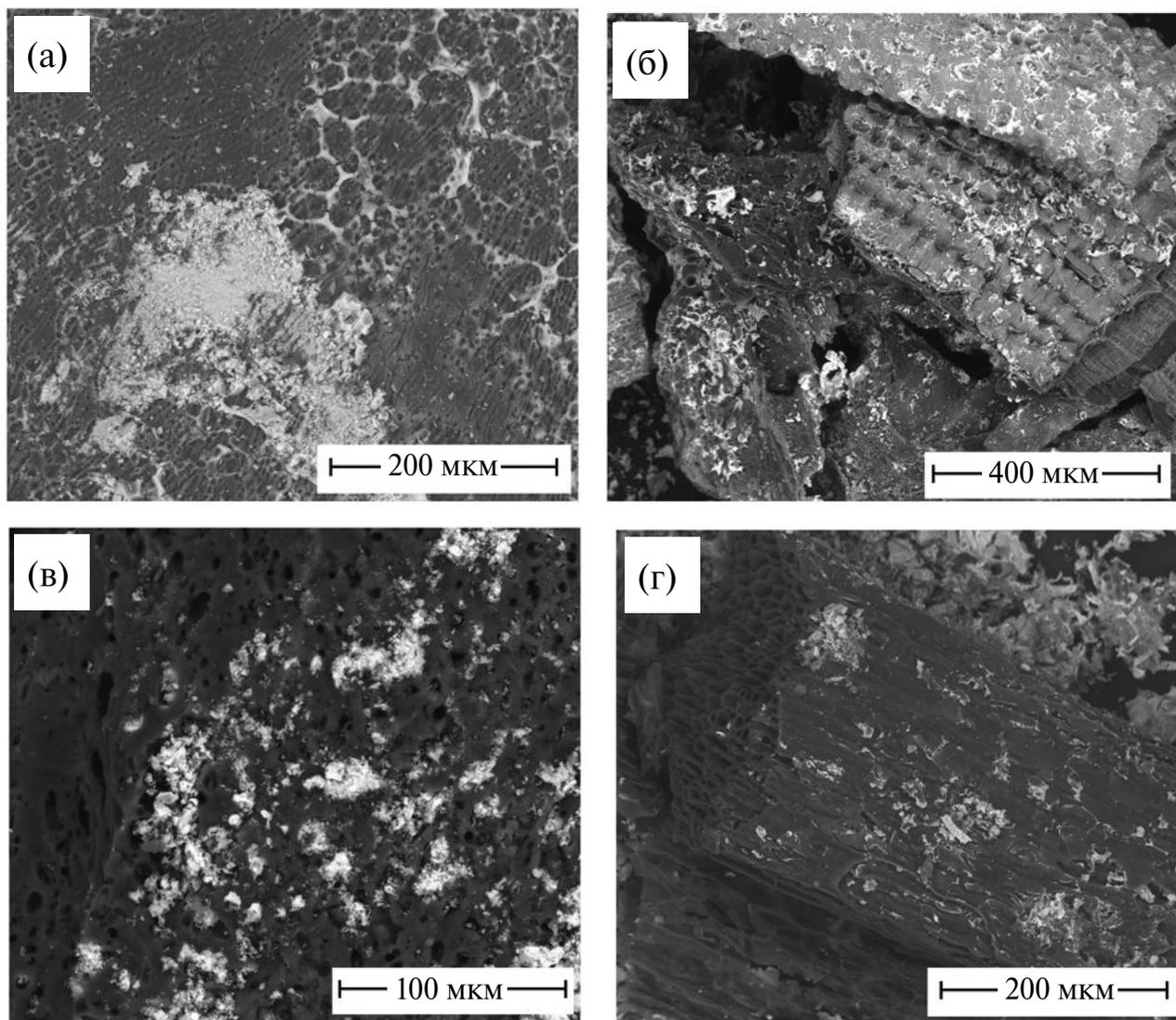


Рис. 3. Микрофотографии полученных композитов CoFe_2O_4 /биочар, а–г – см.подпись к рис.2.

ли органическая кислота выступает дополнительным диспергирующим компонентом, препятствующим агрегации частиц шпинели.

На рис. 2 приведены микрофотографии образцов органических материалов. Следует отметить, что биочары, полученные из лузги подсолнечника и шелухи риса, имеют продолговатую форму, биочары из кокосовой скорлупы и заморозки горошка – округлую. Согласно полученным результатам (рис. 3, табл. 2), количество образовавшегося композиционного материала зависит от формы частиц биочара: выход композиционного материала на 29–66%

выше для композитов с продолговатой формой зерен. Такой результат может быть связан с доступностью поверхности биочаров в виде пластин для адсорбции прекурсоров и формирования в дальнейшем фазы шпинели.

На рис. 3 приведены изображения композиционных материалов CoFe_2O_4 с биочарами из кокоса, горошка, подсолнечника и риса. Можно видеть, что на поверхности биочаров из подсолнечника и риса образуется пленка феррита переходного элемента. На поверхности биочаров из кокоса и горошка оксидный материал формируется в виде кластеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучено влияние количества введенных прекурсоров – аммиака, лимонной кислоты, а также природы биочара-носителя на процесс формирования композиционных материалов на основе феррита кобальта(II) по золь–гель-методу. Оптимальные количества прекурсоров составляют: 8 молей аммиака, 10 молей лимонной кислоты на 1 моль образующейся шпинели. Установлено, что недостаточное количество введенного аммиака приводит к формированию неоднородных образцов оксидного материала. Избыточное количество аммиака приводит к снижению выхода композита. Увеличение количества введенной лимонной кислоты сопровождается увеличением выхода композита, а затем количество композита не изменяется.

Показано, что морфология композиционного материала определяется формой биочара-носителя. В случае использования биочаров продолговатой формы – из риса, подсолнуха – оксидный материал образуется на поверхности биочара в виде пленки; для биочаров округлой формы выход композитов ниже, ферриты образуют на их поверхности отдельные кластеры.

Проведенное исследование позволяет разработать способ получения органо-неорганических композиционных материалов со структурно-чувствительными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудника центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова А.Н. Яценко за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнение микроскопических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории в рамках межрегионального НОЦ Юга России (FENW-2024-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Lu X., Chen G., Zhao Y., Wang S. Synergy between $MgFe_2O_4$ and Biochar Derived from Banana Pseudo-Stem Promotes Persulfate Activation for Efficient Tetracycline Degradation // Chem. Eng. J. 2023. V. 468. P. 143773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143773>
2. Li C., Yang S., Bian R., Tan Y., Dong X., Zhu N., He X., Zheng S., Sun Z. Clinoptilolite Mediated Activation of Peroxymonosulfate through Spherical Dispersion and Oriented Array of $NiFe_2O_4$: Upgrading Synergy and Performance // J. Hazard. Mater. 2021. V. 407. P. 124736. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124736>
3. Suresh R., Rajendran S., Kumar P.S., Vo D.-V. N., Cornejo-Ponce L. Recent Advancements of Spinel Ferrite Based Binary Nanocomposite Photocatalysts in Wastewater Treatment // Chemosphere. 2021. V. 274. P. 129734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129734>
4. Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Mirshekari S. A Review of Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Soft Spinel Ferrites // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 153. P. 110797. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110797>
5. Salih S.J., Mahmood W.M. Review on Magnetic Spinel Ferrite (MFe_2O_4) Nanoparticles: From Synthesis to Application // Heliyon. 2023. V. 9. № 6. P. e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
6. Huang Q., Chen C., Zhao X., Bu X., Liao X., Fan H., Gao W., Hu H., Zhang Y., Huang Z. Malachite Green Degradation by Persulfate Activation with $CuFe_2O_4@Biochar$ Composite: Efficiency, Stability and Mechanism // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105800. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105800>
7. Wang Q., Xiao P. Self-Synthesized Heterogeneous $CuFe_2O_4-MoS_2@BC$ Composite as an Activator of Peroxymonosulfate for the Oxidative Degradation of Tetracycline // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 305. P. 122550. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122550>
8. Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Каплан М.А.,

- Фролова М.Г. Композиты корунд/тетрагональный диоксид циркония, модифицированные катионами стронция // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 696–704. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2306012X>
9. Беликов М.Л., Сафарян С.А., Корнейкова П.А. Синтез оксидных композитов титана и марганца, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 2. С. 150–161. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23020021>
10. Bajwa R.A., Farooq U., Ullah S. Cobalt Oxide Based Inorganic-Organic Hybrid Composite as Novel Anodic Material for Ultra-Stable Li-Ion Battery // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 297. P. 127452. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127452>
11. Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А., Морозов Ю.Г., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа: синтез, физико-химические и сорбционные свойства // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 41–49. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070130>
12. Несмелов А.А., Завьялов С.А., Малахов С.Н., Бакиров А.В., Кондратьев О.А., Стрельцов Д.Р., Велигжанин А.А., Храмов Е.В., Трофимов А.Д., Миннеханов А.А., Емельянов А.В., Демин В.А., Чвалун С.Н. Синтез и свойства композитов на основе поли-пара-ксилилена и оксида молибдена // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 50–58. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070142>
13. Иванцов М.И., Крысанова К.О., Грабчак А.А., Куликова М.В. Влияние фазового состава катализатора Fe/биоуголь на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша: теория бифункциональных каталитических центров А.Л. Лapidуса // Химия. твердого топлива. 2023. № 6. С. 5–10. <https://doi.org/10.31857/S0023117723060026>
14. Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Касенов Б.К., Касенова Ж.М., Наурызбаева А.Т., Қуанышбеков Е.Е. Физико-химические и электрофизические свойства композитного материала на основе полученного из каменноугольной смолы углеродного нановолокна и наножелеза // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 19–29. <https://doi.org/10.31857/S0023117722030021>
15. Qin F., Peng Y., Song G., Fang Q., Wang R., Zhang C., Zeng G., Huang D., Lai C., Zhou Y., Tan X., Cheng M., Liu S. Degradation of Sulfamethazine by Biochar Supported Bimetallic Oxide/Persulfate System in Natural Water: Performance and Reaction Mechanism // J. Hazard. Mater. 2020. V. 398. P. 122816. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122816>
16. Xu S., Wen L., Yu C., Li S., Tang J. Activation of Peroxymonosulfate by MnFe₂O₄@BC Composite for Bisphenol A Degradation: The Coexisting of Free-Radical and Nonradical Pathways // Chem. Eng. J. 2022. V. 442. P. 136250. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136250>
17. Yang Z., Li Y., Zhang X., Cui X., He S., Liang H., Ding A. Sludge Activated Carbonbased CoFe₂O₄-SAC Nanocomposites Used as Heterogeneous Catalysts for Degrading Antibiotic Norfloxacin Through Activating Peroxymonosulfate // Chem. Eng. J. 2020. V. 384. P. 23319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123319>
18. Zhang C., Wang Z., Li F., Wang J., Xu N., Jia Y., Gao S., Tian T., Shen W. Degradation of Tetracycline by Activated Peroxodisulfate Using CuFe₂O₄-Loaded Biochar // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P. 120622. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120622>
19. Hemasankari S., Priyadharshini S., Thangaraju D., Sathiyarayananamoorthi V., Sdran N.A., Shkir M. Effect of Neodymium (Nd) Doping on the Photocatalytic Organic Dye Degradation Performance of Sol-Gel Synthesized CoFe₂O₄ Self-Assembled Microstructures // Phys. B: Condens. Matter. 2023. V. 660. P. 414870. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414870>
20. Abboubi M.E., San S.E. Integration of Spinel Ferrite Magnetic Nanoparticles into Organic Solar Cells: A Review // Mater. Sci. Eng., B. 2023. V. 294. P. 116512. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116512>
21. Kumar D., Moharana A., Kumar A. Current Trends in Spinel Based Modified Polymer Composite Materials for Electromagnetic Shielding // Mater. Today Chem. 2020. V. 17. P. 100346. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100346>
22. Bai M., Chai Y., Chen A., Yuan J., Shang C., Peng L., Peng C. Enhancing Cadmium Removal

- Efficiency through Spinel Ferrites Modified Biochar Derived from Agricultural Waste Straw // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 1. P. 109027. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109027>
23. *Hoang V.-T., Trang N.L.N., Nga D.T.N., Ngo X.-D., Pham T.N., Tran V.T., Mai M., Tam L.T., Tri D.Q., Le A.-T.* Facile Synthesis and Characterisations of Cobalt Ferrite-Silver-Graphene Oxide Nanocomposite in Enhancing Electrochemical Response Capacity // *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 2022. V. 13. № 3. P. 035002. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/13/3/035002>
24. *Reddy R.A., Rao A.V., Babu B.R., Rao K.R., Raghavendra V.* Structural, Magnetic and Antibacterial Studies of Gadolinium Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized at Low Temperature // *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 2023. V. 14. № 1. P. 015005 <https://doi.org/10.1088/2043-6262/acc01c>
25. *Jiang T., Wang B., Gao B., Cheng N., Feng Q., Chen M., Wang S.* Degradation of Organic Pollutants from Water by Biochar-Assisted Advanced Oxidation Processes: Mechanisms and Applications // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 442. P. 130075. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130075>
26. *Lone G.A., Ikram M.* Role of Ni Doping in Magnetic Dilution of Fe Sublattice and in Tailoring Optical Properties of CoFe_2O_4 // *J. Alloy. Compd.* 2023. V. 934. P. 167891. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167891>
27. *Guo Z., Chen R., Yang R., Yang F., Chen J., Li Y., Zhou R., Xu J.* Synthesis of Amino-Functionalized Biochar/Spinel Ferrite Magnetic Composites for Low-Cost and Efficient Elimination of Ni(II) from Wastewater // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 722. P. 137822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137822>
28. *Balasubramani V., Mowlika V., Sivakumar A., Sdran N.A., Maiz F., Shkir M.* Design and Investigation of Sono-Chemical Synthesis of Pure and Sn Doped CoFe_2O_4 Nanoparticles and Their Structural and Magnetic Properties // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 155. P. 111015. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111015>
29. *Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М.* Золь–гель-синтез и исследование влияния добавок Y_2O_3 и Eu_2O_3 на формирование алюмомагнезиальной шпинели // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 6. С. 654–661. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23060167>
30. *Почтарь А.А., Комова О.В., Нецкина О.В.* Определение фазового состава образцов феррита меди безэталонным методом дифференцирующего растворения // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 1. С. 46–53. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010153>
31. *Карманов А.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Комолов А.С., Мошников В.А.* Исследование поверхностных превращений в золь–гель-пленках на основе оксида цинка при ультрафиолетовом фотоотжиге методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 11. С. 1184–1191. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110070>
32. *Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Пигальский К.С., Мамсурова Л.Г., Трахтенберг Л.И.* Эволюция структуры и магнитных свойств ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ в процессе золь–гель-синтеза // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 9. С. 990–997. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22090135>
33. *Mehmood K., Rehman A.U., Amin N., Morley N.A., Arshad M.I.* Graphene Nanoplatelets/Ni-Co-Nd Spinel Ferrite Composites with Improving Dielectric Properties // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 930. P. 167335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167335>
34. *Шабельская Н.П., Егорова М.А., Арзуманова А.В., Яковенко Е.А., Забабурин В.М., Вьяльцев А.В.* Получение композиционных материалов на основе феррита кобальта (II) для очистки водных растворов // *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. техноогия.* 2021. Т. 64. № 2. С. 95–102. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216402.6215>

УДК 620.178.746.22:620.187

УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ФЕРРИТНО-БЕЙНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МНОЖЕСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

© 2024 г. М. М. Кантор^{1, *}, К. Г. Воркачев¹, В. А. Боженков¹,
К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334
Москва, Ленинский пр., 49
*e-mail: mkantor@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.
После доработки 08.02.2024 г.
Принята к публикации 09.02.2024 г.

Для описания закономерностей изменения ударной вязкости и хладостойкости изучены две близкие по химическому составу низкоуглеродистые низколегированные малосернистые стали с ферритно-бейнитной микроструктурой. По результатам множественных испытаний на ударный изгиб в температурном интервале перехода от вязкого разрушения к хрупкому хладостойкость стали с пониженным содержанием серы и углерода (0.002% S и 0.106% C), которую оценивали по доле вязкой составляющей в изломах образцов, оказалась значительно выше хладостойкости стали с их повышенным содержанием (0.008% S и 0.120% C). Содержание бейнита в ферритно-бейнитной микроструктуре стали с повышенным содержанием S и C больше. Образование очагов скола в стали с повышенным содержанием S и C происходило преимущественно с участием MnS. Влияние неметаллических включений на зарождение скола в стали с пониженным содержанием S и C не выявлено. В небольшой части изломов образцов стали с пониженным содержанием S и C и почти во всех изломах образцов стали с повышенным содержанием S и C наблюдали расщепления. Установлено, что в отличие от сталей класса прочности X80 расщепления в термоулучшенных низкоуглеродистых низколегированных сталях с низким содержанием серы образуются по механизму зернограничного разрушения. Расщепления возникали в пределах бейнитных полос вдоль границ бейнитных пакетов при совпадении позиций максимальных нормальных напряжений и области осевой сегрегации. Очагами зернограничных расщеплений образцов стали с повышенным содержанием S и C, как правило, служили включения MnS, а в образцах стали с пониженным содержанием S и C влияние MnS на возникновение зернограничных расщеплений не обнаружено.

Ключевые слова: ферритно-бейнитная сталь, ударная вязкость, фрактография, расщепления, EBSD

DOI: 10.31857/S0002337X24020141, EDN: LHOMRE

ВВЕДЕНИЕ

На ранних этапах разработки и производства низколегированных сталей углерод рассматривали в качестве основного легирующего элемента, поэтому его содержание в стали было относительно высоким. Кроме того, весьма значительным было содержание неметаллических включений. Широкое применение сварки привело к разработке низкоуглеродистых низколегированных сталей. Однако легирование углеродом не только приводит к упрочнению стали, но и одно-

временно повышает температуру перехода от вязкого разрушения к хрупкому [1]. Поэтому современные низколегированные стали разрабатываются часто как низкоуглеродистые. Для повышения качества металла в металлургии использовали методы рафинирования стали, что привело к уменьшению содержания как серы, так и неметаллических включений. Хотя в современных низколегированных сталях содержание углерода, серы и неметаллических включений стало значительно меньше, подход к интерпрета-

Таблица 1. Химический состав (мас. %)

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti
1	0.106	0.58	1.53	0.009	0.002	0.060	0.06	0.111	0.027	0.01
2	0.121	0.69	1.59	0.013	0.008	0.063	0.08	0.178	0.043	0.02

ции влияния неметаллических включений и карбидных выделений на процесс разрушения низколегированных сталей в основном остался прежним.

Влияние содержания серы и углерода на разрушение низкоуглеродистых низколегированных сталей было проанализировано посредством оценки роли неметаллических включений и карбидных выделений в подробном и всестороннем обзоре [2]. Показан вклад различных факторов, влияющих на очередность явлений, приводящих к возникновению трещины скола. Отмечается, что наряду с напряжениями в активации мелких включений и выделений существенную роль играют их размер и морфология. Критической стадией разрушения является переход образовавшейся трещины в ферритную матрицу. Длина образовавшейся трещины имеет существенное значение. Ее длина должна быть не менее размера зерна феррита. В случае включений определяющим параметром является их размер или размер их скоплений. Особо выделена роль включений MnS. В бейнитной стали наблюдали три типа очагов инициирования скола: изолированные включения MnS, скопления включений MnS, которые образуют коалесцирующую полость, и другие неметаллические включения. Позднее была отмечена важная роль напряжений перед крупным включением MnS. Такие напряжения облегчают зарождение скола в более мелких включениях, расположенных перед MnS [3].

Как высокоугловые границы, так и локальные концентраторы напряжений, образованию которых способствовали неме-

таллические включения, могут послужить барьерами для остановки распространения трещины. С этих позиций экспериментально изучены процессы разрушения микролегированных сталей [4].

Выражением локальной неоднородности вязкости является возникновение расщеплений. Расщепления образуются в позициях с пониженными значениями ударной вязкости из-за ее анизотропии. Расщепления могут приводить как к повышению ударной вязкости ферритной стали [5], так и к ее понижению [6, 7]. В качестве причины их возникновения обсуждаются сульфиды [2], удлиненная форма зерен [6, 7], карбиды [8], кластеры плоскостей {001} [9–12]. Уменьшение содержания серы не предотвращает образование расщеплений [7], но значительно уменьшает их количество. В работе [7] указывается, что при этом необходимо принимать во внимание влияние на количество возникших расщеплений других факторов: формы зерен, уровня прочности и содержания фосфора.

В ряде работ изучение механизмов разрушения низколегированных сталей в температурном интервале перехода от вязкого разрушения к хрупкому проводили с использованием множественных испытаний [8, 12–15]. В работах [14–16] экспериментально показаны особенности вариабельности ударной вязкости низко- и микролегированных сталей.

Тем не менее, природа локальной неоднородности ударной вязкости и механизмы разрушения низколегированных сталей изучены недостаточно.

Таблица 2. Механические свойства

Сталь	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
1	477	574	22	79
2	524	635	26	72

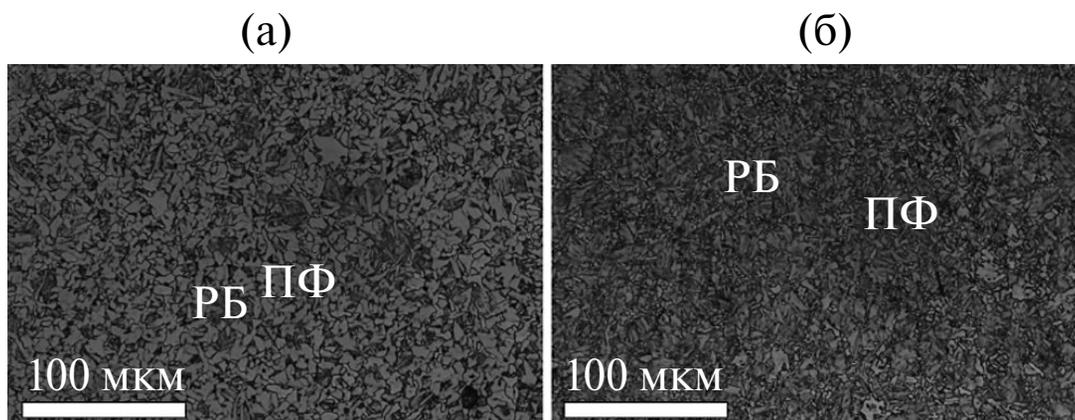


Рис. 1. Микроструктура стали 1(а), 2(б) (РБ – реечный бейнит, ПФ – полигональный феррит).

Целью настоящей работы является изучение особенностей процессов формирования ударной вязкости, рассеяния ударной вязкости, механизмов разрушения и возникновения расщеплений в ферритно-бейнитной стали, содержащей малые концентрации серы и углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе были две низкоуглеродистые стали промышленного производства близкого химического состава, подвергнутые одинаковой процедуре закалки и отпуска (табл. 1).

Предложенный в работе [17] показатель – сумма содержания углерода и серы $10S+C$ –

позволяет классифицировать низколегированные стали по уровню вязкости. Значение этого показателя для стали 1 составляет 0.13%, для стали 2 – 0.20%, что позволяет рассматривать каждую из них как сталь повышенной вязкости. Помимо этого, стали отличались по содержанию фосфора, возможность дополнительного влияния которого на разрушение сколом в данной работе не рассматривается.

Результаты испытаний на статическое растяжение при комнатной температуре показывают, что предел текучести $\sigma_{0.2}$, временное сопротивление σ_b и относительное удлинение Δ стали 1 меньше, чем аналогичные характеристики стали 2 (табл. 2). В свою очередь относительное сужение ψ для образцов стали 1 больше, чем для образцов стали 2.

Микроструктура обеих сталей состоит из смеси феррита и бейнита (рис. 1).

Размер зерен феррита в микроструктуре стали 1 составляет 9.2 мкм, стали 2 – 8.8 мкм [18]. Размер пакетов бейнита в микроструктуре стали 1 – 7.2 мкм, в стали 2 – 6.6 мкм. Однако объемная доля бейнита в микроструктуре исследуемых сталей различается. Сталь 1 содержит 28.3% бейнитной составляющей, сталь 2 – 43.7%.

Металл обеих сталей подвергали множественным испытаниям на ударный изгиб при температурах -80 , -60 , -40 , -20 , 0 , 20°C . При каждой температуре испытывали 20 номинально идентичных стандартных образцов $10 \times 10 \times 55$ мм стали 1 и 70 образцов стали 2.

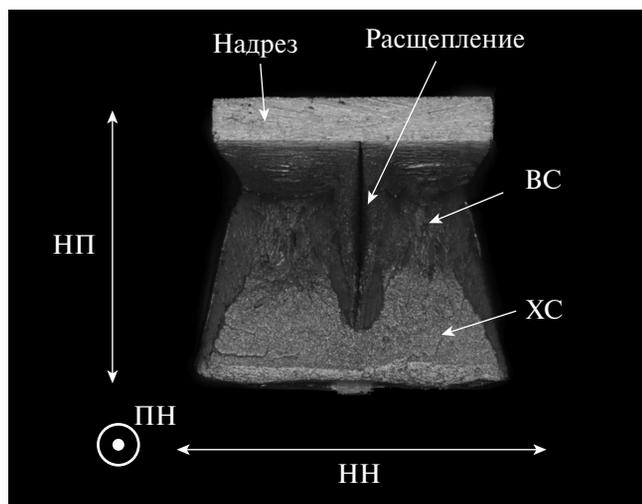


Рис. 2. Характерный излом с расщеплением стали 1 (BC и XC – вязкая и хрупкая составляющие).

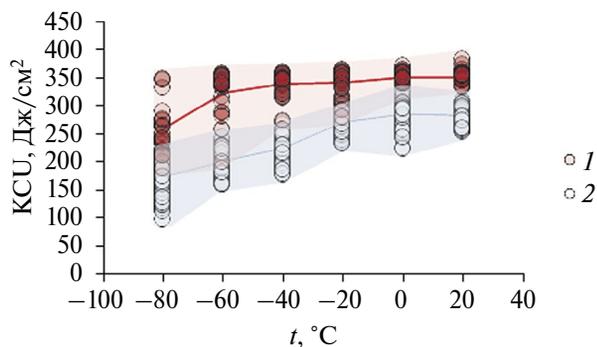


Рис. 3. Температурные зависимости ударной вязкости, полученные по результатам множественных испытаний на ударный изгиб, для сталей 1 и 2.

На рис. 2 проиллюстрирован случай разрушения образца, сопровождающегося образованием расщепления. Расщепление является проявлением пониженной ударной вязкости стального листа в Z -направлении [19].

Расщепление возникает вдоль направления прокатки (НП) в плоскости прокатки (НП-поперечное направление (ПН)) как следствие выраженной анизотропии микроструктуры [20].

Процедуры испытания и исследования образцов были практически аналогичны использованным в работе [16]. Отличием является измерение по макрофрактографическим изображениям дополнительных геометрических характеристик разрушенных ударным изгибом образцов. Проведена оценка следующих характеристик: доли вязкой составляющей (ДВС), расстояния от вершины надреза до хрупкой составляющей $L_{хс}$ и уширения ϕ .

Для изучения природы расщеплений из разрушенных ударным изгибом при -80°C образцов изготовлены металлографические шлифы в поперечной плоскости (ПН-нормальное направление (НН)).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 3 приведены результаты испытаний на ударный изгиб образцов двух сталей в интервале температур от -80 до 20°C .

Результаты множественных испытаний номинально одинаковых образцов показывают значительное рассеяние величин ударной вязкости. При пониженных тем-

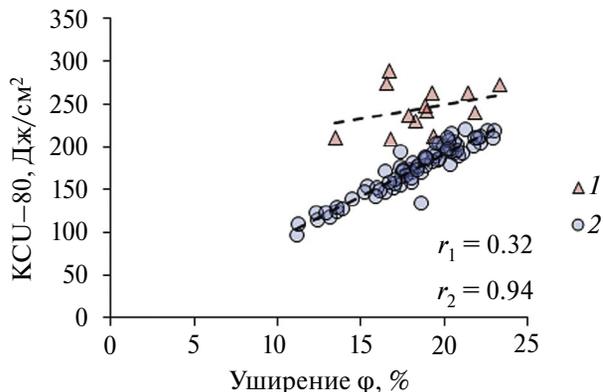


Рис. 4. Количественная оценка соотношения уширения ϕ разрушенных образцов и ударной вязкости $KCU-80$ для сталей 1 и 2.

пературах при каждой температуре испытаний отклонения значений от средних существенно превышают случайную инструментальную погрешность измерений. Размах рассеяния величин ударной вязкости сталей 1 и 2 при комнатной температуре практически одинаков: $51-57 \text{ Дж/см}^2$. При понижении температуры испытаний размах рассеяния величин ударной вязкости увеличивается: при -80°C для стали 1 он составляет 161 Дж/см^2 , для стали 2 — 124 Дж/см^2 . Основная причина рассеяния состоит в локальной неоднородности ударной вязкости.

Несмотря на рассеяние ударной вязкости, наблюдаются явные различия значений ударной вязкости для сталей 1 и 2. При понижении температуры испытаний ударная вязкость образцов обеих сталей уменьшается. Из этого следует, что по крайней мере при отрицательных температурах металл обеих сталей находится в интервале температур перехода от вязкого разрушения к хрупкому. При этом существенное уменьшение ударной вязкости стали 1 начинается только при -60°C . В свою очередь уменьшение ударной вязкости стали 2 происходит плавно начиная с 0°C . Тем не менее 3 из 20 образцов стали 1 даже при температуре испытаний -80°C показали значения ударной вязкости на уровне результатов испытаний при комнатной температуре.

Минимальные значения ударной вязкости зависят от степени макроскопической вязкой деформации [16]. Максимальные значения рассматриваются как предельно

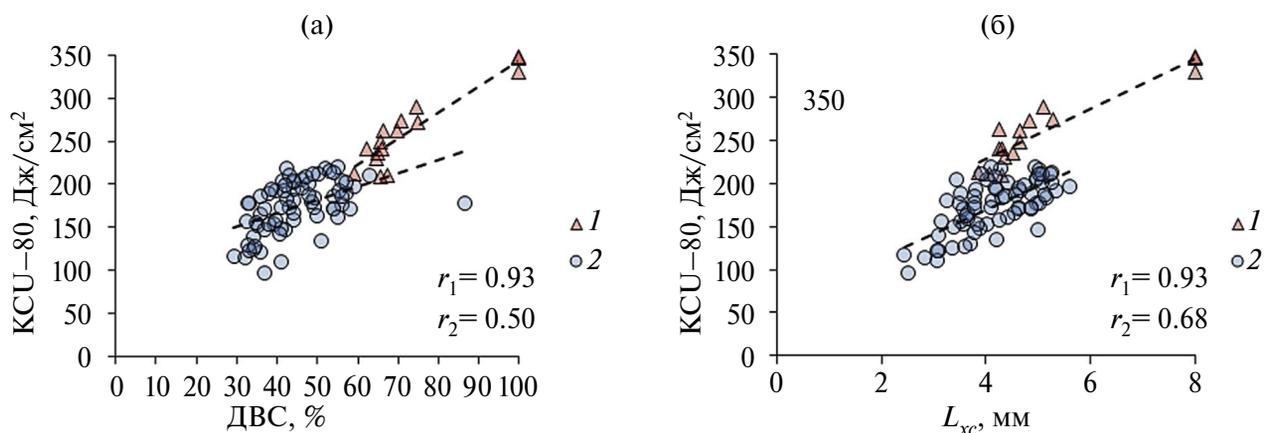


Рис. 5. Количественная оценка характеристик изломов: соотношение ДВС и КСУ–80 (а), соотношение L_{xc} и КСУ–80 (б).

достижимые величины ударной вязкости стали без учета особенностей ее микроструктуры [14]. Множественные испытания показывают, что, несмотря на относительно малые различия химического состава сталей 1 и 2, при идентичной термообработке их ударная вязкость и хладостойкость существенно различаются.

С точки зрения хладостойкости наибольшую важность представляет анализ механизмов разрушения образцов после испытаний на ударный изгиб при пониженных температурах. В связи с этим фрактографический анализ проводили на образцах обеих сталей, разрушенных при -80°C .

Наблюдаемая при испытаниях на ударный изгиб пластическая деформация оценена посредством измерения уширения ϕ образцов (рис. 4).

Увеличение уширения образцов приводит к росту значений ударной вязкости для обеих сталей. При этом диапазоны значений уширения для сталей преимущественно совпадают, хотя для стали 1 наблюдается более высокий уровень значений ударной вязкости.

Проведена оценка соотношений ДВС изломов, расстояния от вершины надреза до

хрупкой составляющей изломов L_{xc} и значений ударной вязкости (рис. 5).

За исключением трех полностью вязких образцов ДВС в изломах образцов стали 1 составляла 60–80%, а в изломах образцов стали 2 – 29–64% (один образец 87%) (рис. 5а). Расстояние от корня надреза до хрупкой составляющей изломов L_{xc} составило 2.2–5.8 мм для стали 2 и 3.8–5.3 мм для стали 1 (рис. 5б). Увеличение ДВС и расстояния от корня надреза до хрупкой составляющей соответствует повышению ударной вязкости. Из этого можно сделать вывод, что при температуре -80°C сталь 1 находится в начале интервала перехода от вязкого разрушения к хрупкому, а сталь 2 – близко к середине переходного интервала.

Результаты определения количественных характеристик обнаруженных на поверхностях разрушения расщеплений приведены на рис. 6.

В изломах 8 из 16 образцов стали 1 и 70 из 72 образцов стали 2 наблюдали расщепления разных размеров. Наблюдается слабая корреляция между ударной вязкостью образцов стали 1 и возникновением в их изломах расщеплений, а также с размерами этих расще-

Таблица 3. Очаги скола на поверхностях разрушения

Сталь	Количество и вид очагов скола			
	фасетка без неметаллических включений	фасетка с неметаллическими включениями		
		в поле напряжений MnS	с Ca–Al–Si–Mn–S–O	с TiN
1	10	-	2	-
2	7	9	1	1

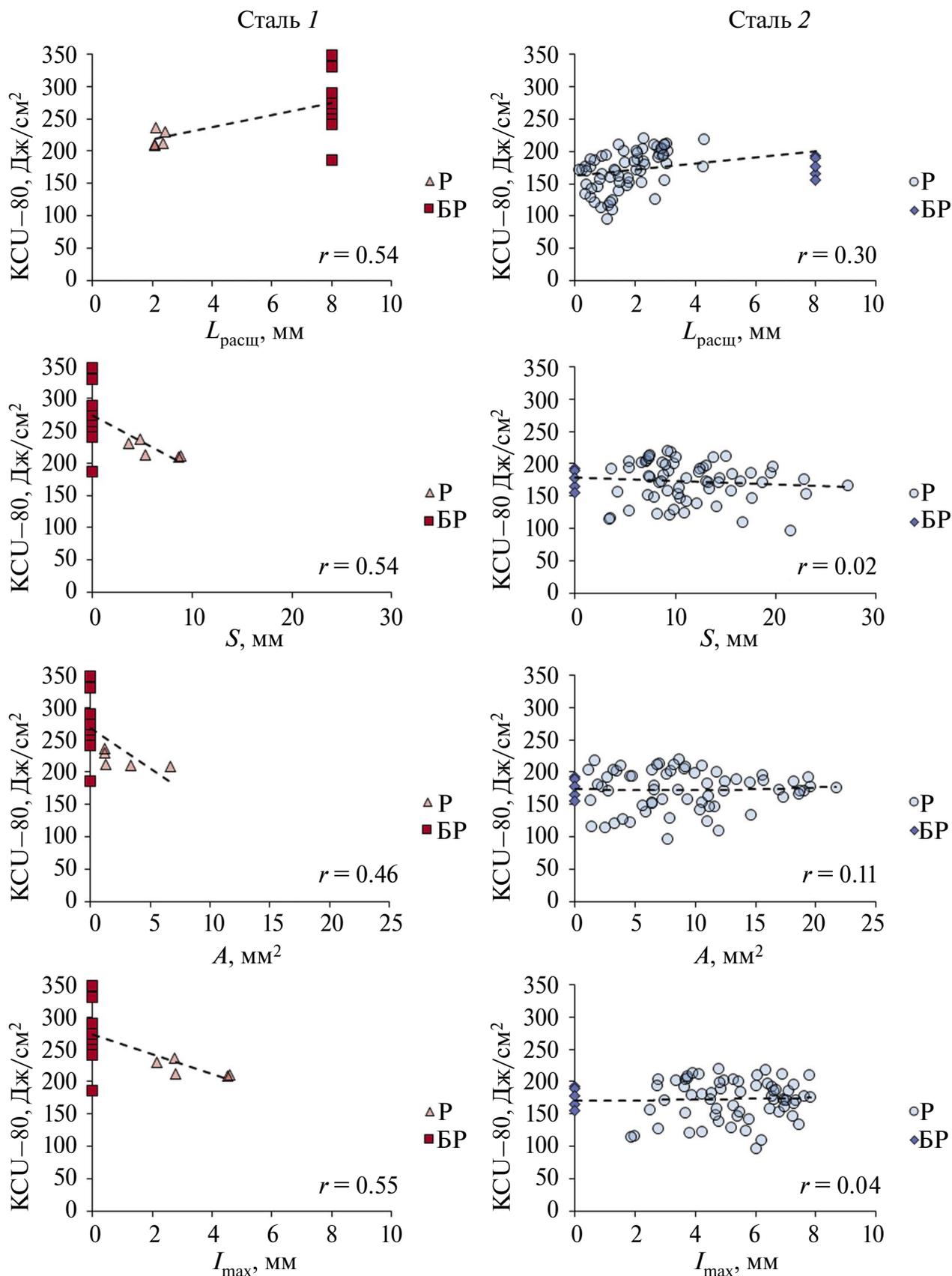


Рис. 6. Количественная оценка характеристик расщеплений в образцах сталей 1 и 2 ($t_{исп} = -80^{\circ}\text{C}$; P – расщепление, BR – без расщепления).

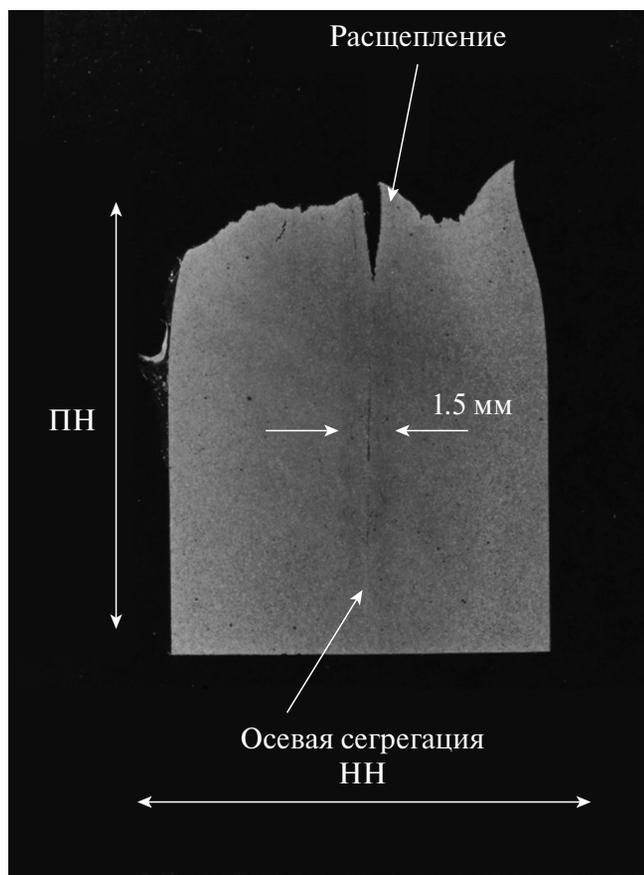


Рис. 7. Локализация расщеплений в сечении разрушенного ударным изгибом образца стали 2 в продольно-поперечной плоскости.

плений (рис. 6а). В то же время, наличие или отсутствие расщеплений, а также различие их основных характеристик практически не коррелируют с рассеянием ударной вязкости образцов стали 2 (рис. 6б).

Таким образом, в отличие от образования расщеплений в стали Х80 [16], влияние расщеплений на ударную вязкость низколегированной стали гораздо меньше. Тем не менее ударная вязкость образцов стали 1 без расщеплений в целом оказалась на 50–60 Дж/см² выше, чем образцов с расщеплениями.

При испытаниях на ударный изгиб образование расщеплений происходит в сердцевине проката обеих сталей. Наглядное изображение взаимного расположения расщепления и осевой сегрегации в сечении образца приведено на рис. 7.

На макрофотографиях после травления ниталом область осевой сегрегации выделяется по аномальной микроструктуре, в которой наблюдаются бейнитные полосы и повышенная концентрация неметаллических включений. Ширина такой области по толщине проката составляет 1.2–1.5 мм. При испытаниях на ударный изгиб расщепления располагаются в середине области осевой сегрегации в месте действия максимальных нормальных напряжений.

Изображения действительной микроструктуры и микроструктуры бывшего аустенита приведены на рис. 8.

В отличие от однородной ферритно-бейнитной (Ф-Б) микроструктуры на расстоянии 1/4 по толщине проката, микроструктура в сердцевине проката проявляет неоднородности травления. Более того, травление в подогретом водном растворе пикриновой кислоты с ПАВ выявило ту же неоднородность травления. Такого рода неоднородности выстроены вдоль НП стального листа. При этом полигональные зерна бывшего аустенита пересекают отмеченные области неравномерного травления, что указывает на их сегрегационную природу.

Характерной особенностью области осевой сегрегации является формирование полос РБ в Ф-Б-микроструктуре (рис. 9).

Различия в морфологии, в напряженности ферритной матрицы и в плотности малоугловых границ позволяют отличать РБ от ПФ на EBSD-картах. Характерным признаком РБ на EBSD-картах является повышенная концентрация СКР 1°–2° [21]. Чем больше значения СКР, тем более искаженная кристаллическая решетка наблюдается. Еще одним признаком является различие морфологии границ зерен. При анализе микроструктуры, содержащей как ПФ, так и РБ, за критическую величину угла разориентации высокоугловых границ приняли 15°. Это значение отвечает за все возможные варианты ориентировок реек бейнитного феррита внутри бейнитного пакета [22]. РБ показывает повышенное содержание субграниц 2°–15°. Субграницы в бейнитной составляющей микроструктуры часто имеют форму реек.

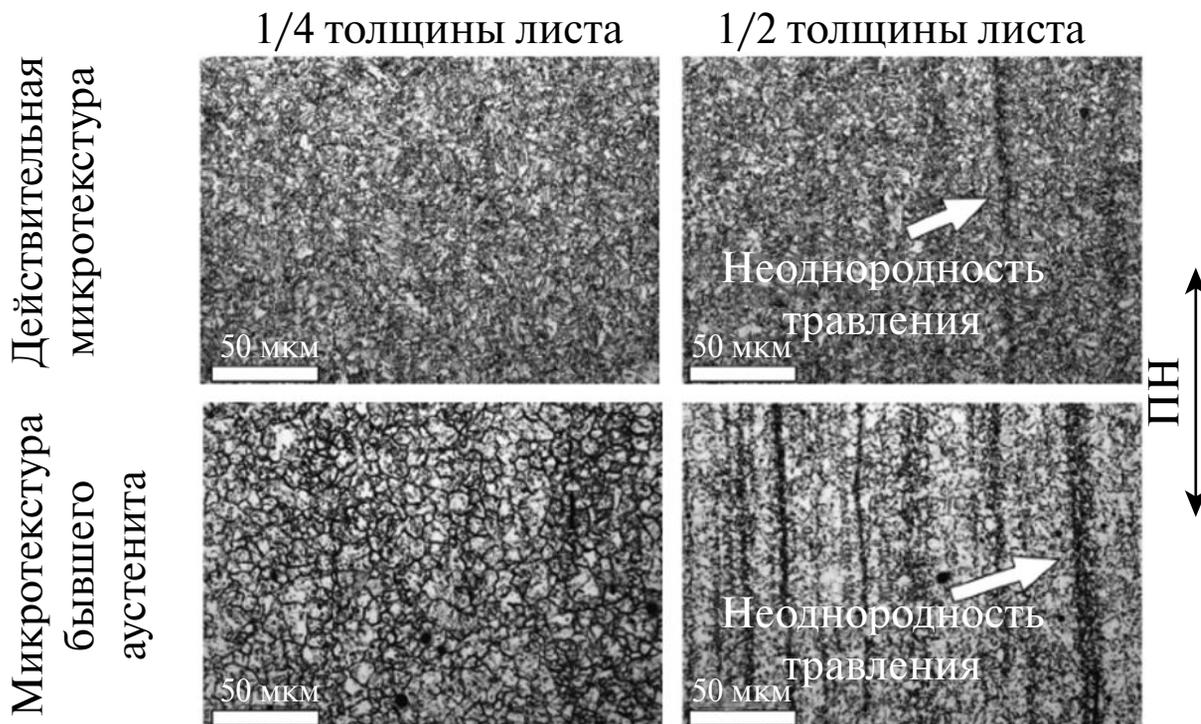


Рис. 8. Действительная микроструктура и микроструктура бывшего аустенита в стали 2.

Максимальный размер пакетов бейнита в бейнитных полосах может достигать аномальных значений в 64 мкм. Это в 2–3 раза больше максимального размера зерен окружающей Ф-Б-микроструктуры. Такие же различия в максимальных размерах составляющих наблюдаются при сравнении с Ф-Б-микроструктурой 1/4 по толщине листа (25 мкм для стали 1 и 21 мкм для стали 2).

Еще одной особенностью микроструктуры сердцевины проката в области осевой сегрегации является формирование строчек из неметаллических включений (рис. 10).

В обеих сталях наблюдали деформированные вытянутые в НП включения MnS , служащие концентраторами напряжений при испытаниях на ударный изгиб. Однако размер и количество таких включений в металле стали 1 были меньшими. Максимальный размер сульфидов марганца в НП в стали 1 достигал 47 мкм, в стали 2 – 200 мкм. Скопления неметаллических включений в обеих сталях помимо сульфидов марганца часто содержали оксидные $Ca-Al-Si-Mn-S-O$ и нитридные TiN включения.

На рис. 11 представлены EBSD-карты пластической зоны в области вершины расщепления. Траектория распространения расщепления лежит внутри полосы, состоящей из РБ. Зернограничное разрушение происходит по границе раздела между пакетами РБ (поле 1 в верхнем правом углу). По обе стороны от расщепления лежат пакеты бейнита с различной кристаллографической ориентацией. Образованию расщепления предшествовала пластическая деформация, о чем свидетельствует повышенная концентрация СКР $1^\circ-2^\circ$ в окружающей микроструктуре. Вершина самого расщепления затуплена. Данная картина разрушения в вершине расщепления характерна для обеих сталей.

Для характеристики очагов скола выполнен анализ поверхностей разрушения образцов, разрушенных по вязко-хрупкому механизму при $-80^\circ C$. От каждой стали отобраны для исследования по 5 образцов, показавших максимальные и минимальные значения ударной вязкости. Поиск очагов скола в образце осуществлялся на основе макроскопических и микроскопических ли-

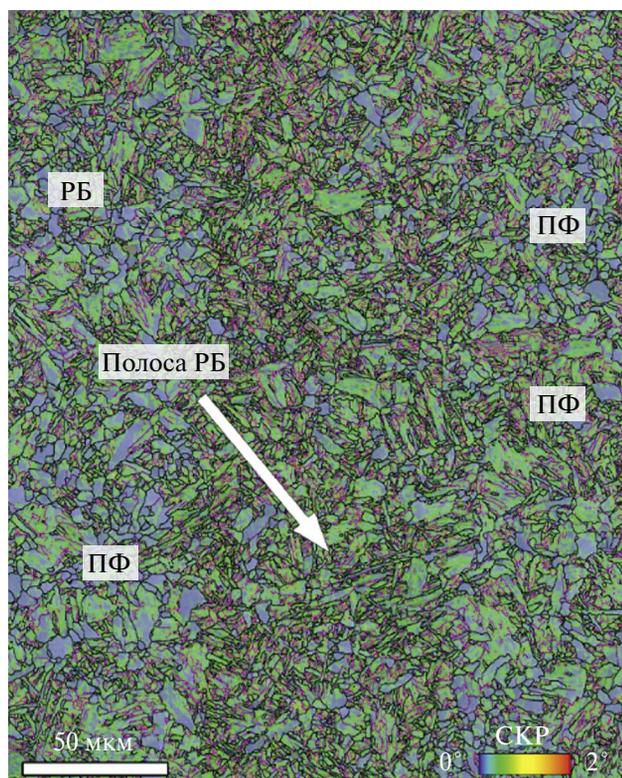


Рис. 9. Бейнитная полоса в Ф-Б-микроструктуре в области осевой сегрегации стали 1: карта СКР + карта качества картин Кикучи Band Slope + карта границ зерен; черный – высокоугловые границы $> 15^\circ$, фиолетовый – малоугловые границы $2^\circ-15^\circ$ (EBSD).

ний речного узора, сходящихся в одну точку. В некоторых случаях на одной поверхности разрушения могли наблюдаться несколько очагов скола.

Микрофрактографический анализ поверхностей изломов (табл. 3 и рис. 12, 13). Общим для обеих сталей являлось то, что зарождение скола на очаговых фасетках не было связано с карбидной составляющей микроструктуры. Очаги скола разделялись на те, что были связаны с действием неметаллических включений, и те, на которых неметаллических включений не наблюдали. В образцах без расщеплений разрушение происходило с образованием одного очага скола. Наиболее часто образование нескольких очагов скола наблюдали в образцах с расщеплениями.

На рис. 12 представлены изображения характерных для стали 1 очагов скола. Очаги скола образцов стали 1 преимущественно представляли собой фасетки без неметаллических включений (10 из 12 очагов) (рис.

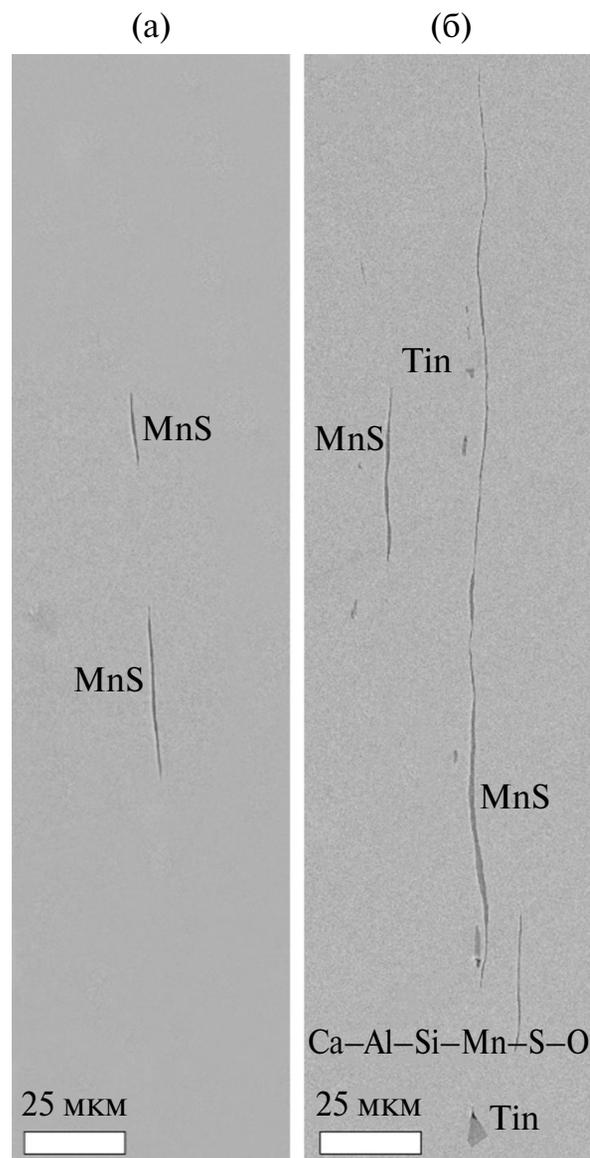


Рис. 10. РЭМ-снимки загрязнений неметаллическими включениями в области осевой сегрегации стали 1 (а), 2 (б).

12а, 12б). В двух случаях в фокусе разрушения на очаговой фасетке скола наблюдали оксидные включения Ca-Al-Si-Mn-S-O (рис. 12в). Очаги скола, обусловленные присутствием в микроструктуре MnS , не обнаружены.

В случае образования крупного расщепления (рис. 2) могли реализовываться различные случаи разрушения: образование двух очагов скола по разные стороны от расщепления, образование одного очага скола вблизи вершины расщепления.

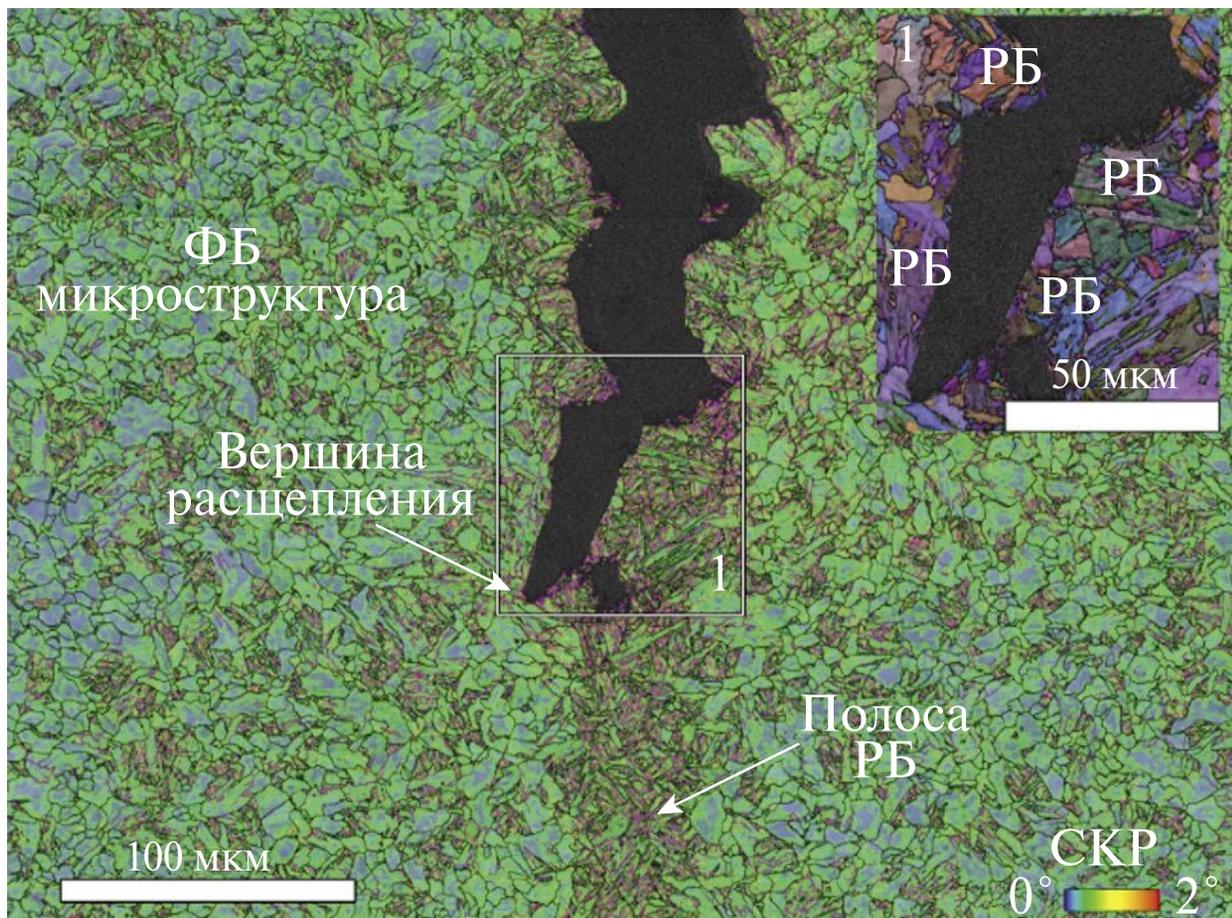


Рис. 11. Микроструктура пластической зоны в области вершины расщепления стали 1: карта СКР + карты качества Кичуки-картин Band Slope + карта границ зерен, в верхнем правом углу вместо карты СКР карта в эйлеровых углах; черный – высокоугловые границы $> 15^\circ$, фикусия – малоугловые границы 2° - 15° (EBSD).

При разрушении образцов металла стали 1 очаговые фасетки скола, образующиеся по разные стороны от расщепления, не содержали неметаллических включений (рис. 12а, 12б). Однако характер фасеток различался. Признаками для идентификации составляющих микроструктуры, по которым прошло разрушение, было наличие или отсутствие речного узора на фасетке, а также наличие или отсутствие гребней. Разрушения по ферриту образовывали крупные плоские фасетки с речным узором (рис. 12а). Разрушения по бейнитной составляющей микроструктуры характеризовались наличием гребней и развитой поверхностью разрушения (рис. 12б). В одном случае очаговая фасетка скола образовалась под вершиной расщепления (рис. 12г).

Как и в случае стали 1, разрушения образцов стали 2 могли сопровождаться образованием нескольких очагов скола (табл. 3). В большинстве образцов с расщеплениями наблюдалось образование двух независимых очагов скола, локализованных по разные стороны от расщепления. В 7 случаях из 18 очаговые фасетки скола не содержали неметаллических включений (рис. 13б, 13в), в остальных 11 случаях в фокусе разрушения на очаговых фасетках скола наблюдались неметаллические включения (рис. 13а, 13г). Лишь на двух очаговых фасетках скола присутствовали нитридные и оксидные включения, в остальных 9 случаях наблюдалось влияние MnS.

При разрушении образцов стали 2 выявлены различные очаги скола по разные стороны от расщеплений (рис. 13а, 13б). Один

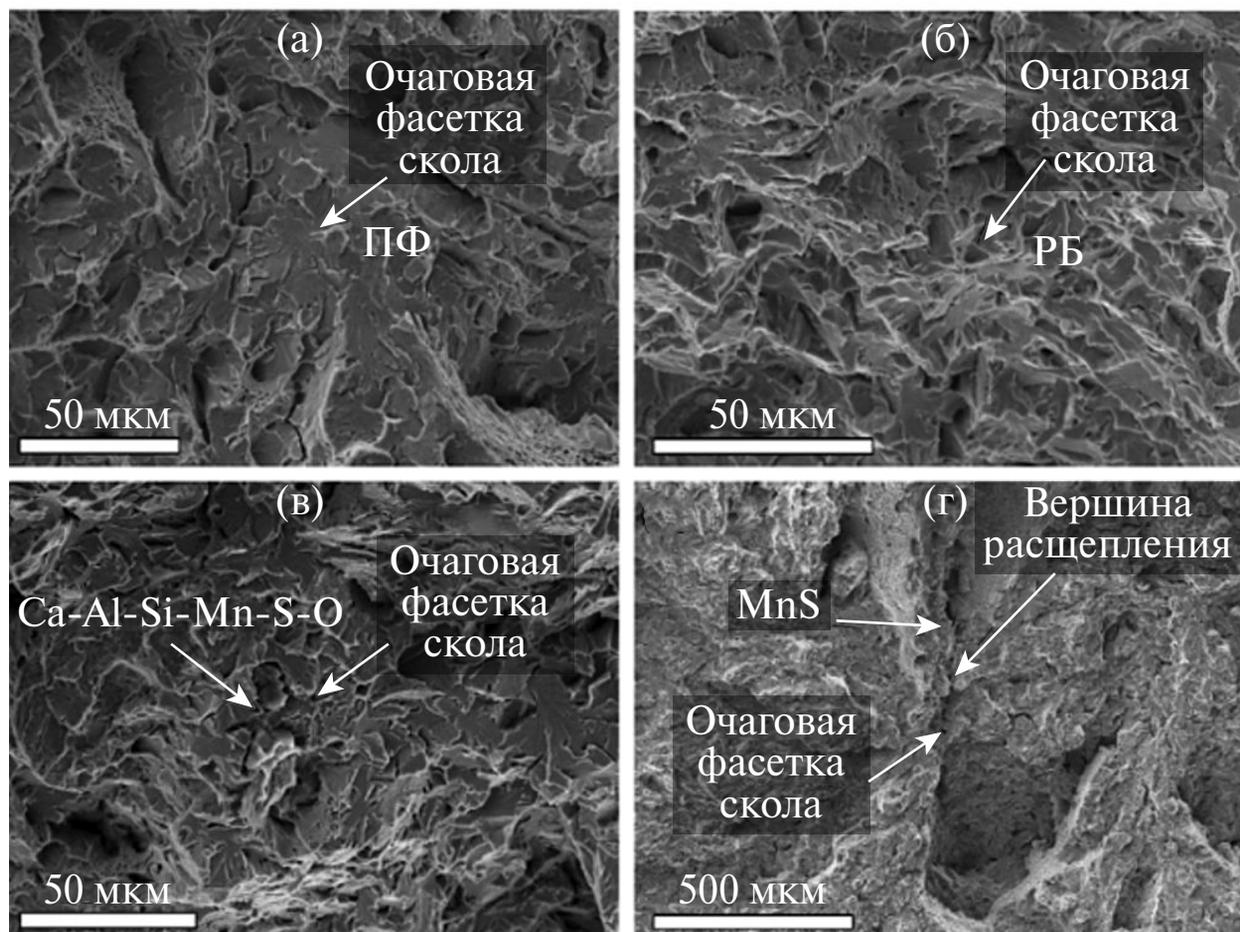


Рис. 12. РЭМ-снимки очагов скола при разрушении металла стали *I* ($t_{исп} = -80^{\circ}\text{C}$): а, б — две очаговые фасетки скола без неметаллических включений по разные стороны от магистрального расщепления на одном и том же образце; в — очаговая фасетка скола с оксидным неметаллическим включением; г — очаговая фасетка скола без неметаллического включения, расположенная вблизи вершины расщепления.

очаг скола мог быть инициирован неметаллическим включением (рис. 13а), а в другом очаге таковых не наблюдалось (рис. 13б). Большинство очагов скола представляли собой фасетки, фокус разрушения которых располагался вблизи неметаллических включений MnS (рис. 13а). То есть разрушение сколом инициировалось не в самом включении MnS, а в металле пластической зоны вблизи включения. На рис. 13г представлена очаговая фасетка вблизи вершины расщепления, содержащего MnS. Очаговые фасетки могли быть образованы как ферритными зернами (рис. 13а), так и бейнитными пакетами (рис. 13г). Описанные выше наблюдения указывают на превалирующее влияние загрязненности неметаллическими

включениями, в особенности MnS, на процесс инициации скола стали *I* при температуре испытаний -80°C .

Микрофрактографический анализ внутренних поверхностей расщеплений. Природу образования расщеплений изучали посредством фрактографического исследования (рис. 14). С этой целью в жидком азоте раскрывали их внутренние поверхности в плоскости прокатки. Было изучено по три расщепления от каждой стали. Внутренние поверхности расщеплений для обеих сталей были образованы по механизму хрупкого зернограницного разрушения. Признаком такого типа разрушения является образование фасеток зернограницного излома, обнажающих поверхности границ зерен. В двух

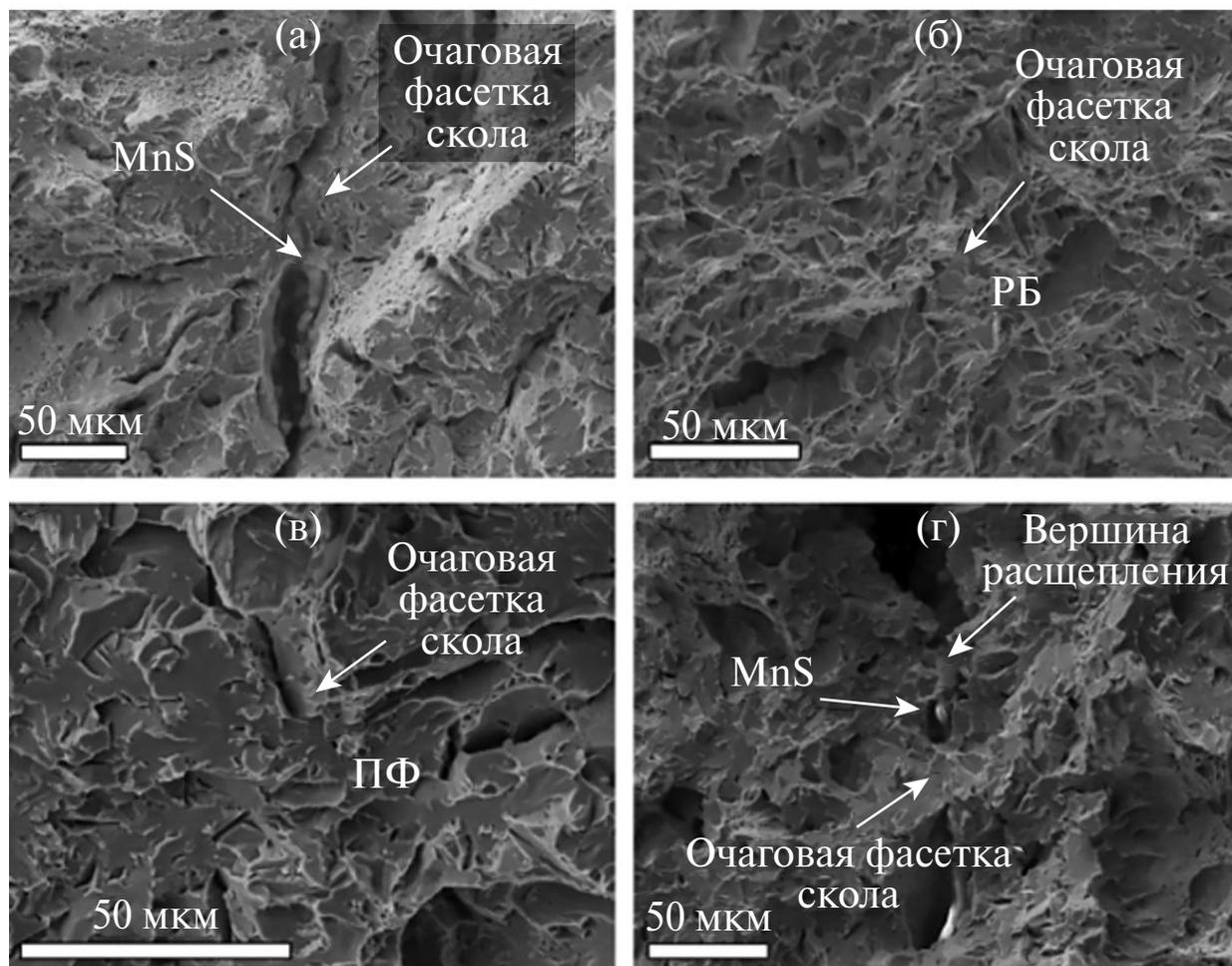


Рис. 13. РЭМ-снимки очагов скола при разрушении металла стали 2 ($t_{\text{исп}} = -80^\circ\text{C}$): а, б – очаговые фасетки скола различной природы в образце с расщеплением; в – очаговая фасетка скола без неметаллического включения; г – очаговая фасетка скола с MnS вблизи вершины расщепления.

из трех случаев в фокусе зернограничного разрушения на очаговой фасетке не наблюдали неметаллических включений, в одном случае наблюдали TiN (рис. 14в).

Внутренние поверхности расщеплений стали 2 содержали скопления MnS (рис. 14б, 14г). В изученных очагах зернограничного разрушения расщеплений стали 2 наблюдались сульфидные включения. Характерным механизмом зарождения зернограничного разрушения в расщеплениях являлось отслаивание MnS от феррита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому в стали 1 ниже соответству-

ющей характеристики стали 2. Максимальные значения ударной вязкости образцов стали 1 остаются практически неизменными с понижением температуры испытаний во всем интервале температур (рис. 3). Верхняя огибающая облака рассеяния значений ударной вязкости стали 2 при уменьшении температуры испытаний ниже 0°C снижается практически линейно. Принимая во внимание отсутствие хрупкой составляющей в изломах образцов стали 1, испытанных при температуре -40°C , следует полагать, что температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому располагается ниже этого значения. Аналогичная характеристика стали 2 находится вблизи 0°C . Минимальные

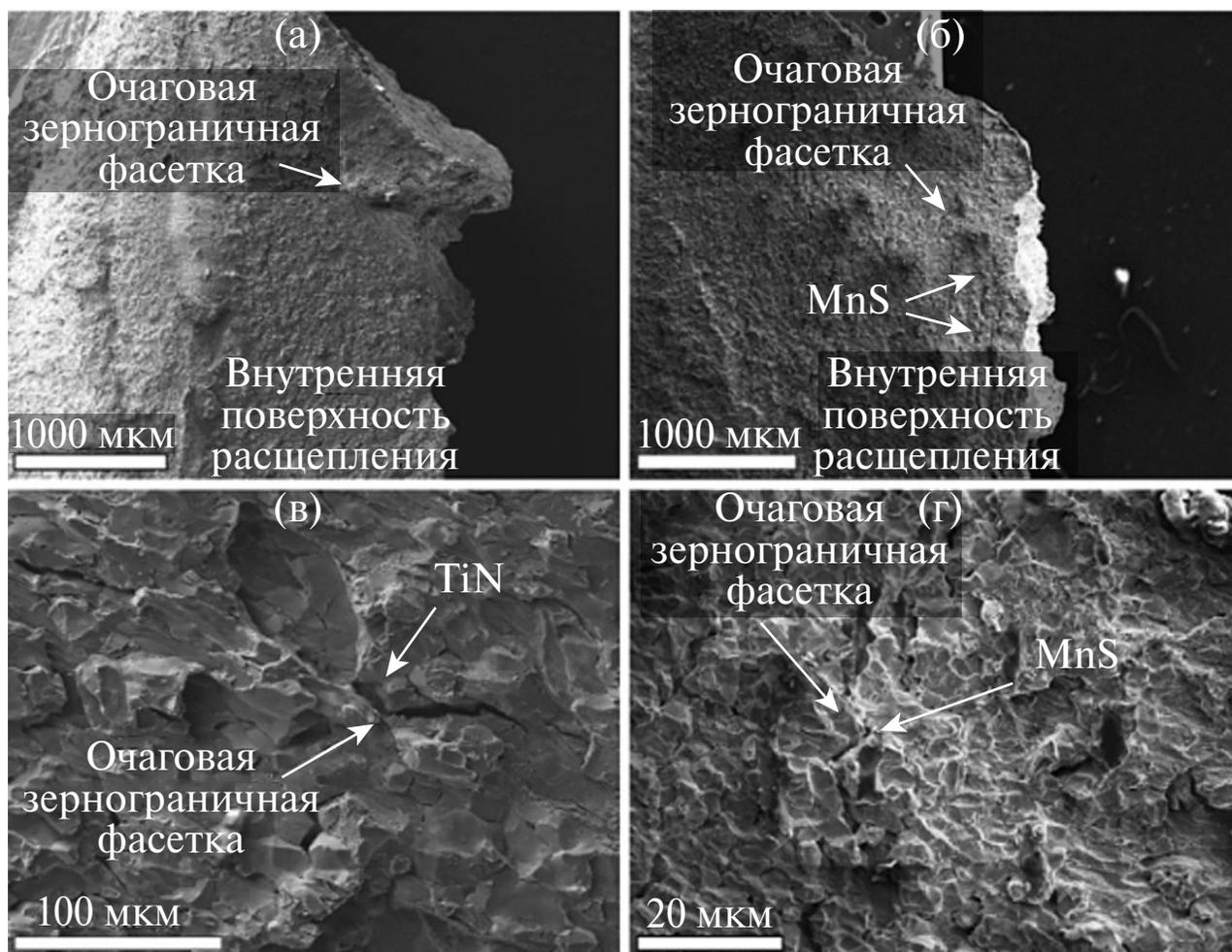


Рис. 14. Фрактографическое изучение природы образования расщеплений в образцах стали 1 (а, в), 2 (б, г), разрушенных ударным изгибом при -80°C .

значения ударной вязкости, которые образуют нижние огибающие, зависят от степени макроскопической вязкой деформации [16].

Рассеяние значений ударной вязкости наблюдали при всех температурах испытаний. С понижением температуры испытаний размах рассеяния увеличивался. Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной Ф-Б-стали в переходном интервале свидетельствует о ее локальной изменчивости. При разрушении образцов изученных сталей в условиях перехода от вязкого разрушения к хрупкому наблюдали особенности микростроения изломов (фасетки скола, ямки, перемычки, гребни), для возникновения которых необходима различная диссипация энергии (рис. 2, 12–14). Сосуществование

таких особенностей является подтверждением локальной неоднородности ударной вязкости [23]. Различия в работе, необходимой для образования определенных особенностей микростроения изломов, приводят к образованию фасеток хрупкого транскристаллитного скола с наименьшими затратами энергии по плоскостям $\{001\}$ или близким к этой ориентации. Области хрупкого скола окружены участками, для разрушения которых требуется гораздо большая работа. Такое рассмотрение уже говорит о том, что ударная вязкость в той мере, в которой она отражает работу разрушения, неоднородна. В связи с этим следует указать, что в изломах образцов наблюдали и другие различия в механизмах разрушения.

В отличие от результатов работы [8] инициация скола при разрушении образцов в интервале перехода от вязкого разрушения к хрупкому не была связана с карбидной структурной составляющей. Из анализа данных табл. 3 следует, что зарождение скола в большинстве случаев разрушений образцов стали 1 не связано с влиянием неметаллических включений. В свою очередь доминирующее влияние на процесс зарождения скола в стали 2 оказывали сульфидные неметаллические включения. Аналогичная ситуация описана в работе [24], в которой такой случай предложено рассматривать как результат действия разных механизмов зарождения скола. По-видимому, только образование очаговой фасетки скола, в фокусе разрушения которой не наблюдается ни включений, ни карбидных выделений, можно считать прямым следствием склонности стали к хладноломкости. Такой скол реализуется при самой низкой температуре. Образование очаговых фасеток скола, в фокусе разрушения которых наблюдаются неметаллические включения или выделения, реализуется при более высоких температурах. Поэтому по отношению к «истинному» сколу такой случай следует рассматривать как образование скола при более высокой температуре. При разрушении низколегированных сталей часто наблюдаются именно такие сколы. Строчечные скопления вытянутых в НП включений сульфида марганца при нагружении в продольном направлении являются концентраторами напряжений (рис. 10). Роль крупных включений сульфида марганца заключается в локальном повышении напряжения, что позволяет инициировать процесс разрушения в близлежащих мелких частицах [25]. После зарождения трещины она распространяется в поле напряжений, созданном вблизи включения. Из-за разницы между коэффициентами термического расширения включения и феррита также формируется поле остаточных напряжений вокруг включения, возникающее в процессе обработки стали при охлаждении. Поскольку форма включения также влияет на распространение трещины в феррите, она определяет напряжение во включении и в непосредственной близости от него [2, 3].

Из-за снижения содержания серы и как следствие ее неоднородного распределения по толщине стального листа влияние сульфидных включений на процесс разрушения образцов при ударном изгибе главным образом заметно в зоне осевой сегрегации марганца.

Образование расщеплений происходило по зернограничному механизму разрушения. Это определялось особенностями формирования микроструктуры. В изученных сталях наблюдали различные соотношения феррита и бейнита. Увеличение содержания углерода приводит к увеличению содержания бейнитной составляющей в микроструктуре. Можно предполагать, что и количество карбидов увеличивается. Однако их роль в разрушении бейнита выявить не удалось. Следует отметить, что в изучаемых сталях возникновение расщеплений наблюдали при температурах перехода от вязкого разрушения к хрупкому в тех микрообъемах металла, которые разрушились по вязкому механизму.

При испытаниях на ударный изгиб в обеих сталях образование расщеплений происходит в расположенных в сердцевине проката плоскостях прокатки по зернограничному механизму при совпадении позиций максимальных нормальных напряжений и осевой сегрегации. На фоне смешанной Ф-Б-микроструктуры в зоне осевой сегрегации наблюдали образование широких полос РБ [26] (рис. 7, 9, 11). Расщепления расположены внутри полос РБ, содержащих аномально крупные пакеты (65 мкм) (рис. 9). Зернограничное разрушение распространяется по границе раздела между пакетами РБ (рис. 11). Наблюдалось образование зернограничного разрушения с отчетливо выявляющимися поверхностями границ зерен [27] (рис. 14). Отсутствие «шероховатости» на фасетках зернограничного излома внутренних поверхностей расщеплений указывает на то, что наблюдаемые разрушения происходят не по механизму вязкого зернограничного разрушения [28]. В стали 1 влияния сульфида марганца на зарождение разрушения при образовании расщеплений не наблюдали (рис. 14а, 14в). Однако было отмечено уча-

стие других неметаллических включений, например нитрида титана. В противоположность этому, в стали 2 зернограничное образование расщеплений происходит с участием сульфида марганца (рис. 14б, 14г). Характеристики расщеплений не влияют на величину ударной вязкости стали 2 и минимально влияют на ударную вязкость стали 1. В результате множественных испытаний показано, что в стали 1 количество расщеплений значительно меньше, чем в стали 2. Этот эффект согласуется с результатами [6, 7], где его происхождение связывают с уменьшением содержания серы. В связи с тем, что имело место уменьшение содержания не только серы, но также фосфора и углерода, в указанных работах отмечена ограниченность этого вывода. Однако в любом случае расщепление свидетельствует о минимальной локальной ударной вязкости.

Результаты исследования расщеплений в высоковязких сталях класса прочности X80 показали, что они образовывались по механизму транскристаллитного скола в интервале температур вязкого разрушения и заметно уменьшали ударную вязкость [16]. Полученные по результатам множественных испытаний на ударный изгиб данные указывают на существенные различия в механизмах образования расщеплений между изученными сталями и сталями класса прочности X80.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством множественных испытаний на ударный изгиб показано, что снижение содержания углерода и серы в термоулучшенных низкоуглеродистых низколегированных малосернистых сталях приводит к увеличению ударной вязкости в интервале температур от -80 до 20°C не менее чем на 90 Дж/см^2 . Большая доля вязкой составляющей изломов, большее расстояние от вершины надреза до хрупкой составляющей свидетельствуют о том, что при -80°C металл стали 1 ($0.002\% \text{ S}$ и $0.106\% \text{ C}$) ближе к температуре вязко-хрупкого перехода, чем металл стали 2 ($0.008\% \text{ S}$ и $0.120\% \text{ C}$). Тем самым показано влияние малых изменений

содержания серы и углерода на хладостойкость низколегированной стали.

Зарождение разрушения сколом в зависимости от чистоты стали происходит по различным механизмам. Влияние неметаллических включений на возникновение скола в стали с $0.002\% \text{ S}$ незаметно. Образование очагов скола в стали с $0.008\% \text{ S}$ происходит преимущественно с участием MnS.

В сердцевине проката существует область осевой сегрегации, характеризующаяся формированием бейнитных полос и скоплений неметаллических включений, в особенности MnS. Ферритно-бейнитная микроструктура после закалки и высокого отпуска неоднородна по сечению.

Установлено, что в отличие от сталей класса прочности X80 расщепления в термоулучшенных низкоуглеродистых низколегированных сталях с низким содержанием серы образуются по механизму зернограничного разрушения в области осевой сегрегации.

Почти во всех изломах образцов стали с $0.008\% \text{ S}$ и только в небольшой части образцов стали с $0.002\% \text{ S}$ наблюдали расщепления.

Образование расщеплений происходило в пределах бейнитных полос вдоль границ бейнитных пакетов. Очагами зернограничного разрушения в расщеплениях образцов стали с $0.002\% \text{ S}$ как правило служили фасетки без неметаллических включений, а в расщеплениях образцов стали с $0.008\% \text{ S}$ — сульфидные неметаллические включения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания 075-00320-24-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gladman T.* The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. the Institute of Materials. London: CRC Press, 1997. P. 615.
2. *Franqois D.* Micromechanisms and the Charpy Transition Curve. From Charpy to Present

- Impact Testing / Eds. Francois D., Pineau A. N.Y.: Elsevier, 2002. P. 21-32.
3. Wang G.Z., Liu Y.G., Chen J.H. Investigation of Cleavage Fracture Initiation in Notched Specimens of a C-Mn Steel with Carbides and Inclusions // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 369. P. 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.003>
 4. Ghosh A., Modak P., Dutta R., Chakrabarti D. Effect of MnS Inclusion and Crystallographic Texture on Anisotropy in Charpy Impact Toughness of Low Carbon Ferritic Steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 654. P. 298-308. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.047>
 5. Joo M.S., Suh D.-W., Bae J.H., Bhadeshia H.K.D.H. Role of Delamination and Crystallography on Anisotropy of Charpy Toughness in API-X80 Steel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 546. P. 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.079>
 6. Mintz B., Maina E., Morrison W.B. Origin of Fissures on Fracture Surfaces of Impact Samples of HSLA Steels with Ferrite/Pearlite Microstructures // Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. № 3. P. 347-354. <https://doi.org/10.1179/174328407x161222>
 7. Mintz B., Maina E.M., Morrison W.B. Influence of Dislocation Hardening, Precipitation Hardening, Grain Elongation and Sulphides on Fissure Formation in HSLA Steels Having a Ferrite/Pearlite Microstructure // Mater. Sci. Technol. 2008. V. 24. № 2. P. 177-188. <https://doi.org/10.1179/174367507x247377>
 8. Mantyla M., Rossoll A., Nedbal I., Prioul C., Marini B. Fractographic Observations of Cleavage Fracture Initiation in a Bainitic A508 Steel // J. Nucl. Mater. 1999. V. 264. № 3. P. 257-262. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00496-6](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00496-6)
 9. Gervasyev A., Pyshmintsev I., Petrov R., Huo C., Barbaro F. Splitting Susceptibility in Modern X80 Pipeline Steels // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 772. 138746. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.P.138746>
 10. Pyshmintsev I., Gervasyev A., Olalla V. C., Petrov R., Arabey A. Mechanical and Metallurgical Aspects of the Resistance to Ductile Fracture Propagation in the New Generation of Gas Pipelines. V. 3: Materials and Joining; Risk and Reliability. 2014. P. 1-11. <https://doi.org/10.1115/ipc2014-33714>
 11. Tankoua F., Crépin J., Thibaux P., Cooreman S., Gourgues-Lorenzon A.-F. Quantification and Microstructural Origin of the Anisotropic Nature of the Sensitivity to Brittle Cleavage Fracture Propagation for Hot-rolled Pipeline Steels // Int. J. Fract. 2018. V. 212. P. 143-166. <https://doi.org/10.1007/s10704-018-0297-4>
 12. Tankoua F., Crépin J., Thibaux P., Cooreman S., Gourgues-Lorenzon A.-F. Contribution of the Microtexture Evolution Induced by Plastic Deformation on the Resistance of a Hot-rolled Pipeline Steel to Flat Cleavage Fracture and to Brittle Delamination Cracking // Int. J. Fract. 2022. V. 233. P. 211-237. <https://doi.org/10.1007/s10704-022-00621-7>
 13. Bicego V., Rinaldi C. Fractographic Study of Toughness Variability in Transition Region. Defect Assessment in Components – Fundamentals and Applications / Eds. Blauel J.G., Schwalbe K.-H. London: Mechanical Engineering, 1991. P. 459-475.
 14. Kantor M.M., Bozhenov V.A. Scattering of Values of Impact Toughness of Low-alloy Steel in the Ductile-brittle Transition Temperature Region // Inorg. Mater. Appl. Res. 2014. V. 5. P. 293-302. <https://doi.org/10.1134/S207511331404025X>
 15. Kawata H., Umezawa O. Effect of Pearlite Volume Fraction on Two-step Ductile to Brittle Transition in Ferrite + Pearlite Structure Steel Sheets // ISIJ International. 2019. V. 59. № 7. P. 1344-1353. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-764>
 16. Kantor M.M., Vorkachev K.G., Bozhenov V.A., Solntsev K.A. The Role of Splitting Phenomenon under Fracture of Low-Carbon Microalloyed X80 Pipeline Steels during Multiple Charpy Impact Tests // Appl. Mech. 2022. V. 3. P. 740-756. <https://doi.org/10.3390/applmech3030044>
 17. Graville B.A., Tyson W.R. Toughness Requirements for Welded Structures in the Arctic // Weld. Res. 1992. P. 437-442.
 18. Kantor M., Vorkachev K., Solntsev K. Microstructure-Impact Toughness Relationships in Quenched and Tempered Low Carbon Low Alloy Steels // Key Eng. Mater. 2021. V. 887. P. 216-221. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.216>
 19. Gervasyev A., Petrov R., Pyshmintsev I., Struin A., Leis B. Mechanical Properties Anisotropy in

- X80 Line Pipes. V. 3: Operations, Monitoring and Maintenance; Materials and Joining. 2016. P. 1-7. <https://doi.org/10.1115/ipc2016-64695>
20. *Davis B.J.* The Effect of Separations on the Assessment of Charpy Impact Tests. Ph.D. Thesis. Wollongong: Univ. of Wollongong, 2017.
21. *Zaefferer S., Romano P., Friedel F.* EBSD as a Tool to Identify and Quantify Bainite and Ferrite in Low-alloyed Al-TRIP Steels // *J. Microsc.* 2008. V. 230. P. 499–508. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2008.02010.x>
22. *Zajac S., Shwinn V., Tacke K.H.* Characterization and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-high Strength Linepipe Steels // *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 500–501. P. 387–394. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.387>
23. *Kantor M.M., Sudin V.V., Solntsev K.A.* Deformation Features of the Propagation of Cleavage Cracks in a Ferritic-Pearlite Microstructure in the Ductile to Brittle Transition Interval // *Inorg. Mater.* 2021. V.57. № 6. P. 641–653. <https://doi.org/10.1134/S0020168521060042>
24. *Heerens J., Read D.T., Cornec A., Schwalbe K.-H.* Defect Assessment in Components – Fundamentals and Applications /Eds. Blauel J.G., Schwalbe K.-H. London: Mechanical Engineering, 1991. P. 659-678.
25. *Chen J.H., Cao R.* Micromechanism of Cleavage Fracture of Metals. A Comprehensive Microphysical Model for Cleavage Cracking in Metals. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. P. 467.
26. *Bertolo V., Jiang Q., Scholl S., Petrov R., Hangen U., Walters C., Sietsma J., Popovich V.* A Comprehensive Quantitative Characterization of the Multiphase Microstructure of a Thick-section High Strength Steel // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. P. 7101–7126. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07121-y>
27. *Кудря А.В., Никулин С.А., Николаев Ю.А., Арсенкин А.М., Соколовская Э.А., Скородумов С.В., Чернобаева А.А., Кузько Е.И., Хорева Е.Г.* Факторы неоднородности вязкости низколегированной стали 15Х2НМФА // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2009. № 9. С. 23–28.
28. *Штремель М.А.* Разрушение. Книга 2. Разрушение структур. М.: Издательский Дом МИСиС, 2015. С. 258–259.