

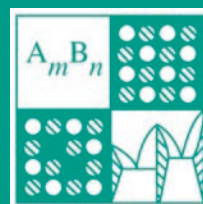
ISSN 0002-337X

Том 59, Номер 2

Февраль 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 2, 2023

Материалы на основе твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с мелкокристаллической структурой, полученные различными методами <i>Л. Д. Иванова, Ю. В. Гранаткина, А. Г. Мальчев, И. Ю. Нихезина, М. И. Залдастанишвили, С. П. Криворучко, О. Н. Дьяконов, Р. А. Карима</i>	119
Исследование структурных характеристик и деформационного поведения пористого титана, полученного методом спекания <i>С. Г. Аникеев, Н. В. Артюхова, М. И. Кафтаранова, В. Н. Ходоренко, А. С. Гарин, Е. С. Марченко</i>	128
Фазообразование при алюминотермическом восстановлении титана из его оксидов со структурами анатаза и рутила <i>Р. И. Гуляева, К. В. Пикулин, А. Н. Мансурова, С. М. Пикалов, Л. И. Леонтьев</i>	139
Синтез оксидных композитов титана и марганца, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств <i>М. Л. Беликов, С. А. Сафарян, П. А. Корнейкова</i>	150
Исследование структуры и фазообразования <i>arc</i> -PVD-покрытий Zr-B-Si-C-Ti-(N) <i>Д. С. Белов, И. В. Блинков, В. С. Сергеев, А. В. Черногор, А. П. Демиров, А. М. Полянский</i>	162
Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных 4.02–5.38 мол. % Zr <i>И. В. Бирюкова, С. М. Маслובהва, И. Н. Ефремов, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников</i>	169
Свойства наночастиц оксида тербия, синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде <i>Р. Н. Максимов, В. В. Платонов, В. В. Осипов, Г. Р. Карагедов, А. С. Юровских, А. В. Спирина, В. А. Шитов</i>	176
Получение и свойства стекол системы диоксид теллура–гексаметафосфат натрия <i>Е. Л. Тихонова, А. В. Маркин, И. А. Гришин, А. П. Савикин</i>	185
Адгезионная прочность границы твердых фаз в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ –кварцевое стекло <i>С. В. Мишинов, Е. А. Тюрина, А. П. Вельмузов, М. В. Суханов, А. Д. Плехович, Б. С. Степанов, В. С. Ширяев</i>	191
Электротермическое атомно-абсорбционное определение платины и палладия в катализаторах на основе стеклоткани <i>Н. И. Петрова, А. И. Сапрыкин</i>	197
Синтез тугоплавкой керамики на основе карбида циркония прямой карбидизацией циркония <i>Г. П. Кочанов, И. А. Костиков, И. А. Ковалев, С. В. Канныкин, С. В. Шевцов, А. А. Коновалов, П. А. Осипов, А. В. Костюченко, С. Н. Климаев, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнце</i>	202
Синтез, структура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства керамики системы $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--BaZrO}_3$ <i>Г. М. Калева, Е. Д. Политова, С. А. Иванов, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, Н. В. Садовская</i>	208
Стереолитографическое формирование алюмооксидной керамики из полимеризуемых прекурсоров, содержащих хлориды алюминия <i>Д. С. Ларионов, П. В. Евдокимов, А. В. Гаршев, Д. А. Козлов, В. И. Путляев</i>	216
Гранулированные материалы на основе плохо окристаллизованного карбонатгидроксиапатита, гидросиликата кальция и желатина <i>А. П. Солоненко, А. Е. Шевченко, Д. А. Полонянкин</i>	227
Особенности частотно-зависимого поведения проводимости полимерного композиционного материала сверхвысокомолекулярный полиэтилен/нано-NiO <i>Л. Ю. Федоров, А. В. Ушаков, И. В. Карпов, Е. А. Гончарова</i>	235

УДК 669-13;546.87/86/03

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ С МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2023 г. Л. Д. Иванова¹, *, Ю. В. Гранаткина¹, А. Г. Мальчев¹, И. Ю. Нихезина¹, М. И. Залдастанишвили², С. П. Криворучко², О. Н. Дьяконов², Р. А. Карима²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии,
Кодорское ш., 665, Синоп, Сухум, 384990 Абхазия

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

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

Исследованы свойства образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости, полученных горячим прессованием, экструзией и искровым плазменным спеканием порошков, приготовленных спиннингованием расплава и измельчением слитка в вихревой мельнице до частиц порядка сотен микрон и частиц меньше сотен нанометров (механоактивацией). Порошки и сколы образцов изучены на оптическом и растровом электронном микроскопах. Порошки, полученные спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 и 5500 об./мин, имели форму пластин толщиной в десятки микрон, состоящих из фрагментов толщиной от единиц до сотен нанометров. Микроструктурный анализ показал присутствие во всех образцах небольшого количества теллура, что подтверждено и результатами микрорентгеноспектрального анализа. Измерены термоэлектрические параметры: коэффициент Зеебека, удельная электропроводность и теплопроводность при комнатной температуре и в интервале 100–700 К. Рассчитаны решеточная составляющая теплопроводности и коэффициент термоэлектрической добротности ZT . Максимальное значение $ZT = 1.0 \pm 0.1$ при 380 К достигнуто для образцов, полученных искровым плазменным спеканием и горячим прессованием порошков, приготовленных спиннингованием расплава и механоактивацией соответственно.

Ключевые слова: спиннингование расплава, механоактивация, горячее прессование, искровое плазменное спекание, экструзия, микроструктура, термоэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020070, EDN: YDPIKN

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе твердого раствора Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 применяются для p -ветвей термоэлектрических охладителей и генераторов, имеющих температуру горячих спаев 300–500 К [1]. Эффективность охлаждения или эффективность, с которой преобразуется тепло в электричество, зависит от термоэлектрической добротности материалов ветвей p - и n -типа проводимости, которая определяется как $ZT = (\alpha^2\sigma/\kappa)T$, где α , σ , κ – коэффициент Зеебека, удельные электропроводность и теплопроводность соответственно. Для получения достаточно высоких значений ZT использовалась концепция полупроводниковых твердых растворов, выдвинутая А.Ф. Йоффе в 1950 году [2]. В конце XX столетия была выдвинута новая

концепция наноструктурирования, которая может поспособствовать повышению добротности уже известных термоэлектрических материалов [3]. Теоретическое обоснование этой концепции приведено в работах [4–6].

В настоящее время ключевой проблемой является повышение термоэлектрической добротности материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, используемых для термоэлектрических генераторов и охладителей. Эти материалы имеют слоистую структуру минерала тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ с хорошо выраженными плоскостями спайности. Такая структура характеризуется анизотропией электропроводности σ и теплопроводности κ в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности, причем в монокристаллах p -типа проводимости

отношение электропроводности к теплопроводности $\sigma/\kappa \sim 1$, коэффициент Зеебека почти изотропен [2, 7].

В данной работе были рассмотрены структура и термоэлектрические свойства мелкокристаллических образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученных разными методами. Были сопоставлены свойства образцов, полученных экструзией, искровым плазменным спеканием (ИПС) и горячим прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава и измельчением слитка до субмикронных и наноразмерных частиц.

Цель данного исследования — оценка возможности получения мелкокристаллических материалов p -типа проводимости с высокой термоэлектрической добротностью в заданном интервале температур и определение наиболее предпочтительных способов их приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован твердый раствор $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с добавкой 2 мас. % избыточного теллура сверх стехиометрического состава, легированный свинцом. Избыток теллура добавляли из-за высокой концентрации носителей тока и отклонения состава твердого раствора от стехиометрического в сторону избытка сурьмы [8]. Легирование свинцом позволило сместить максимум термоэлектрической добротности материала в область более высоких температур [9]. Исходные материалы: сурьма Су-0, содержание сурьмы 99.99; теллур Т-А1 (99.96) после дистилляции и дегазации; висмут Ви-00 (99.98); свинец С-000. Порошки и образцы получали горячим прессованием и экструзией в Сухумском физико-техническом институте Академии наук Абхазии. Методы получения термоэлектрических материалов и используемое оборудование описаны в работах [10, 11]. Компактирование методом ИПС порошков, полученных спиннингованием расплава, проводили в МГТУ «СТАНКИН».

Порошки и сколы образцов исследовали на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 после травления шлифов в течение 10 с в 50%-ном водном растворе HNO_3 и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 фирмы «Цейс» (Германия). Рентгеновская съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение) с графитовым монохроматором. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы XRAYAN и базы данных PDF.

Коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность образцов измеряли при комнатной температуре по стандартным методикам [12]. Решеточную составляющую теплопроводности рассчитывали по формуле $\kappa_{\text{реш}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{эл}}$, где $\kappa_{\text{эл}} = L\sigma T$ (L — число Лоренца, T — температура окружающей среды). Были также проведены измерения $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ и $\kappa(T)$ в интервале температур 300–700 К и рассчитаны коэффициенты термоэлектрической добротности ZT .

Слитки получали сплавлением исходных компонентов в кварцевых тиглях при температуре 1143 К в течение 10 мин при непрерывном перемешивании расплава под давлением инертного газа 40 атм. Диаметр слитков ~ 30 мм, вес ~ 200 г. Затем их измельчали в вихревой мельнице в вытяжном шкафу до размеров порошка в несколько сотен микрон или до нанометрических размеров. Использование азота при операциях с наноразмерными порошками позволило минимизировать контакт материала с кислородом, т.к. чем меньше размер частиц порошка, тем больше свободная поверхность и тем интенсивнее окисление материала, что негативно сказывается на электрофизических свойствах скомпактированных образцов.

Метод спиннингования расплава характеризуется высокой скоростью его кристаллизации на охлаждаемом вращающемся диске, причем скорости охлаждения могут достигать 10^4 – 10^6 К/с. При кристаллизации твердого раствора возможно подавление ликвационного процесса и переход жидкой фазы в твердую того же состава. Этот процесс состоит из следующих операций. Полученный брикет дробят и в виде кусочков размером не более 20 мм загружают в графитовый тигель с сифоном специальной конструкции. Используя высокочастотный нагрев, материал расплавляют, перегревая на 250–300 К выше температуры плавления (613°C) при давлении инертного газа в камере 1.5–1.7 атм. Затем расплав сливается через сопло диаметром 0.8–1.2 мм в виде тонкой струи на поверхность быстро вращающегося кристаллизатора внешним диаметром 190 мм, выполненного из меди в виде усеченного конуса с никелированной зеркальной поверхностью, находящейся на расстоянии 1.5 мм от сопла, который вращается со скоростями 3000 и 5500 об./мин. Скорость отвода тепла составила $\sim 10^5$ К/с. Затвердевший материал под действием центробежных сил отрывается от зеркальной поверхности и попадает в накопительный отсек.

РЭМ-изображения полученного порошка приведены на рис. 1. Оказалось, что при данных ско-

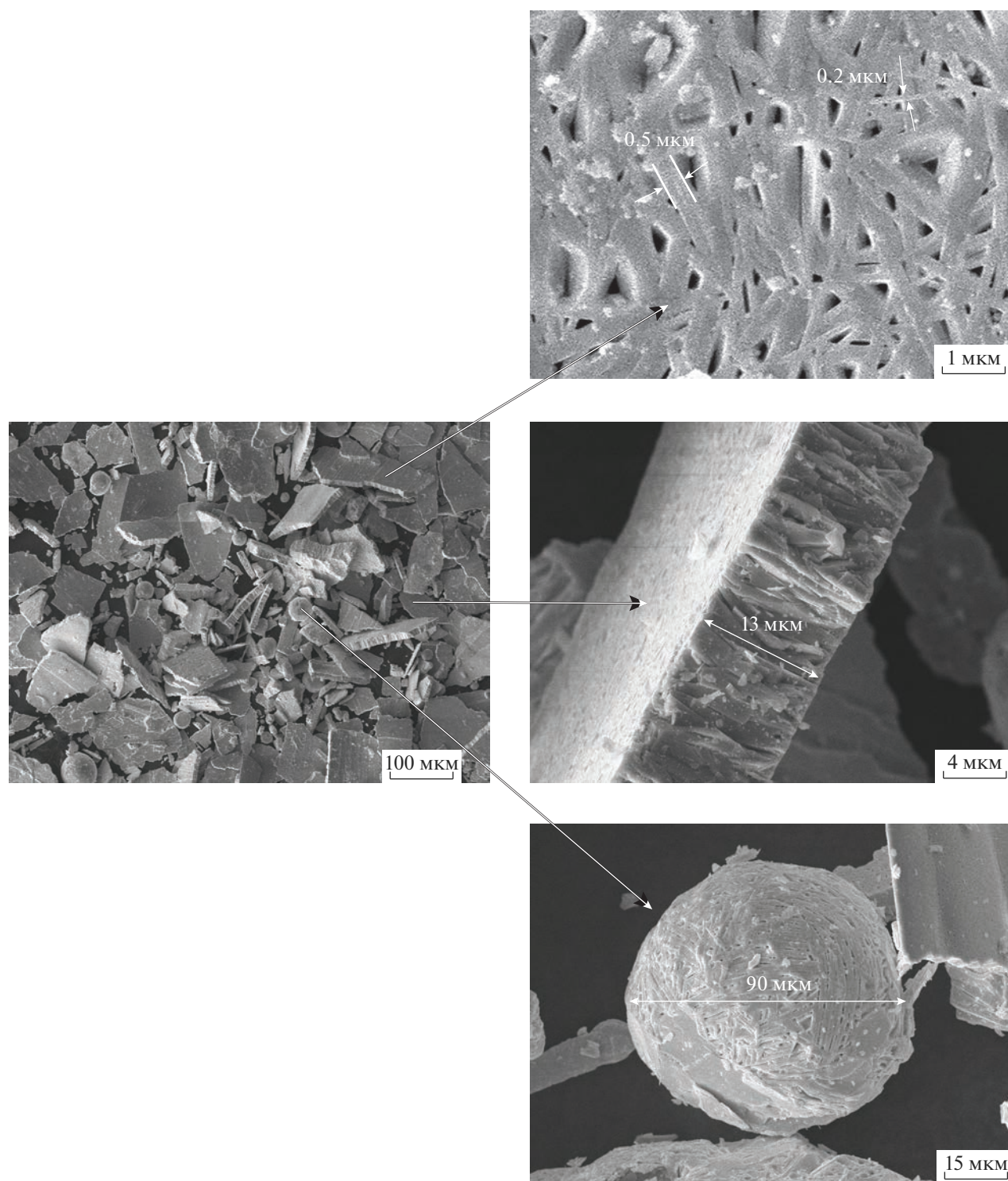


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц порошка, полученного спиннингованием расплава, при разных увеличениях.

ростях вращения диска материал кристаллизовался в виде пластинок площадью, не превышающей 1 мм^2 , толщиной менее 20 мкм , состоящих из фрагментов толщиной от 1 мкм до сотен нано-

метров, закристаллизовавшихся перпендикулярно поверхности диска. Были и сферические частицы, которые кристаллизовались, не достигнув поверхности диска, и они также состояли из тон-

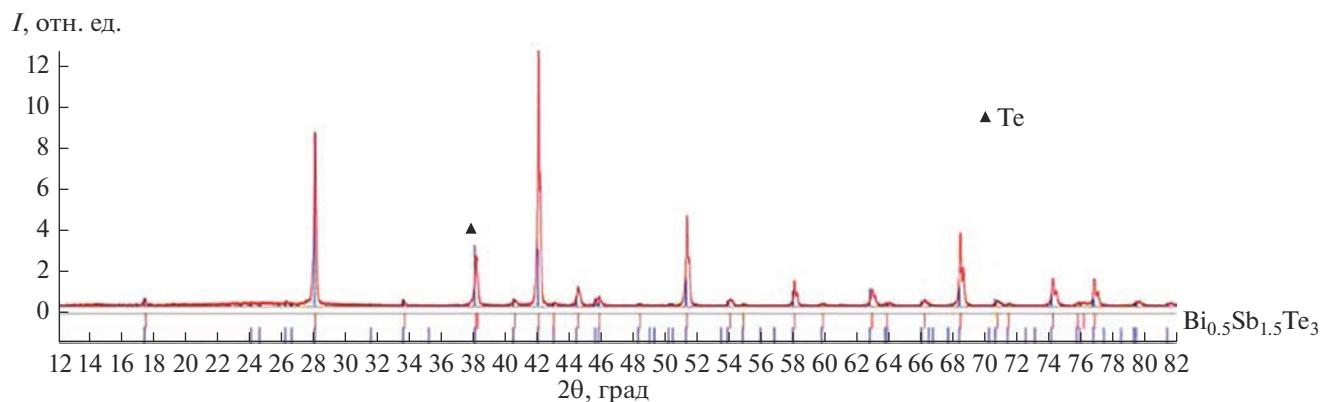


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, полученного спиннингованием расплава.

ких пластинок. При увеличении оборотов диска до 5500 об./мин толщины пластинок не изменялись, но немного увеличивались их площади.

Из полученных порошков были изготовлены образцы вакуумным горячим прессованием, экструзией и ИПС. Температура горячего прессования — 753 К, выдержка 15 мин при удельном давлении 5.4 МПа. Горячая экструзия проводилась из спрессованных заготовок диаметром 29 мм, весом 150 г на гидравлическом прессе П–125. Заготовки предварительно отжигали в атмосфере аргона 24 ч при 603 К. Рабочий канал фильер имел сечение 5×5 мм. Рабочая температура экструзии составила 643–653 К, выдержка 10 мин, удельное давление 0.95–1 ГПа. За 60–70 мин получали прутки длиной 65–75 см, из которых вырезали 5–6 образцов длиной 1.5 см. При ИПС при прессовании включался импульсный ток. Для данного материала температура спекания — 723 К, нагрузка — 15 МПа, время спекания — 1 мин. Полученные образцы использовали для исследования микроструктуры и измерения термоэлектрических параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным дифрактометрического анализа, состав порошка, полученного спиннингованием расплава, близок к $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 2). Однако при $2\theta \sim 38^\circ$ обнаружены дополнительные пики, которые указывали на присутствие небольшого количества теллура.

Микрофотографии поверхностей образцов, полученные на оптическом микроскопе, приведены на рис. 3. Травление в азотной кислоте полированных поверхностей образцов выявило границы зерен и их микроструктуру. Зерна образцов, полученных ИПС порошка, приготовленного спиннингованием расплава при оборотах диска

5500 об./мин, были мельче, чем при использовании порошка, полученного при вращении диска 3000 об./мин (рис. 3а, 3б). Микроструктуры поверхностей горячепрессованных образцов, полученных перпендикулярно (рис. 3в) и параллельно (рис. 3г) прессованию, почти не отличались. Видна и субмикронная структура зерен образцов. Наиболее мелкозеренная однородная субмикронная структура наблюдалась у образца, полученного горячим прессованием наноразмерного порошка, приготовленного механоактивацией (рис. 3е). Исследованные образцы содержали некоторое количество второй фазы (теллура), которая проявлялась на микроструктурах в виде светлых включений (А на рис. 3). Наличие эвтектики на основе теллура в сплавах твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ характерно для этого материала, т.к. при кристаллизации его состав отклоняется от стехиометрического в сторону недостатка теллура [8].

Состав таких выделений был подтвержден локальным микрорентгеноспектральным анализом (рис. 4). На рис. 4а представлен снимок одного из выделений, полученный на оптическом микроскопе, на рис. 4б — области, где проводили микрорентгеноспектральный анализ: 1, 3 ($\sim 1 \text{ мкм}^2$) и 2, 4 ($\sim 45 \text{ мкм}^2$). Видно, что светлая фаза — это теллур, а основное поле имеет состав, близкий к $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

РЭМ-изображения сколов позволили определить форму частиц, из которых состоят образцы (рис. 5). Все частицы имели ярко выраженную слоистую структуру, характерную для минерала тетрадимита. Наиболее мелкие частицы были у образцов, полученных экструзией (рис. 5д) и горячим прессованием порошка, полученного механоактивацией (рис. 5е). На частицах хорошо видны плоскости спайности размерами от не-

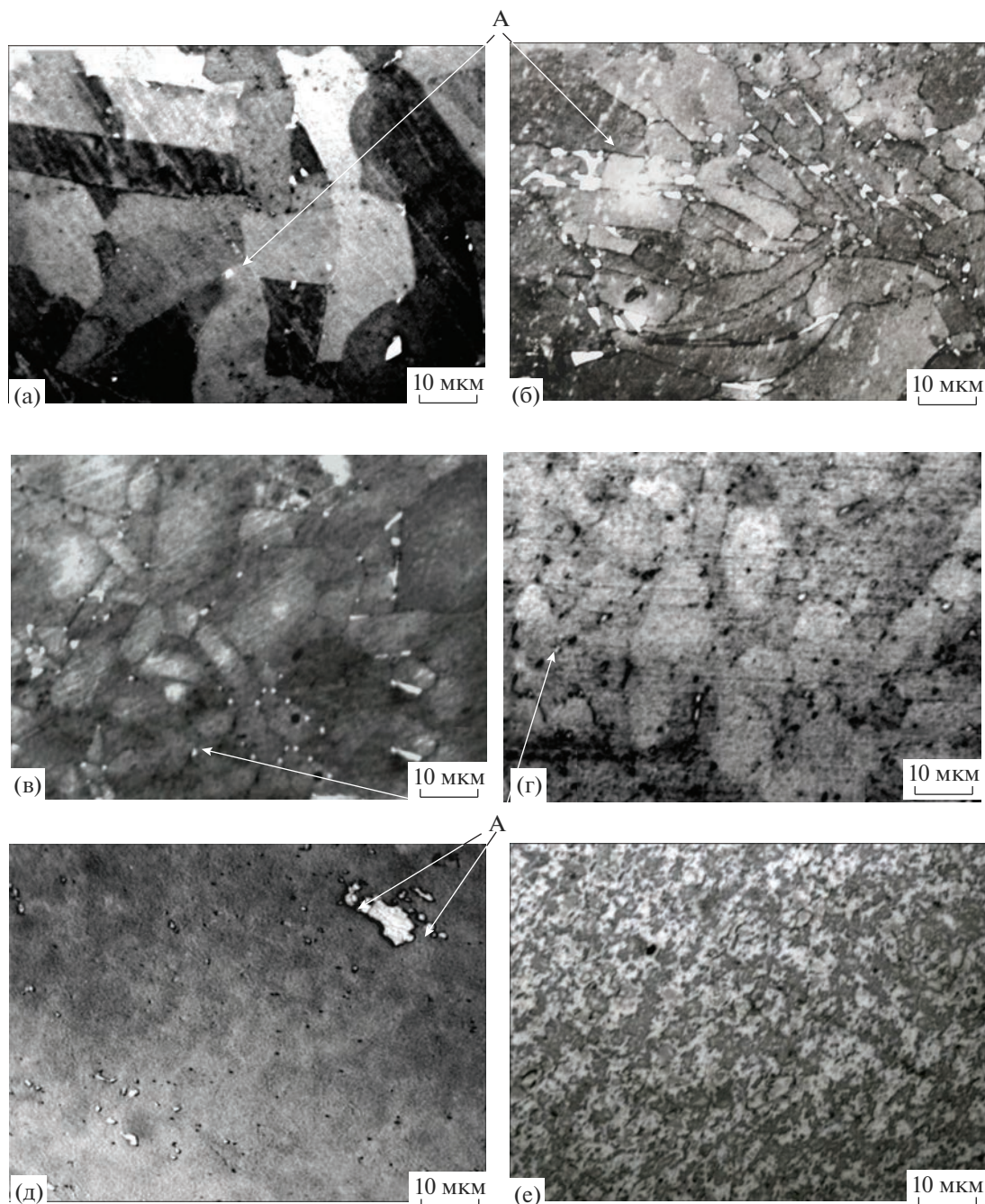


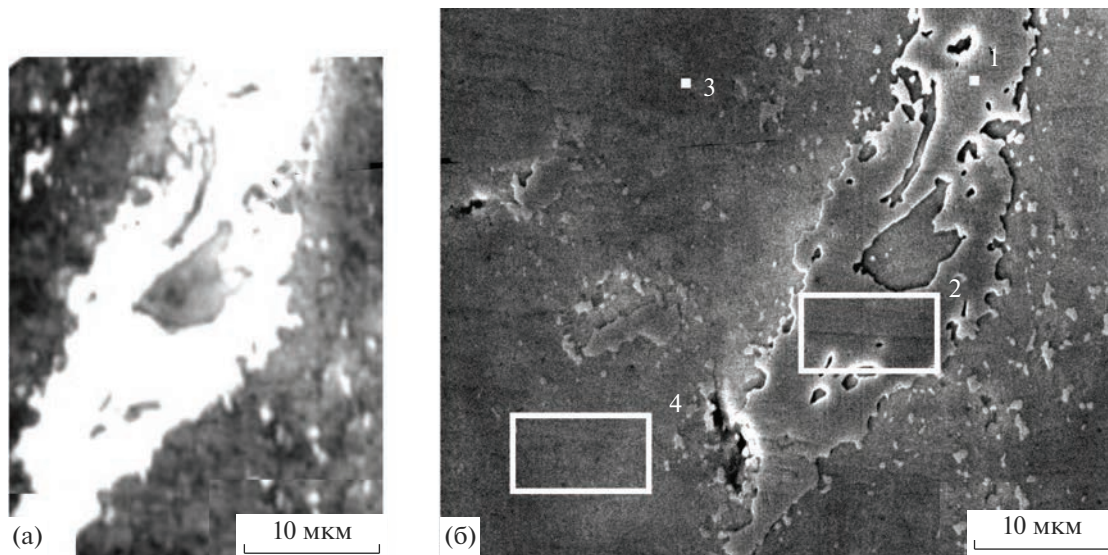
Рис. 3. Микроструктуры образцов, полученных ИПС (а, б), горячим прессованием в перпендикулярном (в, е) и параллельном (г) направлениях, экструзией (д) из порошков, приготовленных спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 (а), 5500 об./мин (б–д), механоактивацией (е); А – эвтектика на основе теллура.

скольких сотен микрометров в ширину, толщиной меньше сотен нанометров (рис. 5д).

Измерены термоэлектрические свойства образцов, полученных различными методами, при комнатной температуре и в интервале 100–600 К. Результаты измерений коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и расчетов решеточной составляющей теплопроводности и

коэффициента термоэлектрической добротности представлены в табл. 1 и на рис. 6.

Этот материал является вырожденным полупроводником. С ростом температуры до значения, при котором начиналась собственная проводимость, коэффициент Зеебека возрастал, электропроводность и теплопроводность уменьшались. Собственная проводимость для образцов этого



Спектр	Sb, мас. %	Te, мас. %	Bi, мас. %
1	0.00	100.00	0.00
2	0.00	99.03	0.97
3	26.31	58.14	15.55
4	27.42	58.17	14.41
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	27.26	57.14	15.60

Рис. 4. Снимок включения, полученный на оптическом микроскопе (а); области, исследованные на РЭМ (б).

состава наступает при ~ 400 К. Наибольшую термоэлектрическую добротность $ZT = 1.08$ имел горячепрессованный образец из порошка, полученного механоактивацией (образец 7, см. табл. 1),

$ZT \sim 0.9$ найдено для образцов 3 и 5, полученных ИПС и горячим прессованием. Теплопроводность экструдированного образца 6 была самая высокая, вероятно, за счет наличия большого ко-

Таблица 1. Термоэлектрические свойства при комнатной температуре и максимальная термоэлектрическая добротность материалов, полученных горячим прессованием (ГП), экструзией (Э) и искровым плазменным спеканием (ИПС) из порошков, приготовленных измельчением слитка в шаровой мельнице (ИС), спиннингованием расплава (С) и механоактивацией (МА)

Образец	Получение порошка	Получение образца	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/(см К)	$\kappa_{\text{реш}} \times 10^3$, Вт/(см К)	T_{max}	$(ZT)_{\text{max}}$
1	С*	ИПС	137	1996	19.7	9.2	435	0.82
2	С**	ИПС	170	1456	14.9	6.9	385	0.93
3	С**	ГП $\perp$	164	1108	13.3	7.6	365	0.77
4	С**	ГП //	168	1330	13.4	7.1	367	0.89
5	ИС	ГП $\perp$	140	1855	19.4	8.8	392	0.76
6	С**	Э	175	1220	21.7	15.3	377	0.69
7	МА	ГП	204	848	13.2	9.0	387	1.08

Примечание.

* 3000 об./мин.

** 5500 об./мин, $\perp$ — перпендикулярно прессованию, // — параллельно прессованию.

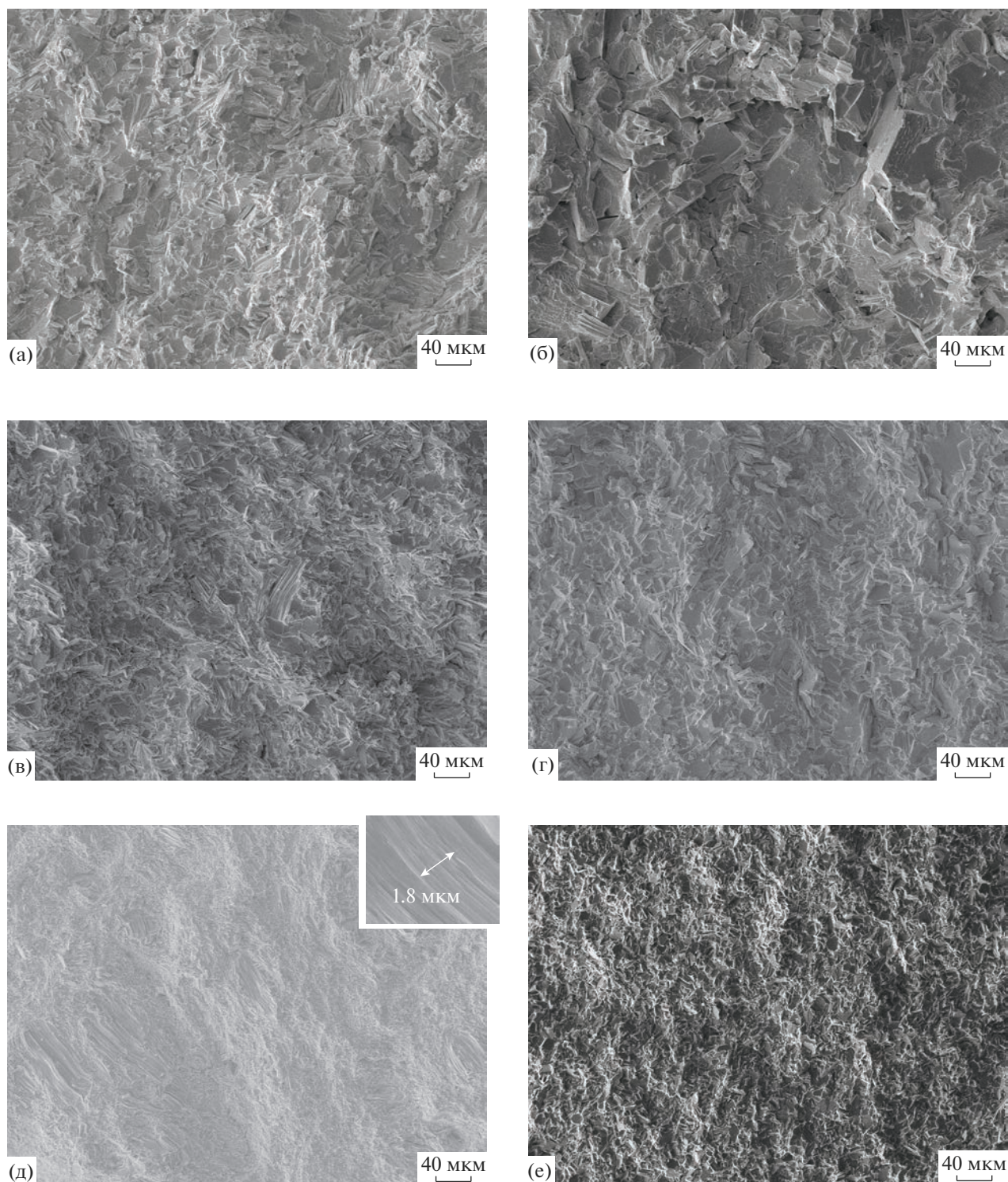


Рис. 5. РЭМ-изображения сколов образцов, полученных ИПС (а, б), горячим прессованием в перпендикулярном (в, е) и параллельном (г) направлениях, экструзией (д) из порошков, приготовленных спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 (а), 5500 об./мин (б–д), механоактивацией (е).

личества включений теллура, поэтому его максимальная добротность ZT составила только 0.69 при 377 К. Смещение максимума добротности в

область более высоких температур для образца 1 объясняется более низкой концентрацией носителей тока (меньшим коэффициентом Зеебека).

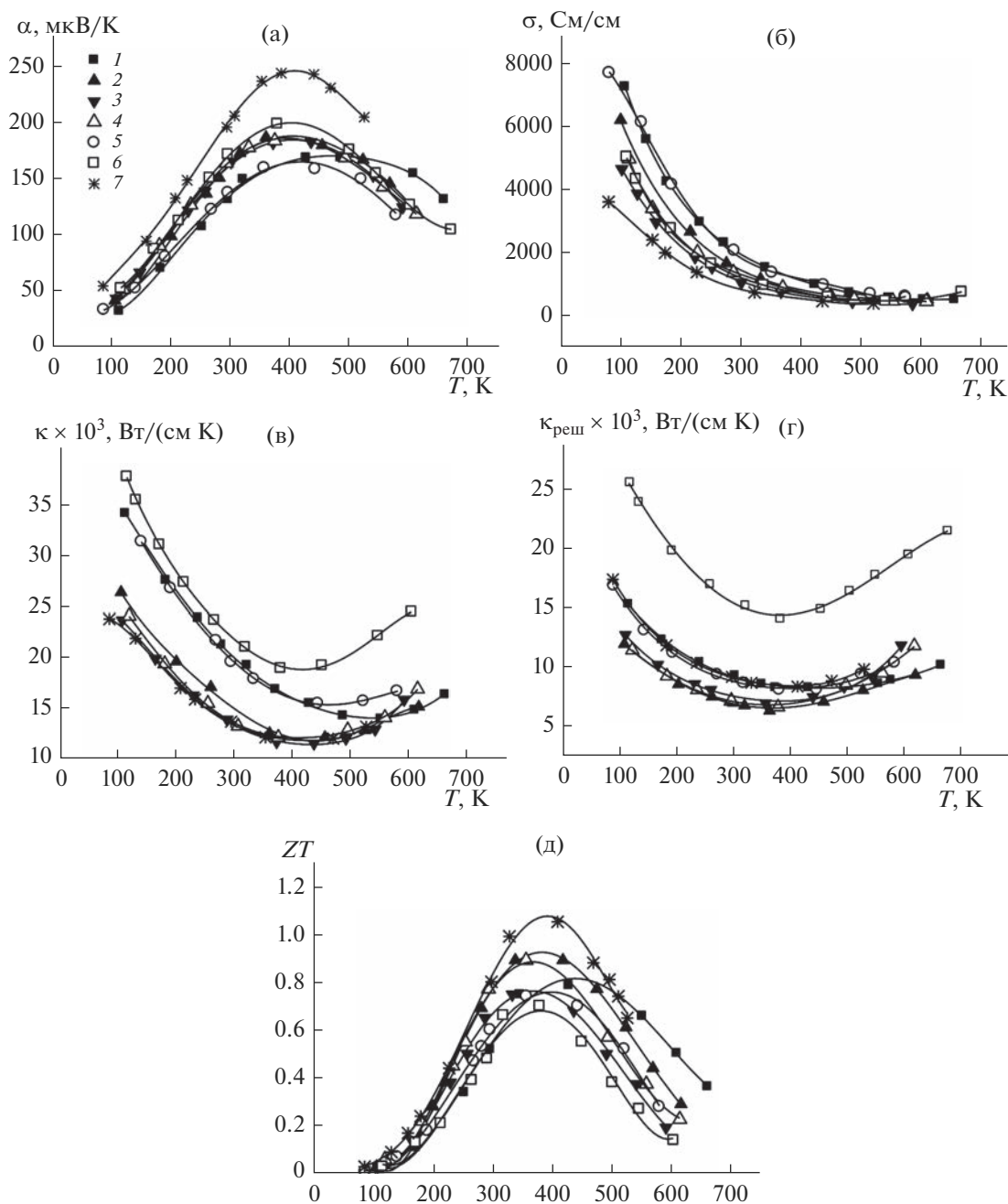


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента Зеебека α (а), электропроводности σ (б), общей κ (в) и решеточной $\kappa_{\text{реш}}$ (г) теплопроводности и термоэлектрической добротности ZT (д) материалов, полученных разными методами (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы мелкозеренные субмикронные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученные различными методами. Максимальная термоэлектрическая добротность $ZT = 1.0 \pm 0.1$ при 380 К получена для образцов, при изготовлении которых использовали порошок, полученный спиннингованием расплава или механоактивацией.

Увеличение добротности образцов твердого раствора на 10–20% возможно за счет использования более чистых исходных материалов, с содержанием основного вещества 99.9999% или 99.999% [13], а также за счет получения образцов, не содержащих включений эвтектики теллура (или содержащих минимальное количество таких включений). Спиннингование расплава позволяет получать

достаточно мелкие частицы, которые не окисляются на воздухе, не требуют измельчения и их состав отвечает составу шихты. При использовании таких частиц возможно применение любого способа получения образцов (горячего прессования, искрового плазменного спекания или экструзии).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию № 075-00715-22-00.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам МГТУ «СТАНКИН» за изготовление образцов методом искрового плазменного спекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анатычук Л.И., Семенюк В.А.* Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновцы: ПРУТ, 1992. 263 с.
2. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М: Наука, 1972. 320 с.
3. *Hicks L.D., Dresselhaus M.S.* Effect of Quantum-well Structures on Thermoelectric Figure of Merit // *Phys. Rev.* 1993. V. 47. № 19. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
4. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физ. наук.* 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838.
5. *Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P.K.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 8. P. 1043–1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
6. *Snyder J.G., Toberer E.S.* Complex Thermoelectric Materials // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. P. 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
7. *Goldsmid H.J.* Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 1. P. 2198–2202.
8. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломоец Л.А. и др.* Отклонение твердого раствора от стехиометрического разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ в области состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13. № 5. С. 827–829.
9. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С.* Термоэлектрические и механические свойства твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$, легированных свинцом // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 247–252. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2003005>
10. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Судак Н.М.* Использование новых технологий для получения наноматериалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава // *Перспективные технологии и материалы. Севастополь: Севастопольский гос. ун-т, 2020. С. 70–74.*
11. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г., Векуа Т.С., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И.* Термоэлектрические свойства теллурида германия с мелкозеренной структурой // *Перспективные материалы.* 2020. № 11. С. 15–25. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-11-15-25>
12. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. М.: Наука, 1968. 384 с.
13. *Сабо Е.* Технология халькогенидных термоэлементов (физические основы). Сухум. 1999. 310 с.

УДК 621.762;546.82;538.91;546.06

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРИСТОГО ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

© 2023 г. С. Г. Аникеев¹*, Н. В. Артюхова¹,
М. И. Кафтаранова¹, В. Н. Ходоренко¹, А. С. Гарин¹, Е. С. Марченко¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Проведено исследование структурных особенностей порошков ПТМ-1 и ПТС-1 и пористых материалов на их основе, полученных методом спекания. Определены количественные характеристики порового пространства спеченных образцов. Показана связь макро- и микроструктурных особенностей полученных пористых сплавов с их деформационно-прочностными параметрами. Используются методы растровой электронной микроскопии, рентгенографического анализа, стереометрические методики, прочностные характеристики исследованы в экспериментах на сжатие. Обнаружено, что пористый материал, полученный спеканием порошка титана марки ПТМ-1, имеет более высокие значения основных прочностных и деформационных характеристик. Это связано с меньшей пористостью по сравнению с образцами ПТС-1, а также с процессами дисперсного упрочнения частицами фазы TiC при его структурообразовании.

Ключевые слова: титан, пористый материал, порошковая металлургия, структура, механические свойства, прочность

DOI: 10.31857/S0002337X2302001X, **EDN:** YCHYQN

ВВЕДЕНИЕ

Изделия на основе титана успешно используются во многих областях: машиностроении, металлургии, медицинской промышленности [1–9]. Среди разнообразных способов получения материалов порошковая металлургия занимает особое место, т.к. позволяет не только производить изделия сложной формы с минимальными допусками на обработку, но и создавать принципиально новые материалы [8–12]. Высокая коррозионная стойкость титана, коррозионно-механическая прочность, эрозионно-кавитационная стойкость, удельная прочность, хладноломкость, немагнитность и ряд других физико-механических характеристик придают титановым сплавам полезные свойства разнообразных материалов [1, 2, 8–19].

Свойства изделий на основе титана, полученных методами порошковой металлургии, в некоторых случаях превосходят свойства материала, полученного литьем [1, 12–22]. Из порошка титана возможно изготовление беспористых спеченных материалов с высокой плотностью, например, для титановых корпусов подшипников реактивных двигателей, втулок, фланцев и др. [14].

Использование таких изделий из порошков титана в условиях, требующих высоких эксплуатационных свойств, возможно при благоприятном сочетании структурных и физико-механических свойств. В отдельных случаях для решения различных задач медицинского назначения требуется сохранение пористости, но при этом необходимо формирование качественных контактов между частицами [5]. В связи с этим выбор титанового порошка, пригодного для изготовления изделий медицинского назначения, также является весьма актуальной задачей.

Известно, что структура, морфология частиц порошков, их гранулометрический состав оказывают влияние на структурные и прочностные свойства конечного спеченного материала [9, 12, 14, 22–26]. Не менее важными параметрами, влияющими на результат спекания материала из титановых порошков, являются их способ производства и фазово-химический состав. Последний фактор определяет наличие в них примесей, их количество и характер распределения. На сегодняшний день достаточно большое количество работ посвящено исследованию структуры и свойств

титановых сплавов, полученных различными методами, что доказывает актуальность и перспективность данного исследования [1, 2, 6]. Многообразие особенностей сформированной структуры пористых материалов определяет изменение их физико-механических свойств в широких пределах. Из этого следует, что путем всестороннего изучения и последующей оптимизации структуры пористого сплава на основе титана можно добиться существенного повышения его деформационно-прочностных характеристик.

Целью данной работы является проведение сравнительного анализа макро- и микроструктурных характеристик пористых сплавов, полученных спеканием порошков титана ПТМ-1 и ПТС-1 различного гранулометрического состава, механизмов формирования структуры данных сплавов, а также их деформационного поведения в условиях сжатия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали пористые сплавы (С-ПТМ-1, С-ПТС-1), полученные методом спекания порошков титана (ПТМ-1, ПТС-1). В качестве исходного материала для создания экспериментальных пористых образцов использовали порошки титана марок ПТМ-1 и ПТС-1 с фракциями 30–60 и 50–150 мкм соответственно (АО “Полема”, Россия, г. Тула). Используемые порошки Ti были получены методом гидридно-кальциевого восстановления. В ходе этого метода реализуется восстановление диоксида титана (TiO_2) гидридом кальция (CaH_2) в гидрид титана (TiH_2) и разложение последнего на H и Ti. Частицы порошка имеют иррегулярную губчатую форму и развитую поверхностную структуру с множеством углублений и выступов.

Для изготовления пористых спеченных образцов порошки титана свободно засыпали в кварцевую трубку диаметром 12–13, длиной 170 мм. Засыпку подвергали вибрационному воздействию, уплотняя порошок до показателя пористости не менее 75–80%, с целью получения более равномерного распределения пор и увеличения количества контактов между частицами.

Спекание всех заготовок проводили в вакуумной печи типа Nabertherm в вакууме не менее 14×10^{-6} Па при температуре 950°C и времени выдержки 80 мин. Формы для спекания представляли собой кварцевые трубки с заглушками из губчатого титана, которые укладывали в печи горизонтально. Среднюю скорость нагрева обеспечивали автоматической системой управления электровакуумной печи, она составляла не более 10°C/мин.

Температурный режим спекания порошков ПТМ-1 и ПТС-1 подобран исходя из данных о спекании титановых гранул [9]. Установлено, что

при 800°C спекания отдельных частиц порошка не происходит. При 850°C начинают образовываться контакты между частицами и формироваться пористый каркас. Структура экспериментальных образцов, полученных при 950°C, являлась удовлетворительной по качеству контактов, степени однородности распределения пор в спеченной системе, их открытости и величине пористости образцов. Образцы, полученные выше 950°C (до 1050°C), имели более плотное строение, их регулярная пористая структура утрачивалась, приближаясь к состоянию монолитного тела. Подбор времени спекания основывается на условии получения качественных контактов между отдельными частицами порошка в составе пористого тела. Согласно [9], спекание в течение 5 мин при температуре 820°C приводит к началу процесса исчезновения границ между частицами, а при более длительной высокотемпературной выдержке толщина оксидной пленки уменьшается настолько, что не может препятствовать диффузионному спеканию и значимому росту контактных шеек. Доведение времени выдержки до 80 мин в настоящей работе связано с получением оптимальной степени спекания, необходимой для достижения высокой прочности наряду с сохранением регулярной пористой структуры. Таким образом, оптимальным режимом спекания является температура и время выдержки 950°C и 80 мин соответственно для обоих типов порошков.

Морфологические особенности и микроструктуру порошков (ПТМ-1, ПТС-1) и образцов (С-ПТМ-1, С-ПТС-1) исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Teskan Mira 3 LM и Thermo Fisher Axia ChemiSEM при ускоряющих напряжениях электронного пучка 10–20 кВ. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDAX ECON IV. Исследование фазового состава проводили на дифрактометре XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения. Средний размер пор и долю частиц TiC определяли стереометрическим способом с использованием программных пакетов ImageJ. Коэффициент пористости устанавливали методом взвешивания с использованием весов AND GR-200, рассчитывая по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{пор}}}{\rho_{\text{мон}}}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{пор}}$ – плотность пористого образца, $\rho_{\text{мон}}$ – плотность монолитного образца.

Объем V полученного цилиндрического образца определяли по формуле

$$V = \pi r^2 h, \quad (2)$$

где r – радиус основания, h – высота.

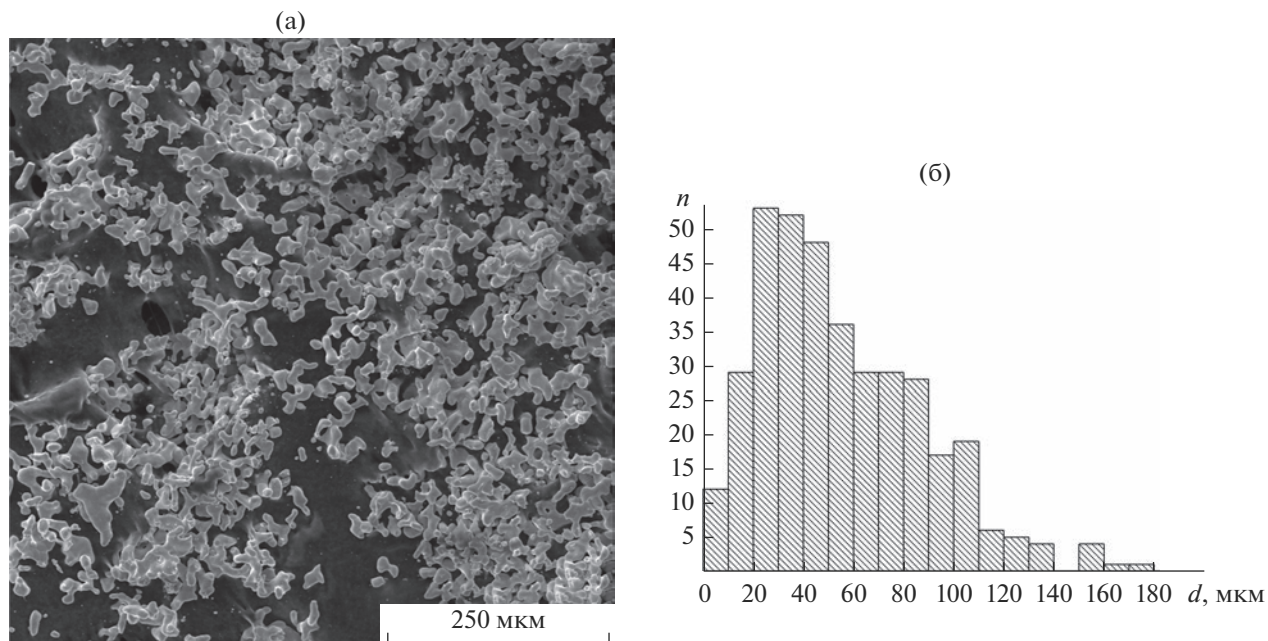


Рис. 1. Макроструктура (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка ПТМ-1.

Построены гистограммы распределения пор и частиц порошка по размерам. Статистический анализ и построение графических материалов выполнено при помощи программного обеспечения OriginPro.

Металлографические шлифы получали по стандартной методике на шлифовальной машине Мо-Рао 160 с использованием бумаги с зернистостью P600, P1000, P2500, P3000. Для выявления структурных особенностей выполнено травление в смеси кислот 10 мл HF + 40 мл HNO₃.

Прочностные характеристики (модуль Юнга, предел текучести, предел прочности) пористых образцов были исследованы сжатием на испытательной машине Instron 5969. Образцы для испытания были получены методом электроэрозионной резки исходных спеченных цилиндрических образцов и имели форму прямоугольного параллелепипеда. Размер образцов, участвующих в испытаниях, составлял 6 × 3 × 3 мм, скорость деформирования – 0.36 мм/мин. Количество экспериментальных образцов каждой фракции порошков составило 10 шт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе структурных исследований установлено, что частицы порошка ПТМ-1 с фракцией 30–60 мкм имеют компактную и губчатую структуру, неправильную геометрическую форму, узкий интервал размеров (рис. 1). Установлено, что средний размер частиц порошка составляет 54.9 мкм при стандартном отклонении $\sigma = 32.83$ мкм и ме-

дианном значении ME = 48.01 мкм, что соответствует паспортным данным на порошковый материал. В отдельных частицах отмечаются спрямленные тройные границы зерен, которые сформированы при слиянии отдельных титановых зерен в процессе восстановительной реакции между диоксидом титана и гидридом кальция в ходе получения порошка.

Морфологически структура порошка ПТС-1 схожа с вышеописанной. В отличие от ПТМ-1 частицы порошка ПТС-1 (фракция 50–150 мкм) имеют более разветвленную структуру и больший разброс по размерам (рис. 2). Отличие заключается в размерном диапазоне частиц порошка. Установлено, что средний размер частиц составляет 79.51 мкм при стандартном отклонении $\sigma = 70.56$ мкм и медианном значении ME = 57.03 мкм. Показано, что с увеличением среднего размера частиц порошка локальный максимум распределения практически не смещается в сторону больших размеров, но доля частиц порошка, размеры которых составляют более 60 мкм, существенно увеличивается. Наряду с мелкими гранулами наблюдали крупные губчатые частицы неправильной геометрической формы.

На энергодисперсионных спектрах, полученных при исследовании химического состава порошков ПТМ-1 и ПТС-1, явно выражены пики основного элемента Ti и примесных элементов O и C (рис. 3). Анализ данных спектров показал, что в обоих типах порошков содержится практически одинаковое количество легких примесей O и C. В области малых энергий спектра около Ti(L_{α}) = 0.452 кэВ наблюдается уширение локального максимума O(K_{α}) =

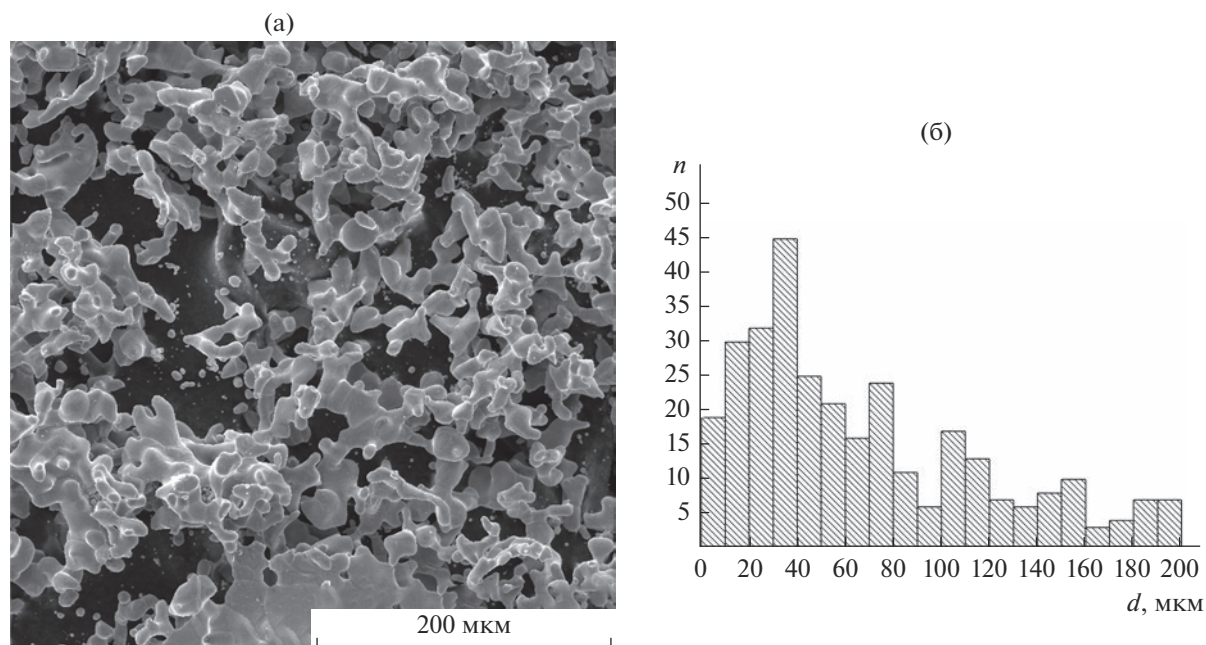


Рис. 2. Макроструктура (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка ПТС-1.

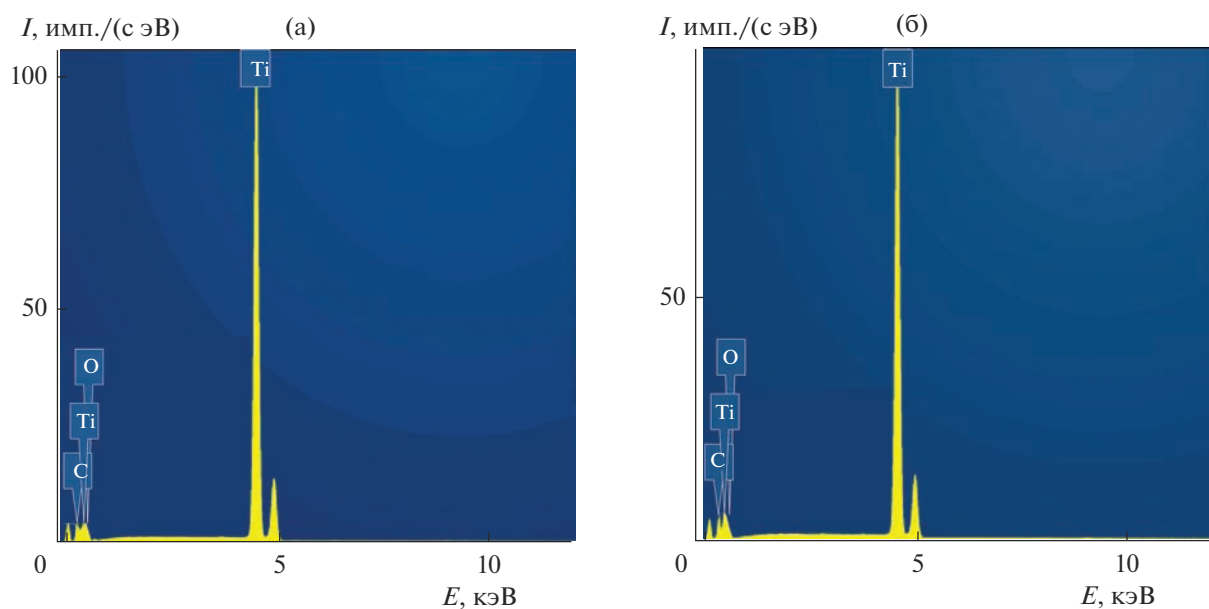


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры порошков ПТМ-1 (а) и ПТС-1 (б).

$= 0.523$ кэВ из-за их наложения, что увеличивает ошибку определения данных элементов.

Установлено, что химический состав порошков ПТМ-1 и ПТС-1 качественно идентичен (табл. 1). Титан является основным химическим элементом в структуре материала. Количество С и О завышено, что является особенностью метода EDX, который имеет высокую погрешность при

определении легких элементов. Об их содержании можно судить только качественно, наличие примесных элементов объясняется высокой склонностью титана к окислению и распространенностью углерода в технологическом процессе получения. Можно полагать, что по причине сходства химического состава исходных порошков свойства спеченных из них материалов будут опреде-

ляться в основном морфологическими особенностями и гранулометрическими характеристиками данных порошков.

В ходе исследования структуры пористых спеченных материалов на основе порошков Ti (С-ПТМ-1 и С-ПТС-1) показано, что для обоих образцов характерно одномодальное распределение пор по размерам, что типично для мелкопористых материалов (рис. 4). Пористость (П) экспериментальных образцов С-ПТМ-1 составляет 65%, С-ПТС-1 – 72.5%. Установлено, что при использовании порошка с более крупными частицами (ПТС-1) пористость образцов после спекания (С-ПТС-1) выше. Развитая структура мелкодисперсных частиц ПТМ-1 способствует получению порошковой заготовки с большей плотностью [7]. Это приводит к получению образцов с большим значением коэффициента пористости (С-ПТС-1).

Средний размер пор для пористого материала С-ПТМ-1 составил $d_{\text{пор}} = 30$ мкм при стандартном отклонении $\sigma = 20$ мкм и медианном значении $ME = 25$ мкм, в то время как для С-ПТС-1 $d_{\text{пор}} = 55$ мкм, $\sigma = 40$ мкм и $ME = 45$ мкм. Установлено, что в поровом пространстве образцов С-ПТМ-1 наблюдали более однородное строение поровых каналов. Размеры пор в С-ПТМ-1 составляют в основном до 90 мкм, в то время как в С-ПТС-1 до 200 мкм. Форма пор в полученных образцах имеет неправильные контуры (рис. 5).

Исходя из анализа макроструктуры, а также порового пространства полученных образцов можно сделать предположение о процессах структурообразования и механизмах его реализации при спекании пористого сплава на основе однокомпонентного порошка титана. Поскольку в нашем случае при получении материала не достигнута температура плавления Ti, которая составляет 1668°C, и весь процесс лимитирован температурой 950°C, то спекание проходит без образования жидкой фазы

Таблица 1. Химический состав исходных порошков ПТМ-1 и ПТС-1

Марка	Химический состав, мас. %		
	Ti	C	O
ПТМ-1	76.4	14.4	9.2
ПТС-1	78.5	13.1	8.4

и структурообразование пористого сплава на основе Ti определяется только процессами самодиффузии в твердой фазе.

На начальной стадии спекания формируются связи между частицами порошка Ti и растет число контактов между ними. Затем зоны контакта между частицами, возникающие на начальной стадии, расширяются. Образование, рост и упрочнение контактов связаны с основным механизмом переноса вещества – поверхностной диффузией [1, 9, 12]. Перенос массы по этому механизму не приводит к усадке образцов, однако он обеспечивает перемещение атомов с поверхности более крупной поры на поверхность более мелкой сообщающейся с ней порой, т.е. переводит всю систему в положение большей термодинамической устойчивости. При повышении температуры до 950°C и выдержке механизм поверхностной диффузии меняется на объемный, который начинает преобладать с увеличением температуры. Это приводит к сближению центров спекаемых частиц и уплотнению порошковой насыпки.

Уплотнение частиц титана в процессе спекания образцов наблюдается как в случае ПТМ-1, так и ПТС-1. Межчастичные поры в сплавах уменьшаются за счет ползучести частиц титана. Качество контактов Ti–Ti от периферии к центру не меняется. Таким образом, плотность образцов после спекания растет во всем объеме равномерно. Отли-

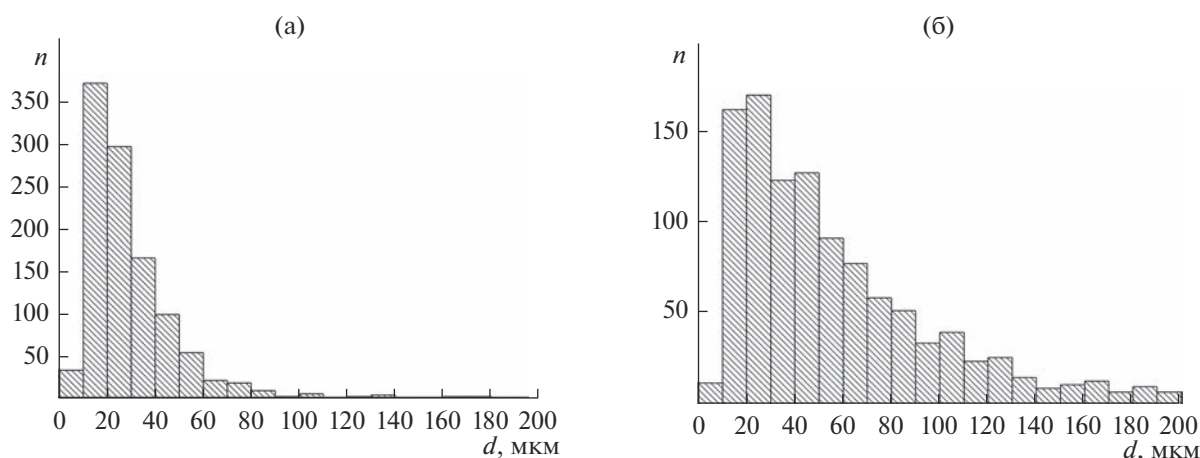


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по размерам в спеченных образцах титана С-ПТМ-1 (а) и С-ПТС-1 (б).

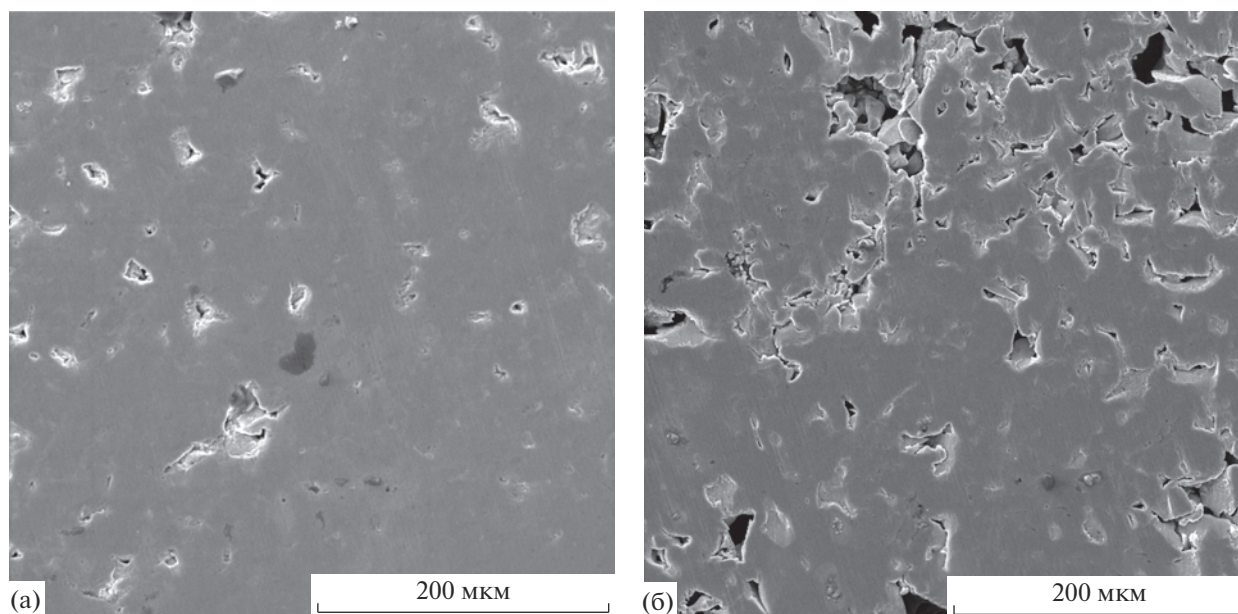


Рис. 5. Макроструктура образцов С-ПТМ-1 (а) и С-ПТС-1 (б), полученных спеканием.

чие заключается только в величине среднего размера пор образцов. Аттестация пористой структуры спеченных образцов подтвердила однородное распределение пор во всем объеме материала.

Анализ структуры спеченных пористых сплавов на основе титановых порошков ПТМ-1 и ПТС-1 показал, что их микроструктура практически идентична. На поверхности шлифов наблюдается нерегулярная зеренная структура, которая проявляется в отдельных областях (рис. 6). Это связано с остаточной структурой зерен исходного порошка титана после спекания. Локально границы зерен имеют следы кислорода, который содержался в исходных порошках Ti. В произвольных местах встречаются крупные частицы сферической формы порядка 8–10 мкм, состав которых не определен. Их объемная доля в пористом спеченном образце С-ПТС-1 больше, чем в образце С-ПТМ-1. Можно предположить, что данные частицы являются выделениями фазы, содержащей углерод, наличие которой фиксируется данными XRD (рис. 7). В работах [25–28] частицы округлой

формы идентичных размеров имели следы углерода и титана.

Более детальное изучение микроструктурных особенностей пористых образцов обоих типов выявило наличие крупных частиц Ti_2C порядка 2–3 мкм с содержанием титана и углерода в соотношении 2 : 1 (рис. 8) [27, 28], а также светлые мелкодисперсные частицы TiC размером 0.1–0.3 мкм (табл. 2). Крупные частицы типа Ti_2C могут оказывать охрупчивающее действие. Мелкодисперсные частицы, напротив, упрочняют материал за счет сохранения когерентной межфазной границы с α -Ti.

Методом XRD установлено, что фазовый состав спеченных пористых сплавов может быть описан как совокупность α -Ti, TiH_2 , TiC (рис. 9). Фаза α -Ti является основной в структуре и имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с параметрами $a = 2.9503 \text{ \AA}$, $c = 4.683 \text{ \AA}$. Кристаллы фазы TiH_2 имеют гранецентрированную кубическую решетку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a = 4.454 \text{ \AA}$. Интерметаллид TiC имеет гранецентрированную кубическую решетку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a = 4.328 \text{ \AA}$. Результаты рентгеновских исследований указывают на наличие следов частиц TiC, их объемная доля определена по стереометрической методике и составляет для С-ПТМ-1 и С-ПТС-1 около 8.5 и 4.4 об. % соответственно. Достоверно различимых рефлексов фазы Ti_2C не обнаружено, поэтому их негативным влиянием можно пренебречь.

Фазовый состав сплавов обусловлен способом получения исходных порошков методом гидридно-

Таблица 2. Химический состав обнаруженных частиц Ti_2C и TiC в пористых образцах на основе Ti (1 и 2 на рис. 8)

Частица	Химический состав, ат. %	
	C	Ti
Ti_2C	33.3	66.8
TiC	47.1	52.9

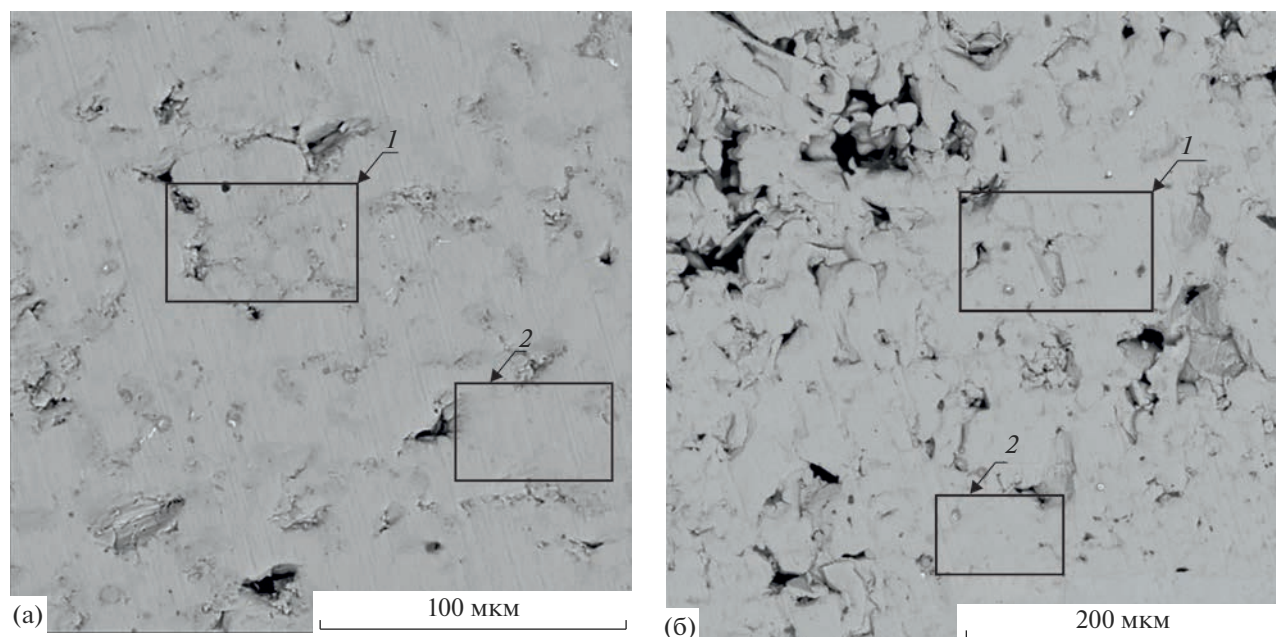


Рис. 6. Нерегулярная зеренная структура спеченных образцов С-ПТС-1 (а) и С-ПТМ-1 (б): 1 – остаточная зеренная структура, 2 – области, свободные от зерен.

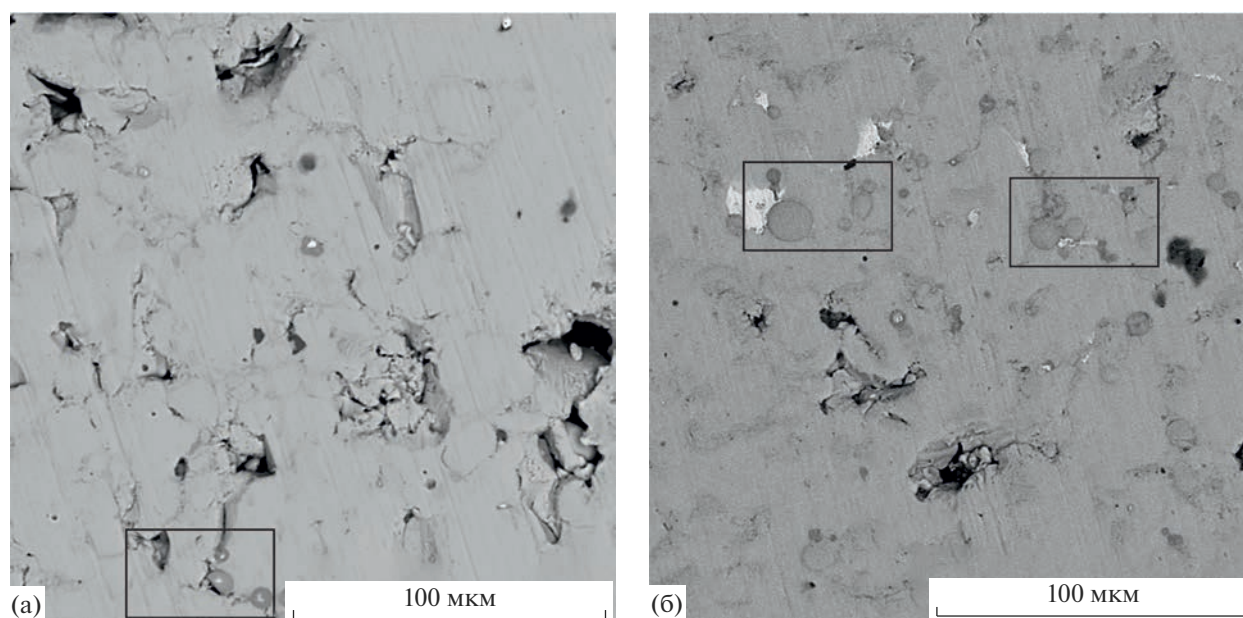
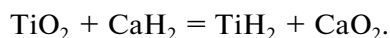


Рис. 7. Частицы сферической формы в пористых образцах С-ПТС-1 (а), С-ПТМ-1 (б).

кальциевого восстановления. Фаза TiH_2 в структуре спеченных материалов является следами продукта восстановительной реакции [3, 4]



Исследование химического состава пористых образцов С-ПТМ-1 и С-ПТС-1 установило их качественное соответствие. Зафиксированы титан

как основной элемент (85–87 мас. %) и примесные кислород и углерод (до 15 мас. %). Анализ карт распределения химических элементов для пористых сплавов на основе титановых порошков ПТМ-1 и ПТС-1 показывает их локализацию в структуре и подтверждает малое содержание в твердом растворе $\alpha\text{-Ti}$. Такое неоднородное распределение элементов связано с ограниченным

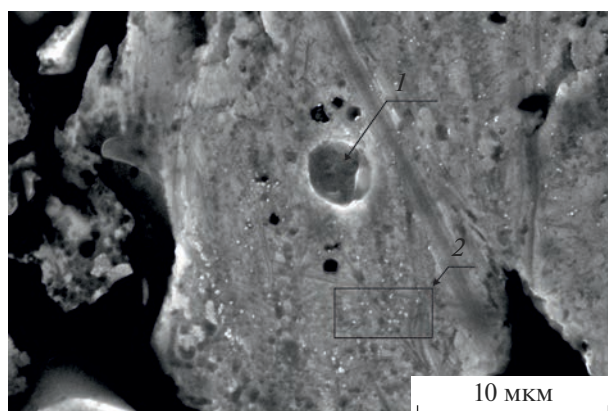


Рис. 8. Микроструктура крупных частиц фазы Ti_2C (1) и светлых мелкодисперсные частиц TiC (2).

массопереносом при спекании. Кислород был зафиксирован как в твердом растворе, так и в составе отдельных фаз, которые расположены локально по границам зерен.

Для исследования деформационных и прочностных характеристик пористого спеченного титана проводились испытания на разрушение сжатием. Кривые напряжение–деформация при сжатии для образцов С-ПТМ-1 и С-ПТС-1 подобны (рис. 10а). Каждую из них можно разделить на 4 этапа деформирования. Рассмотрим более подробно данные этапы на примере диаграммы разрушения для образца С-ПТМ-1.

Первый этап деформирования (I) связан с линейно-упругой деформацией. На данной стадии при сжатии межпоровые перемычки пористого образца упруго изгибаются.

После достижения предела текучести (σ_T) деформационное поведение образца меняется и начинается второй этап, который представлен двумя стадиями: плато текучести (II') и компактной стадией (уплотнение) (II''). Наличие двух стадий и их четкое разделение характерны для типичной кривой напряжение–деформация сжатого пенометалла [29, 30]. Схематично кривая для таких материалов представлена на рис. 10б (пунктирная линия). Совмещение стадий (II' + II''), возможно, связано со скоростью нагружения в ходе эксперимента (рис. 10а). Снижение скорости, предположительно, может привести к разделению этих стадий при деформировании, которое можно выполнить графически с помощью построения касательных к кривой напряжение–деформация и определения их точки пересечения (рис. 10б).

На этапе плато (II') в процессе деформации в структуре поверхности пор образца появляются микротрещины, а исходные поры уплотняются. В этот период образец подвергается пластической деформации. На схематическом изображении кривой напряжение–деформация (пунктирная линия) этот

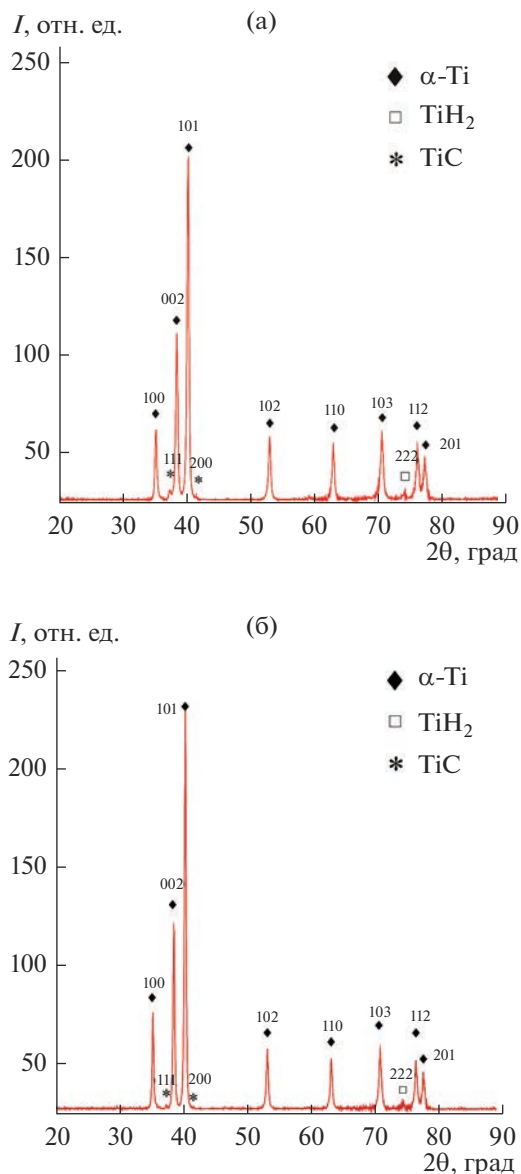


Рис. 9. Данные XRD пористых образцов С-ПТС-1 (а), С-ПТМ-1 (б).

этап характеризуется постоянством значения напряжения при возрастающей деформации. На компактной стадии (II'') образуется большое число трещин в перемычках пористого образца, которые увеличиваются и в некоторых случаях локально приводят к их разрушению и компактированию образца. С макроскопической точки зрения это является причиной искривления перемычек, но не разрушения образца в целом. Образец принимает форму “бочки”. На III этапе напряжение достигает критической величины, при которой происходит потеря устойчивости образца, что сопровождается массовым разрушением опорных перемычек. IV этап характеризуется окончательным смятием образца.

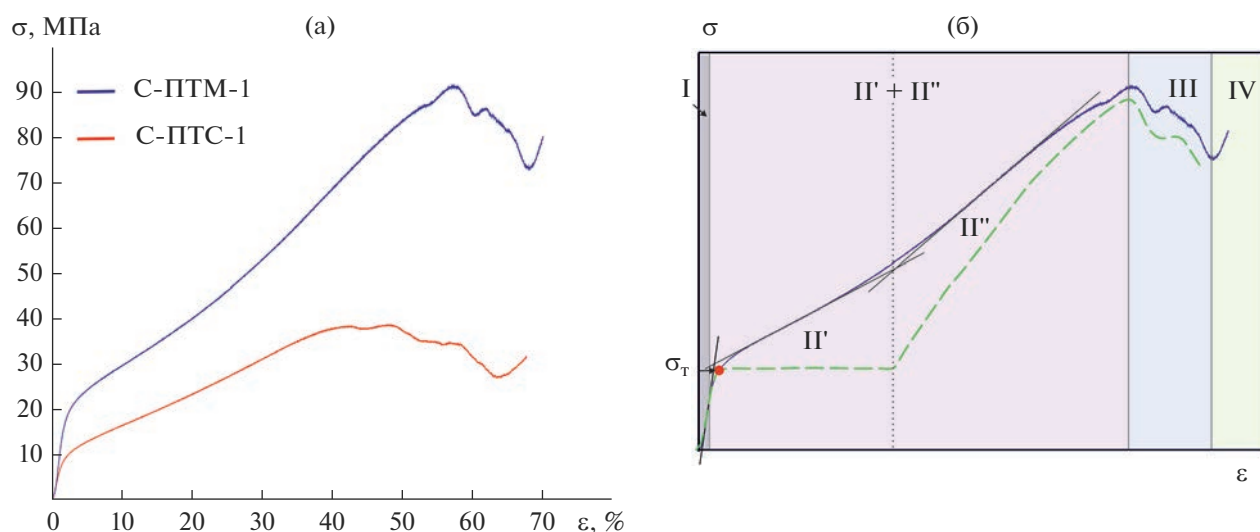


Рис. 10. Кривые напряжение–деформация при сжатии: экспериментальные результаты (а) и этапы деформирования (сплошная линия – экспериментальная кривая для С-ПТМ-1, пунктирная линия – схематическая кривая сжатого пористого образца) (б).

Несмотря на подобие деформационных кривых пористых образцов С-ПТМ-1 и С-ПТС-1, они имеют разные значения прочностных и деформационных характеристик, что связано с их макроструктурными и микроструктурными особенностями (табл. 3). Меньшие значения модуля Юнга (767.75 МПа), предела упругости (6.81 МПа), а также предела текучести (9.9 МПа) для сплава С-ПТС-1 в сравнении с С-ПТМ-1 связаны с большим значением пористости (72.5%) относительно С-ПТМ-1 (65%). Корреляция этих характеристик с пористостью деформируемой системы подтверждается с моделью Гибсона–Эшби [31].

Модуль Юнга характеризует жесткость системы. Таким образом, мы предполагаем, что его значение должно также коррелировать с числом связей, формирующихся в процессе спекания. Для пористого сплава, синтезируемого из мелкой фракции порошка титана, таких связей будет больше, это определяет большее значение $E = 1415.71$ МПа для С-ПТМ-1. Пористость и количество связей также влияют на прочность и характеристику предела прочности σ_B образца. Рост пористости и количества связей приводит к повышению σ_B , что прослеживается в сплаве С-ПТМ-1: $\sigma_B = 91.52$ МПа по сравне-

нию с $\sigma_B = 38.72$ МПа для С-ПТС-1 (см. табл. 3). Значение деформации при разрушении коррелирует с пределом прочности для каждого из сплавов.

Наряду с параметрами макроструктуры следует учитывать особенности микроструктуры пористых сплавов С-ПТМ-1 и С-ПТС-1, влияющие на прочностные и деформационные характеристики. Первостепенным фактором в данном случае является доля мелкодисперсных частиц карбида титана (TiC) в твердом растворе α -Ti. Оценка с применением стереометрических методик показывает большую долю частиц TiC в пористом сплаве С-ПТМ-1 (8.5 об. %), как указывалось ранее.

Высокое значение всех деформационно-прочностных параметров сплава С-ПТМ-1 напрямую связано с долей мелкодисперсных частиц фазы TiC в структуре образцов. Известно, что в пересыщенном твердом растворе углерода в титане часть энергии взаимодействия между атомами основной фазы (α -Ti) тратится на взаимодействие с атомами углерода, что снижает модуль Юнга [32]. В процессе спекания (отжига) углерод, присутствующий в исходном порошке, выделяется из твердого раствора α -Ti и формируются частицы карбида титана TiC. Таким образом, количество углерода в основной фазе α -Ti снижается при об-

Таблица 3. Прочностные и деформационные характеристики спеченных пористых сплавов С-ПТМ-1 и С-ПТС-1

Сплав	E , МПа	$\sigma_{упр}$, МПа	σ_T , МПа	σ_B , МПа	ϵ_B , %
С-ПТМ-1	1415.71 ± 70.8	14.52 ± 0.7	20.79 ± 1.0	91.52 ± 4.6	57.17 ± 2.9
С-ПТС-1	767.75 ± 38.4	6.81 ± 0.7	9.9 ± 0.5	38.72 ± 1.9	48.07 ± 2.4

Примечание. E – модуль Юнга, $\sigma_{упр}$ – предел упругости, σ_T – предел текучести, σ_B – предел прочности, ϵ_B – деформация при разрушении.

разовании частиц TiC, тем самым повышая модуль Юнга. Так как доля мелкодисперсных частиц TiC в сплаве С-ПТМ-1 выше по сравнению с С-ПТС-1, следовательно, его модуль Юнга имеет большее значение (см. табл. 3).

Начало плато текучести задается точкой σ_T , значение которой, кроме макроструктуры, определяется наличием частиц вторичных фаз в сплаве. Область текучести характеризуется скольжением дислокаций в структуре материала [33]. Примеси и формирующиеся на их основе мелкодисперсные вторичные фазы препятствуют их однородному скольжению, повышая тем самым предел текучести. Большая доля частиц мелкодисперсной фазы TiC в образце С-ПТМ-1 по сравнению с С-ПТС-1 говорит о большем искажении решетки основной фазы. Чем больше искажена решетка, тем более высокие напряжения требуются для движения дислокаций. Это является причиной повышения предела текучести сплава С-ПТМ-1 в два раза по сравнению с С-ПТС-1: 20.79 и 9.9 МПа соответственно. Большее упрочнение частицами вторичных фаз сплава С-ПТМ-1 также объясняет большую величину предела прочности σ_B относительно сплава С-ПТС-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние различного состояния исходных порошков ПТМ-1 и ПТС-1 на структурные особенности и деформационно-прочностные характеристики пористых материалов на их основе, полученных методом спекания. Исследованы гранулометрический состав, морфология частиц, химический состав порошков. Установлено, что химический состав порошков ПТМ-1 и ПТС-1 качественно идентичен. Определены количественные характеристики порового пространства спеченных образцов. Пористость материала С-ПТМ-1 составляет 65%, С-ПТС-1 – 72.5%. Установлено, что поровое пространство образцов С-ПТМ-1 имеет более однородное строение поровых каналов. Методом XRD установлено, что фазовый состав пористых сплавов, полученных методом диффузионного спекания порошка Ti, может быть описан как совокупность фаз α -Ti, TiH₂, TiC.

На основе исследования деформационных и прочностных характеристик пористого спеченного титана сжатием до разрушения выделены четыре этапа деформирования. Показано, что уменьшение пористости и дисперсное упрочнение частицами фазы TiC в материале С-ПТМ-1 приводит к повышению предела прочности и деформации разрушения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson M.J., Kopac J., Balazic M., Bombac D., Brojan M., Kosel F. Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine // Surg. Tools Med. Devices. 2016. P. 475–517. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33489-9_15
2. Ik-Hyun O., Haruhiko S., Naoyuki N., Shuji H. Microstructures and Mechanical Properties of Porosity-Graded Pure Titanium Compacts // Mater. Trans. 2003. V. 44. № 4. P. 657–660. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.657>
3. Zschommler Sandim H.R., Morante B.V., Suzuki P.A. Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in situ High-Temperature X-ray Diffraction (HTXRD) // J. Mater. Res. 2005. V. 8. № 3. P. 293–297. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000300012>
4. In-Shup A., Tek-Kyoung S., Sung-Yeal B., Ho-Jung C., Dong-Kyu P. Synthesis of Titanium Carbide by Thermo-Chemical Methods with TiH₂ and Carbon Black Powders // Met. Materials Int. 2006. V. 12. № 3. P. 249–253. <https://doi.org/10.1007/BF03027539>
5. Vasconcellos L.-M.-R., Leite D.-de O., Nascimento F.-O., de Vasconcellos L. G.-O., etc. Porous Titanium for Bio-medical Applications: An Experimental Study on Rabbits // Med. Oral, Patol. Oral Cirygia Bucal. 2010. V. 15. № 2. P. 407–412. <https://doi.org/10.4317/medoral.15.e407>
6. Frykholm R., Brash B. Press and Sintering of Titanium // Key Eng. Mater. 2015. P. 1–11. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.704.369
7. Krinitcyn M.G., Pribytkov G.A., Korosteleva E.N. Structure of Sintered Ti – TiC Materials // Appl. Mech. Mater. 2014. V. 682. P. 127–131. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.682.127>
8. Назаренко В.А. Материалы на основе титана, полученные методами порошковой металлургии // Вестн. донбасской машинообувной технологии. 2010. Т. 2. № 19. С. 203–207.
9. Stráský J., Kozlík J., Bartha K., Preisler D., Chráska T. Sintering of Ti-Based Biomedical Alloys with Increased Oxygen Content from Elemental Powders // The 14th World Conference on Titanium. MATEC Web of Conferences 321. 2020. 05010. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202032105010>
10. Milenov T., Terziyska P., Avdeev G. et al. Structure and Phase Composition Study of Heavy Doped with Carbon Thin Films of TiO₂: C Deposited by RF Magnetron Sputtering // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1509–1520. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100333>
11. Kamynina O.K., Kravchuk K.S., Lazov M.A. et al. Effect of Surface Roughness on the Properties of Titanium Materials for Bone Implants // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 61. P. 1073–1078. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080106>

12. *Pease L.F. III, West W.G.* Fundamentals of Powder Metallurgy: Metal Powder Industries Federation, 2002. 452 p. <https://doi.org/10.2298/SOS0401054P>
13. *Zhao Q., Bolzoni L., Chen Y., Xu Y., Torrens R., Yang F.* Processing of Metastable Beta Titanium Alloy: Comprehensive Study on Deformation Behavior and Exceptional Microstructure Variation Mechanisms // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 126. P. 22–43. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.02.050>
14. *Шаповалова О.М., Бабенко Е.П.* Исследование структуры и свойств кристаллов рафинированного титана повышенной частоты при нагреве // *Вестн. двигателестроения.* 2009. № 1. С. 134–138.
15. *Шаповалова О.М., Бабенко Е.П.* Система исследования порошковых материалов // *Проблемы современного материаловедения.* 2001. С. 33–34.
16. *Кусеев В.М., Непомнящий А.С.* Способ получения пористого титана. RU 2407817 C2, 2010.
17. *Krishna E.S., Suresh G.* Bioactive Titanium-Hydroxyapatite Composites by Powder Metallurgy Route // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2022. V. 12. № 4. P. 5375–5383. <https://doi.org/10.33263/BRIAC124.53755383>
18. *Сенкевич К.С.* Способ получения пористых изделий из быстрозакаленных порошков титана и его сплавов. RU 2641592 C2, 2018.
19. *Vander Voort G.* Metallographic Preparation of Titanium and its Alloys // *Solutions Mater. Prep., Test. Anal.* 2014. V. 3. № 3. P. 828–834.
20. *Froes F.H., Mashl S.J., Moxson V.S., Hebeisen J.C., Duz V.A.* The Technologies of Titanium Powder Metallurgy // *J. Minerals.* 2004. V. 56. P. 46–48.
21. *Robertson I.M., Schaffer G.B.* Comparison of Sintering of Titanium and Titanium Hydride Powders // *Powder Metall.* 2010. V. 53. № 1. P. 12–19. <https://doi.org/10.1179/003258909X12450768327063>
22. *Blaine D.C., Heleon H.B., Laubscher H.H.* Process Models for Press-and-Sinter Titanium // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1019. P. 231–240. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.231
23. *Sun P., Fang Z.Z., Zhang Y., Xia Y.* Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder // *JOM.* 2017. V. 15. P. 1853–1860. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5>
24. *Whittaker D.* Powder Processing, Consolidation and Metallurgy of Titanium // *Powder Metall.* 2012. V. 55. № 1. P. 6–10. <https://doi.org/10.1179/174329012X13297486041231>
25. *Lei Ch., Du Y., Zhu M., Huo W., Wu H., Zhang Y.* Microstructure and Mechanical Properties of in situ TiC/Ti Composites with a Laminated Structure Synthesized by Spark Plasma Sintering // *Mater. Sci. Eng., A.* 2021. V. 812. P. 141136. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141136>
26. *Шляпин С.Д., Серов М.М., Гусев Д.Е., Федорова Л.В.* Получение, структура и свойства пористых материалов из титановых волокон и проволоки // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. Т. 4. С. 76–85. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-76-85>
27. *Gonçalves V.R.M., Çaha I., Alves A.C., Toptan F., Rocha L.A.* Improved Tribocorrosion Behavior Obtained by in-situ Precipitation of Ti₂C in Ti–Nb Alloy // *Metals.* 2022. V. 12. P. 2–17. <https://doi.org/10.3390/met12060908>
28. *Priti W., Drew R., Root J., Yue S.* Evidence for Stable Stoichiometric Ti₂C at the Interface in TiC Particulate Reinforced Ti Alloy Compounds // *Acta Mater.* 2020. V. 48. № 7. P. 1443–1450. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00453-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00453-X)
29. *Zhang C., Zhang L., Liu L., Linwei Lv., Gao L., Liu N., Wang X., Ye J.* Mechanical Behavior of a Titanium Alloy Scaffold Mimicking Trabecular Structure // *J. Orthop. Surg. Res.* 2020. V. 15. № 40. P. 1–11. <https://doi.org/10.1186/s13018-019-1489-y>
30. *Li B.Q., Wang C.Y., Lua X.* Effect of Pore Structure on the Compressive Property of Porous Ti Produced by Powder Metallurgy Technique // *Mater. Des.* 2013. V. 50. P. 613–619. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.02.082>
31. *Chai H.W., Xie Z.L., Feng Z.D., Luo S.N., Huang J.Y.* Three-Dimensional Deformation Dynamics of Porous Titanium under Uniaxial Compression // *Mater. Charact.* 2021. V. 182. 111494. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111494>
32. *Симонов Ю.Н., Георгиев М.Н., Симонов М.Ю.* Основы физики и механики разрушения. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. 203 с.
33. *Hull D., Bacon D.J.* Introduction to Dislocations. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 272.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ТИТАНА ИЗ ЕГО ОКСИДОВ СО СТРУКТУРАМИ АНАТАЗА И РУТИЛА

© 2023 г. Р. И. Гуляева¹ *, К. В. Пикулин¹ **, А. Н. Мансурова¹, С. М. Пикалов¹, Л. И. Леонтьев¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: gulroza@mail.ru

**e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В условиях непрерывного, а также изотермического нагрева изучены процессы низкотемпературного (до 1270–1450°C) фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана из TiO_2 различных модификаций: стабильного рутила и метастабильного анатаза. Методами термического и рентгенографического анализов изучены взаимодействия реагентов при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.23 и 0.43. Показано, что при непрерывном нагреве порошков анатаза с алюминием ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$) процесс восстановления начинается при температуре 943 и до 1270°C протекает неполно с образованием интерметаллида Al_3Ti и Al_2O_3 , а также промежуточных оксидов титана ($\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, $(\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_2\text{O}_3$). Увеличение расхода алюминия в смеси ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.23$) повышает степень восстановления титана, что проявляется в увеличении в продуктах восстановления количества интерметаллидов (Al_3Ti , Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3) и в снижении промежуточных оксидов титана. Установлена слабая реакционная активность рутила, при нагреве которого до 1450°C в смеси с алюминием образуется, наряду с небольшим количеством Al_3Ti и AlTi_3 , множество промежуточных оксидов титана. Полученные результаты подтверждены нагревом смесей анатаза и рутила с алюминием в изотермических условиях (1400°C, 60 мин). Выявлена область (622–913°C) полиморфного превращения анатаза в рутил при нагреве в потоке аргона. Установлено, что в процессе восстановления расплавленный алюминий ингибирует фазовый переход анатаза, сохраняя его повышенную, в сравнении с рутилом, реакционную способность.

Ключевые слова: анатаз, рутил, алюминотермия, восстановление, термический анализ, фазообразование

DOI: 10.31857/S0002337X23020069, **EDN:** YDFCSG

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его алюминиды находят широкое применение в таких областях, как аэрокосмическая, автомобильная, турбинная энергетика и др. [1]. Сплавы титана с алюминием представляют интерес из-за их относительно низкой плотности, отличной стойкости к окислению и коррозии, а также сопротивлению ползучести при высоких температурах. Одним из способов получения таких сплавов является алюминотермическое восстановление титана из его оксидов [2]. Изучение фазовых превращений, протекающих на низкотемпературных стадиях восстановления титана из его оксида TiO_2 , важно для понимания механизма алюминотермической выплавки сплавов [3, 4]. Известно, что TiO_2 имеет три полиморфных мо-

дификации: рутил (стабильная), анатаз и брукит (метастабильные), а также несколько модификаций при высоком давлении [5, 6]. Фазовый переход анатаза в рутил наблюдается в температурном диапазоне 600–1200°C [6] или при 828°C [7]. Число атомов в тетрагональной элементарной ячейке при переходе от анатаза к рутилу уменьшается вдвое. Между тем, сведения о механизме и температурах начала взаимодействия TiO_2 различных модификаций с алюминием немногочисленны и противоречивы [8–10]. Так, согласно имеющимся в литературе данным, взаимодействие TiO_2 (анатаз) с алюминием протекает через стадии образования Ti_2O_3 , TiO , а первичным продуктом восстановления является фаза Ti_3Al , которая при взаимодействии с алюминием образует интерме-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) исходных образцов анатаза и рутила

Образец	TiO ₂	Fe _{общ}	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Рутил	93.0–95.0	0.7–1.4	<1.0	<1.0	2.0–2.2
Анализ	98.0	0.01	—	—	—

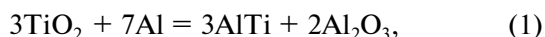
таллид TiAl [11]. Методом термического анализа при нагревании до 1300°C смеси анатаза с алюминием (3TiO₂ + 4Al) выявлен один экзотермический эффект при 975°C [12]. Кроме того, при этой температуре, по результатам рентгенофазового анализа, зафиксировано полное превращение TiO₂ в Al₃Ti. В продуктах нагревания механоактивированной в течение 0.5 и 20 ч смеси 3TiO₂ + 4Al [13] обнаружены соответственно TiAl–TiAl₃ или только TiAl. Температуры экзотермических эффектов составили от 1000 до 1025°C. Применительно к рутиловому концентрату авторы [14] предложили использовать механоактивацию для уменьшения количества бустерной добавки (KClO₄) в алюминотермическом процессе. Композиты TiO₂ + Al изучены в работах [15, 16], а кинетические закономерности процесса алюминотермического восстановления TiO₂ – в работе [11].

Целью настоящей работы явилось определение последовательности фазовых превращений и влияния полиморфных модификаций TiO₂ (анатаза и рутила) на начальные (низкотемпературные) стадии алюминотермического восстановления титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы оксида титана различных модификаций: анатаз в виде реактива с маркировкой “специальный”, природный минерал рутил Малышевского (Самотканского) месторождения (Украина). Химический состав образцов представлен в табл. 1. Наряду с этим был исследован образец синтезированного рутила, полученный путем нагрева анатаза со скоростью 20°C/мин до 1250°C в токе аргона. В качестве реагента-восстановителя использовали алюминий марки ПА-4. Размер частиц исследуемых образцов и алюминия был менее 0.063 мм.

Компоненты смесей взвешивали на аналитических весах, тщательно перемешивали и спрессовывали под давлением около 100 МПа. В опытах использовали стехиометрические соотношения компонентов, согласно уравнениям реакций:



Взаимодействие реагентов изучали на термоанализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter при нагреве до 1270 и 1450°C и охлаждении до 600°C со

скоростью 20°C/мин в потоке (30 мл/мин) аргона квалификации “ос.ч.”. Температуры фазовых превращений определены с точностью менее ±3°C, а их теплоты – ±10%. В опытах при непрерывном нагревании образцов молярные соотношения компонентов TiO₂/Al составили 0.43 и 0.23.

Изотермическую выдержку смесей реагентов осуществляли при 1400°C в течение 60 мин в атмосфере гелия в печи СШВЛ-0.6/16М2. Нагрев печи до заданной температуры выполняли со средней скоростью около 20°C/мин.

Фазовый состав исходных материалов и продуктов взаимодействия анализировали на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α-излучение). Идентификацию и количественную оценку фазового состава продуктов взаимодействия выполняли с использованием базы данных PDF2 (ICDD, USA, release 2018) [17]. Размер кристаллитов в оксидах оценивали по уширению основных дифракционных максимумов по формуле [18] Селякова–Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1)\cos\theta}, \quad (3)$$

где D – средний размер кристаллита (нм), k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита ($k = 0.9$), λ – длина волны CuK_α-излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), β_0 – физическая ширина дифракционного пика, β_1 – инструментальное уширение дифракционного пика, θ – угол рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа исходных образцов анатаза (97% анатаз, 3% рутил) и рутила (98% рутил, 2% анатаз), обладающих тетрагональной кристаллической решеткой, но относящихся к различным пространственным группам, представлены на рис. 1. Расчетные значения параметров элементарных ячеек (ЭЯ) анатаза и рутила, использованных в работе, близки к значениям, приведенным в базе данных PDF2 (табл. 2).

Термический анализ (рис. 2), проведенный при нагреве до 1250°C (20°C/мин, аргон), позволил выявить фазовый переход исследуемого анатаза в рутил, проявившийся на кривой ДСК в виде растянутого экзотермического эффекта с началом/максимумом при 622/839°C. Аналогичный эффект фазового перехода анатаза, полученного методом термогидролиза, выявлен авторами [19] в области температур 797–950°C. Фазовое превращение кинетически стабилизированного ана-

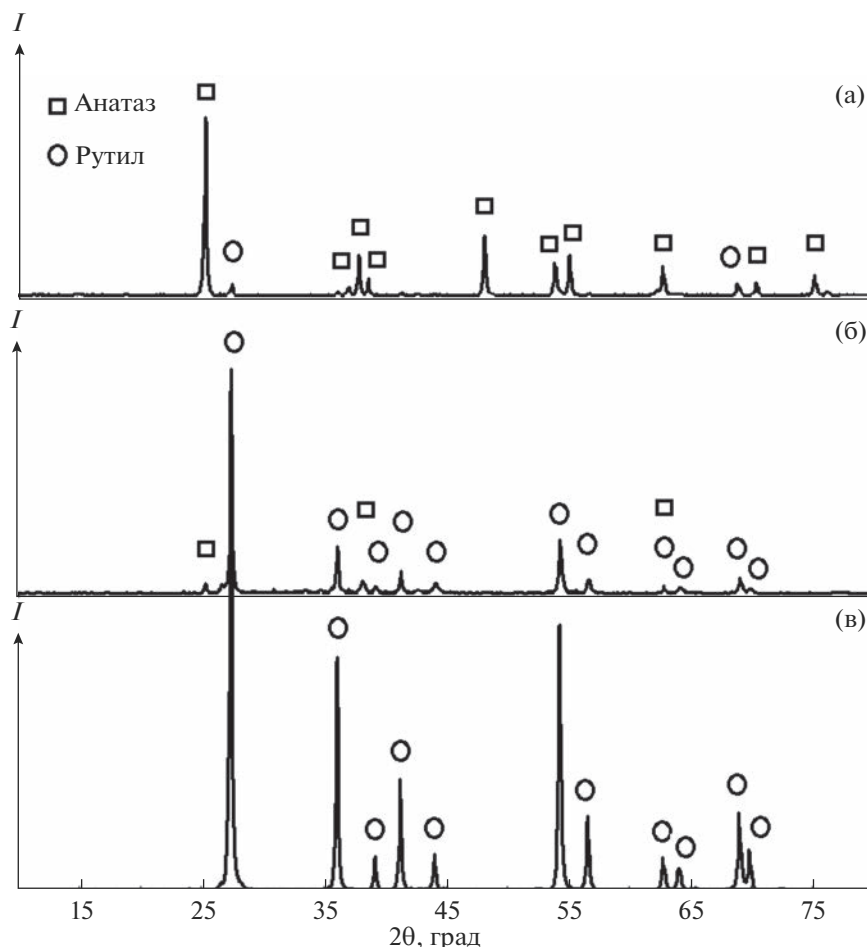


Рис. 1. Дифрактограммы образцов анатаза (а), рутила (б) и рутила, полученного после нагрева анатаза до 1250°C (в).

таза в термодинамически устойчивый рутил не имеет четко выраженной температуры. Согласно данным [5–7, 20–22], температура и продолжительность фазового перехода зависят от ряда факторов (размер и форма частиц, площадь поверхности, наличие примесных элементов и др.), а также от условий синтеза (газовая среда, скорость нагрева). Дифрактограмма (рис. 1) подвергнутого нагреву образца анатаза подтвердила образование и стабилизацию рутила, параметры ЭЯ которого

близки к параметрам природного образца (табл. 2). Сравнение размеров кристаллитов исходного анатаза и вновь образовавшегося рутила выявило их увеличение с 50 до 100 нм.

При нагреве до 1270°C смеси анатаза и алюминия и при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ на кривой ДСК (рис. 3) образуются два совмещенных экзотермических эффекта с началом при 943°C и максимумами при 970 и 1037°C, что указывает на протекание восстановительного процесса

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек исходных образцов природного рутила, анатаза и синтезированного рутила в сравнении с табличными данными

Образец	Пр. гр.	a , нм	c , нм	c/a	V , нм ³	Источник
Рутил	$P4_2/mnm$	0.4589	0.2957	0.644	0.0623	Настоящая работа
Анализ	$I4_1/amd$	0.3780	0.9499	2.513	0.1357	Настоящая работа
Рутил*	$P4_2/mnm$	0.4588	0.2956	0.644	0.0622	Настоящая работа
Рутил	$P4_2/mnm$ (136)	0.45937	0.29587	0.644	0.06243	01-073-1232
Анализ	$I4_1/amd$ (141)	0.37848	0.95237	2.513	0.13626	01-084-1285

* Получен после нагрева анатаза до 1250°C в потоке аргона.

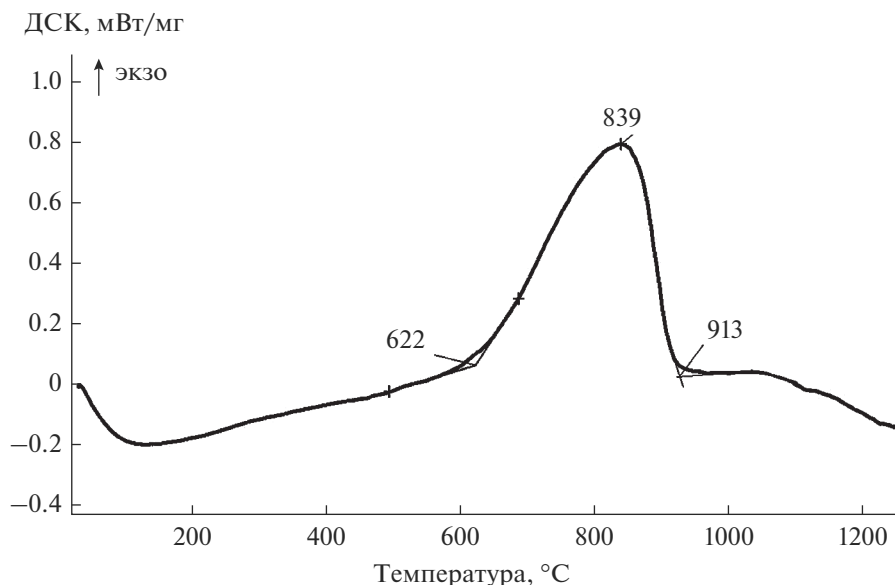


Рис. 2. ДСК-кривая анатаза при нагреве со скоростью 20°C/мин (аргон).

и его многостадийность. Энтальпия суммарного экзотермического эффекта составила -1130 Дж/г. Эндотермический эффект с началом/максимумом при $653/676^\circ\text{C}$ свидетельствует о плавлении алюминия, температура которого несколько снижена в сравнении с чистым металлом за счет наличия примесей. Незначительное возрастание массы (на 0.4%) при температурах выше 670°C вызвано окислением алюминия и титана. Увеличение количества алюминия до 81.25 мол. % ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.23$) в реакционной смеси практически не влияет на вид ДСК-кривой (рис. 3). Начало совмещенного экзотермического эффекта зафиксировано при 948°C , а максимумы — при 973 и 1050°C . Результаты выполненных измерений согласуются с данными [11–13]. Так, исходя из результатов исследований, проведенных методом дифференциального термического анализа, взаимодействие TiO_2 (анатаз) с Al сопровождается образованием экзотермических эффектов для смесей $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ и $\text{TiO} + 2\text{Al}$ при 975°C [12], смеси $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al}$ — в области $1021\text{--}1055^\circ\text{C}$ [11] и для механоактивированной в течение 0.5 и 20 ч смеси $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ — при $1000\text{--}1025^\circ\text{C}$ [13].

Фазовый состав продуктов взаимодействия реагентов при соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 и 0.23, приведен в табл. 3. Согласно данным РФА, непрерывный нагрев смеси 3TiO_2 (анатаз) + 7Al до 1270°C приводит к образованию интерметаллида Al_3Ti , содержание которого в продуктах достигает 47 мас. %, Al_2O_3 и промежуточных оксидов титана переменного состава ($\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, $(\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_2\text{O}_3$). Увеличение количества алюминия в смеси до соотношения TiO_2 (анатаз)/Al = 0.23 способствовало об-

разованию интерметаллидов Al_3Ti , Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3 и небольшого количества титана (около 7%) при значительном снижении содержания оксидов TiO и Ti_2O . Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса без достижения полного восстановления титана в условиях непрерывного нагрева до 1270°C . При изучении алюминотермического восстановления TiO_2 установлено, что процесс сопровождается образованием оксидов Al_2O_3 , Ti_2O_3 и TiO, а первичными продуктами взаимодействия являются либо Al_3Ti [9], либо AlTi [11].

Вид ДСК-кривых, полученных при нагреве до 1450°C смесей природного рутила с алюминием, указывает на слабое взаимодействие реагентов (рис. 4). Экзотермический эффект при $920/997^\circ\text{C}$, выявленный при нагреве смеси TiO_2 (рутил)/Al = 0.43, имеет небольшую (-70 Дж/г) энтальпию. Увеличение количества алюминия в смеси до TiO_2 (рутил)/Al = 0.23 приводит к образованию также небольшого экзотермического эффекта при $922/1001^\circ\text{C}$ с энтальпией, равной -50 Дж/г. Нагрев смеси синтезированного рутила и алюминия (TiO_2 (рутил)/Al = 0.43) до 1450°C (рис. 4) показал отсутствие выраженных экзотермических эффектов, что указывает на слабое взаимодействие реагентов. Это доказывает низкую реакционную способность рутила независимо от происхождения: будь то природный стабилизированный образец либо синтетическое соединение. Эндотермические эффекты, выявленные на ДСК-кривых взаимодействия рутила с алюминием, свидетельствуют о плавлении алюминия (654°C) и небольшого количества вновь образовавшихся фаз (1308 , 1323 , 1371°C). Исходя из диаграммы состояния Ti–Al [23] высоко-

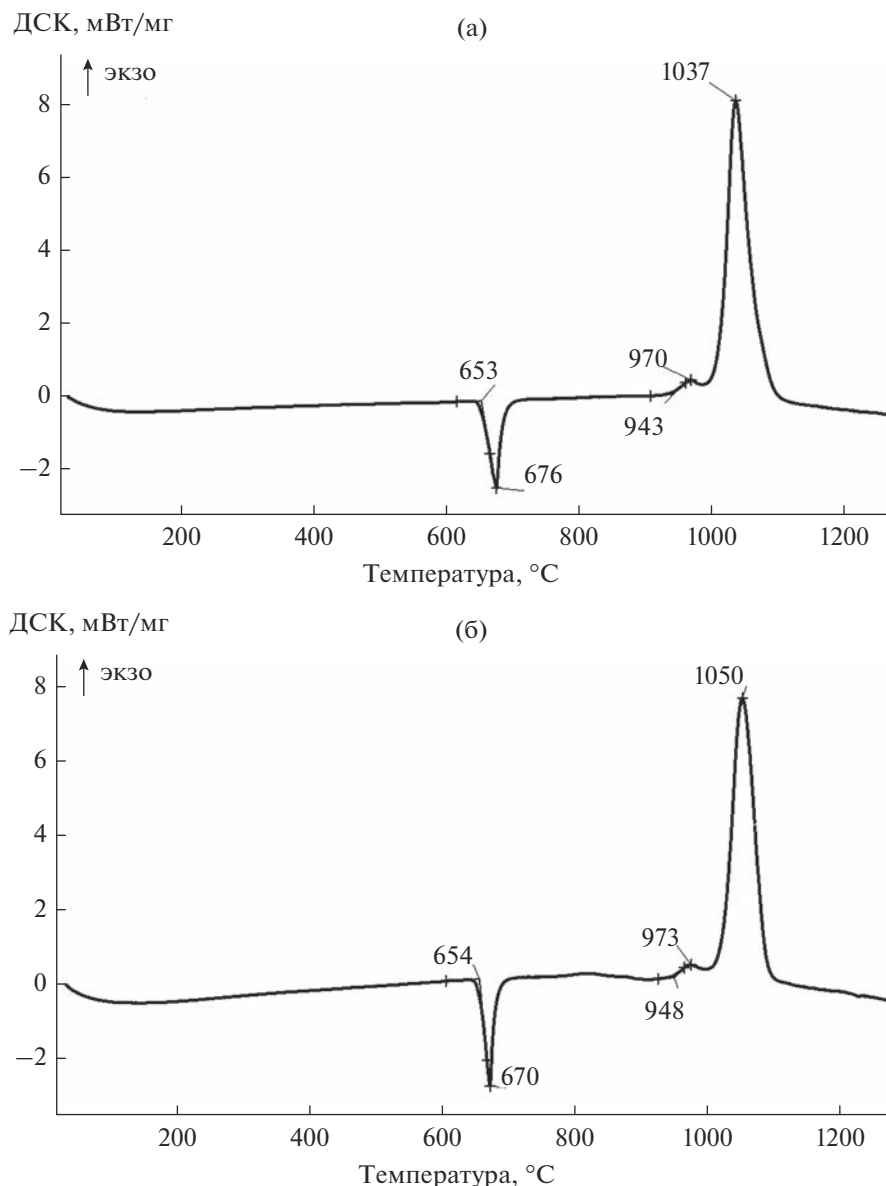


Рис. 3. ДСК-кривые смесей анатаза с алюминием при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ (а) и 0.23 (б) при нагреве со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

температурные эндотермические эффекты могут быть обусловлены плавлением смеси $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$.

Согласно фазовому составу продуктов непрерывного нагрева (1450°C) смеси реагентов с соотношением TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$ (табл. 3), дифракционные линии максимальной интенсивности относятся к оксиду $\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, содержание которого составляет $\sim 30\%$. Наряду с Al_2O_3 в продуктах выявлены оксиды Ti_2O_3 и $\text{TiO}_{0.428}$. Металлические фазы представлены интерметаллидами Al_3Ti и Ti_3Al в количестве 20 мас. %, а также непрореагировавшим алюминием. При соотношении реагентов TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.23$ в продуктах нагрева количество металлических составляющих

Al_3Ti и Ti_3Al уменьшается до 12 и 2 мас. % соответственно, а остаточного алюминия возрастает. Наряду с этим зафиксировано значительное (до 70%) количество промежуточных оксидов титана $\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, Ti_2O_3 , TiO , $\text{TiO}_{0.428}$, Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{1.68}\text{O}_3$, Ti_7O_{13} и TiO_2 , что указывает на незавершенность процесса восстановления. По данным [24], образование субоксидов, например Ti_3O_5 и Ti_6O_{11} , возможно при низких значениях парциального давления кислорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полнота протекания взаимодействия диоксида титана с алюминием в условиях непрерывного нагрева в большей степени определяется

Таблица 3. Соотношение реагентов и фазовый состав продуктов при неизотермическом нагреве смесей анатаза и рутила с алюминием

Образец	Состав смеси, моли		$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав продуктов (мас. %)	
	TiO ₂	Al		металлические фазы	оксидные фазы
Анатаз	3.0	7.0	1270	Al ₃ Ti (46)	Al ₂ O ₃ (23), Ti _{0.78} O _{0.937} (17), (Ti _{0.99} Al _{0.01}) ₂ O ₃ (8), Al _{2.67} O ₄ (6)
Анатаз	1.5	6.5	1270	Al ₃ Ti (25), Al ₂ Ti (19), Al _{1.1} Ti _{0.9} (14), Ti (7), AlTi ₃ (5)	Al ₂ O ₃ (18), TiO (6), Ti ₂ O (2)
Рутил	3.0	7.0	1450	Al ₃ Ti (16), Al (6), AlTi ₃ (4)	Ti _{0.78} O _{0.937} (32), Al ₂ O ₃ (16), Ti ₂ O ₃ (11), TiO _{0.428} (8)
Рутил	1.5	6.5	1450	Al ₃ Ti (13), Al (10), AlTi ₃ (2)	Ti _{0.78} O _{0.937} (18), Al ₂ O ₃ (15), TiO (10), Ti ₂ O ₃ (9), TiO _{0.428} (9), Ti ₉ O ₁₇ (5), Ti _{1.68} O ₃ (4), Ti ₇ O ₁₃ (4), TiO ₂ (2)

Таблица 4. Фазовый состав продуктов взаимодействия смеси TiO₂ с алюминием при изотермическом (1400°C) нагреве в течение 60 мин

Образец	Состав смеси, моли		Фазовый состав продуктов (мас. %)	
	TiO ₂	Al	металлические фазы	оксидные фазы
Анатаз	3.0	7.0	Al ₃ Ti (49), Al (9), Al _{1.1} Ti _{0.9} (4), Al _{0.95} Ti _{1.05} (4)	Al ₂ O ₃ (30), TiO _{1.04} (2), (TiO _{1.06}) _{3.32} (1), TiO ₂ (1)
Анатаз	1.5	6.5	Al ₃ Ti (43), Ti (9), Al (1)	Al ₂ O ₃ (26), TiO (1), (TiO _{0.716}) _{3.76} (3)
Рутил	3.0	7.0	Al (57), Al ₃ Ti (6)	Al ₂ O ₃ (15), Ti ₂ O ₃ (4), TiO _{0.5} (4)
Рутил	1.5	6.5	Al (34), Al ₃ Ti (12)	Al ₂ O ₃ (23), (TiO _{1.156}) _{3.19} (12), Ti ₂ O ₃ (6)

его модификацией. Так, явно прослеживается лучшая способность к восстановлению у анатаза.

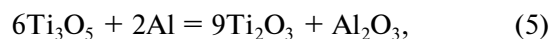
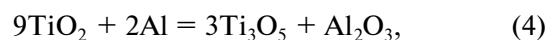
Изучение взаимодействия диоксида титана с алюминием в изотермических условиях при фиксированной температуре (1400°C) и продолжительности 60 мин позволяет более корректно проследить влияние модификаций TiO₂ на фазообразование. Фазовый состав продуктов изотермического нагрева смесей анатаза и рутила с алюминием при 1400 °C представлен на рис. 5, 6 и в табл. 4.

Анализ результатов РФА показал (табл. 4), что в процессе восстановления анатаза образуется интерметаллид Al₃Ti при любых изученных соотношениях реагентов. Наряду с Al₃Ti и остаточным Al присутствуют металлические фазы продуктов взаимодействия анатаза с алюминием: Al_{1.1}Ti_{0.9}, Al_{0.95}Ti_{1.05} при TiO₂/Al = 0.43 и Ti при TiO₂/Al = 0.23. Количество остаточного алюминия в конечных продуктах снижается с повышением доли реагента-восстановителя в исходной смеси. Наличие в продуктах оксидов титана различного состава (TiO, (TiO_{0.716})_{3.76}, TiO_{1.04}, TiO₂) указывает на незавершенность процесса восстановления.

Согласно данным РФА (рис. 6, табл. 4), основной фазой продуктов изотермической выдержки (1400°C) рутила с алюминием является непрореагировавший алюминий, что указывает на слабое взаимодействие исходных реагентов. Количество

выявленного интерметаллида Al₃Ti в опытах с повышением расхода алюминия несколько возрастает, так же как и промежуточных оксидных соединений титана ((TiO_{1.156})_{3.19}, Ti₂O₃). Однако доля Al₃Ti, в сравнении с восстановлением анатаза, существенно ниже, что подтверждает результаты неизотермических опытов о меньшей реакционной способности рутила в процессах алюминотермического восстановления титана.

В целом, взаимодействие TiO₂ и Al начинается после расплавления алюминия и дальнейшего значительного перегрева (на ~300°C для анатаза и ~270°C для рутила), что согласуется с данными работы [25], где изучались процессы самораспространяющегося синтеза композитов Al₂O₃ + алюминиды Ti. Такое течение процесса, возможно, объясняется преодолением диффузионного торможения оксидной пленки, обычно покрывающей порошки алюминия. С началом восстановления процесс развивается с выделением тепла, особенно это ярко выражено при взаимодействии анатаза с алюминием, в результате чего реализуются реакции с формированием Al₂O₃, интерметаллида Al₃Ti, а также промежуточных оксидов и субоксидов титана переменного состава с общей формулой Ti_nO_{2n-1} [25–27]:



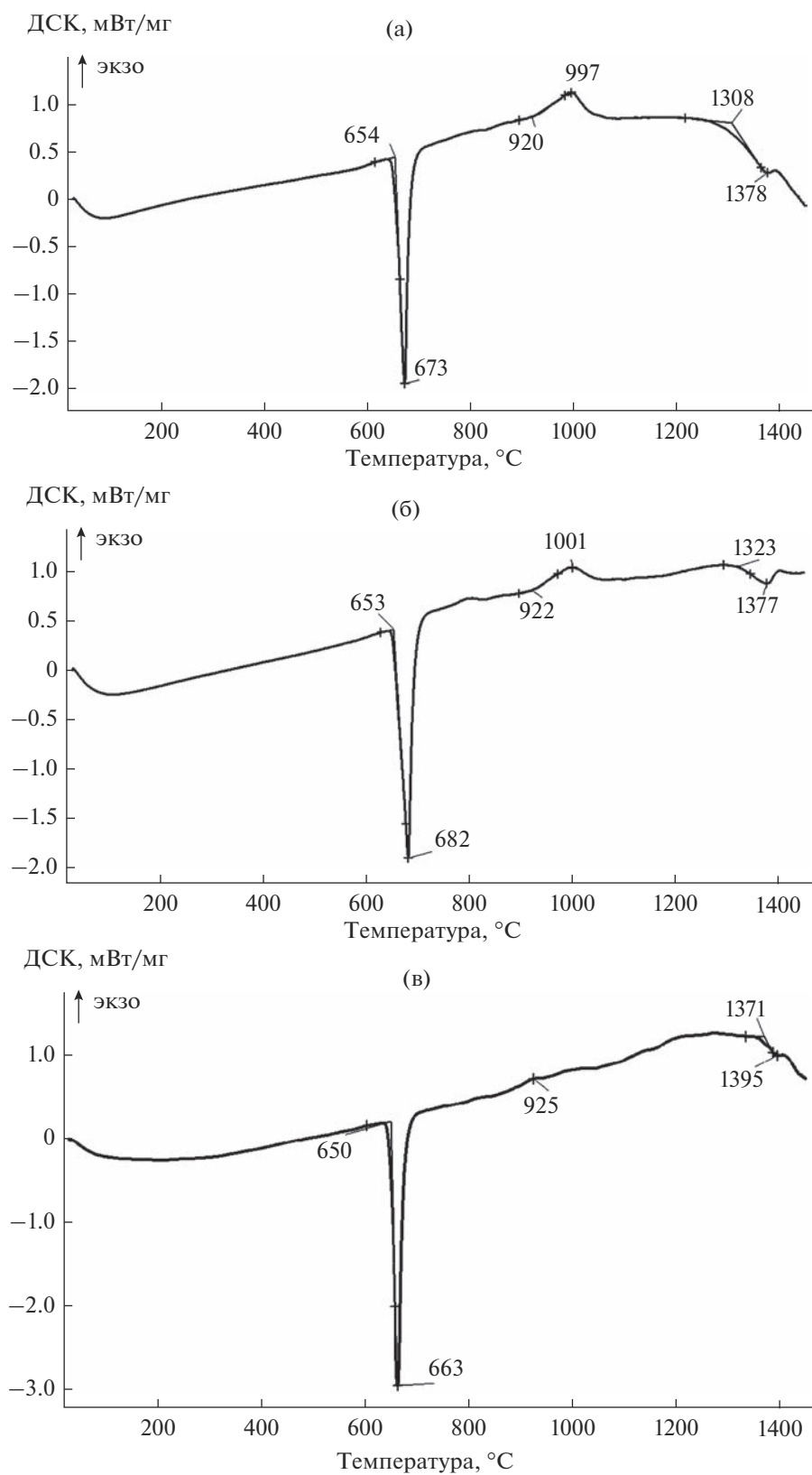


Рис. 4. ДСК-кривые смесей природного (а, б) и синтетического (в) рутила с алюминием при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ (а, в) и 0.23 (б) при нагреве со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (аргон).

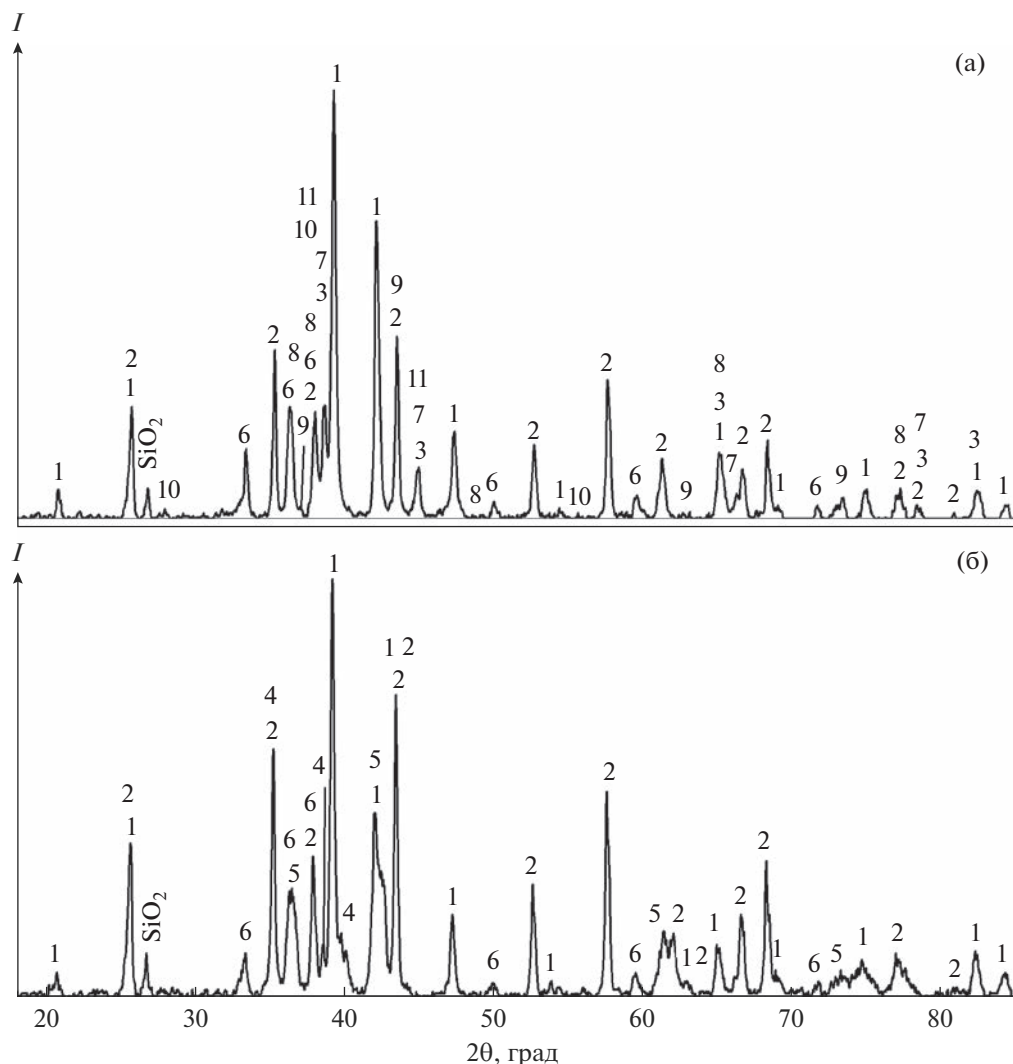
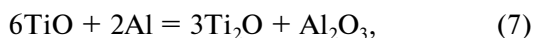
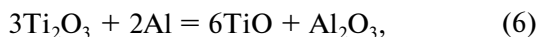
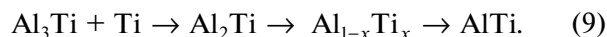


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов алуминотермического восстановления анатаза при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при 1400°C в течение 60 мин: 1 – Al_3Ti , 2 – Al_2O_3 (PDF2 № 00-010-0173), 3 – Al , 4 – Ti , 5 – TiO , 6 – Al_2O_3 (PDF2 № 01-078-5519), 7 – $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, 8 – $\text{TiO}_{1.04}$, 9 – $(\text{TiO}_{1.06})_{3.32}$, 10 – TiO_2 , 11 – $\text{Al}_{0.95}\text{Ti}_{1.05}$, 12 – $(\text{TiO}_{0.716})_{3.76}$.



Механизм взаимодействия TiO_2 с алюминием хорошо согласуется с результатами работы [28], показывающими последовательное снижение степени окисления титана в процессе карботермического восстановления его оксидов. Диффузия восстановившегося титана приводит к образованию в случае $\text{TiO}_2(\text{анатаз})/\text{Al} = 0.43$ промежуточных интерметаллидов (Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3), для гомогенизации которых требуются температуры выше 1400°C . В целом превращения интерметаллидных фаз могут реализовываться по схеме



Помимо этого, взаимодействие оксидов металлов с алюминием, по-видимому, протекает с образованием низших оксидов алюминия: Al_2O и AlO [12]. Согласно данным [29, 30], более низкотемпературный субоксид Al_2O образуется в температурном интервале $1050\text{--}1600^\circ\text{C}$, высокотемпературный AlO – выше 1600°C . Существование твердых субоксидов алюминия до сих пор является дискуссионным [31]. Масс-спектральные исследования [32] подтверждают присутствие AlO и Al_2O в составе пара, образующегося в результате испарения Al_2O_3 или смеси $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$. При охлаждении или быстрой закалке субоксиды диспропорционируют на Al и Al_2O_3 [31]. С учетом локальных перегревов газообразные субоксиды алюминия

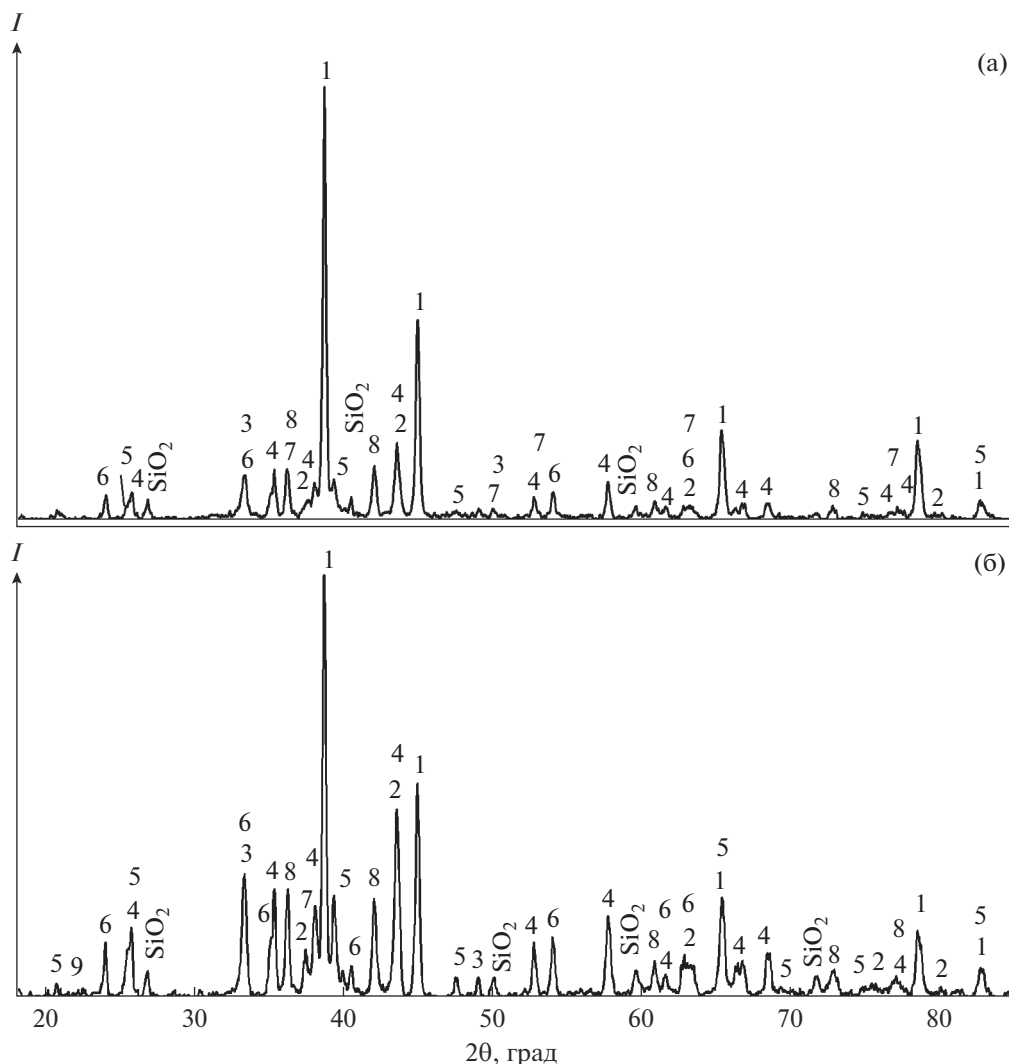
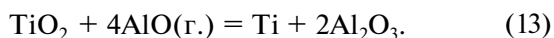
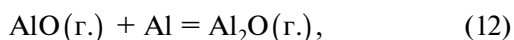
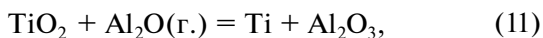


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов алюминотермического восстановления рутила при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при 1400°C в течение 60 мин: 1 – Al, 2 – $(\text{TiO}_{1.156})_{3.19}$, 3 – Al_2O_3 (PDF2 № 01-078-5519), 4 – Al_2O_3 (PDF2 № 00-010-0173), 5 – Al_3Ti , 6 – Ti_2O_3 , 7 – $\text{TiO}_{0.5}$, 8 – $\text{TiN}_{0.62}$.

могут активно участвовать в процессе восстановления, например, согласно уравнениям реакций



Согласно полученным результатам, механизмы фазообразования при восстановлении титана из анатаза и рутила во многом схожи. Однако реакционная способность этих модификаций существенно различается. Объемный рутил термодинамически более стабилен, чем анатаз, при всех температурах и давлениях. Кроме того, рутил является более плотным, чем анатаз, что затрудняет диффузионные процессы, сопровождающие алю-

минотермический процесс. По мере перехода анатаза в рутил наблюдается значительный рост зерен [6]. Зерна рутила укрупняются за счет соседнего анатаза при коалесценции до тех пор, пока крупные кристаллиты рутила не начнут соприкасаться друг с другом. Так, используемый в работе анатаз имел кристаллиты вдвое меньшие по размеру, чем образовавшийся в результате его нагрева рутил. Это увеличение размера кристаллитов вызывает уменьшение площади поверхности и последующее снижение реакционной активности рутила. Авторы [22] подтвердили значительное снижение удельной поверхности при переходе анатаза в рутил. Тот факт, что восстановление анатаза начинается при температуре выше его фазового перехода в рутил, не влияет на его активность. По-видимому, это объясняется тем, что присутствие расплавленного алюминия ингибирует фазовое

превращение анатаза в рутил до температур выше начала процесса восстановления. Данные работы [6] подтверждают возможность этого явления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение взаимодействия анатаза и рутила с алюминием при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.23 и 0.43, в условиях изотермического и непрерывного нагревов показало, что процесс восстановления в низкотемпературной (до 1270–1450°C) области протекает через ряд промежуточных стадий, включающих последовательное снижение степени окисления титана (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O и др.), а также образование интерметаллидов преимущественного состава Al_3Ti и нестехиометрических Ti_xAl_y . Увеличение количества восстановителя в смеси повышает степень восстановления титана, что проявляется в снижении количества промежуточных оксидов титана в конечных продуктах восстановления.

Показано, что при алюминотермическом восстановлении титана анатаз в сравнении с рутилом проявляет существенно лучшую реакционную способность. Сравнение реакционной способности природного и синтезированного образцов рутила при алюминотермическом восстановлении подтвердило их низкую химическую активность независимо от происхождения.

Установлено, что при нагреве в потоке аргона фазовый переход анатаза в рутил находится в области температур 622–913°C. Однако наличие расплавленного алюминия в процессе восстановления ингибирует фазовый переход анатаза, не снижая его реакционную способность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaguchi M., Inui H., Ito K. High-Temperature Structural Intermetallics // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 307–322. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00301-8)
2. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюминотермия. М.: Металлург, 1978. 424 с.
3. Мурач Н.Н., Мусиенко В.Т. Алюминотермия титана. М.: ЦИИИцветмет, 1958. 52. с.
4. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургия, 1963. 174 с.
5. Bose P., Pradhan S.K., Suchitra Sen. Rietveld Analysis of Polymorphic Transformations of Ball Milled Anatase TiO_2 // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. P. 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00463-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00463-7)
6. Hanaor D.A.N., Sorrell Ch.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
7. Večera J., Dohnalová Z., Mikulášek P. Anatase-Rutile Transformation at the Synthesis of Rutile Pigments (Ti,Cr,Nb) O_2 and Their Color Properties // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. P. 61–67. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2901-6>
8. Подергин В.А. Алюминий–титан диоксид, Al-TiO_2 // Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. С. 87–91.
9. Kobayakov V.P., Barinova T.V. Combustion of $\text{TiO}_2\text{-Al}$ Thermit Mixtures Containing C and Cs in Air: Phase Composition of Products // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2011. V. 20. № 3. P. 161–165. <https://doi.org/10.3103/S1061386211030046>
10. Красиков С.А., Надольский А.Л., Пономаренко А.А., Ситникова О.А., Жидовинова С.В. Металлотермическое получение сплавов титан-алюминий в контролируемых температурных условиях // *Цв. металлы.* 2012. № 6. С. 68–71.
11. Fan Run-hua, Liu Bing, Bi Jian-qiang, Yin Yan-sheng. Kinetic Evaluation of Combustion Synthesis $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} \rightarrow 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ Using Non-Isothermal DSC Method // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 91. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.004>
12. Самсонов Г.В., Синельникова В.С. Алюминотермическое восстановление оксидов титана // Металлотермические процессы в химии и металлургии. Материалы конф. Новосибирск: Наука, 1971. С. 32–38.
13. Kamali A.R., Fahim J. Mechanically Activated Aluminothermic Reduction of Titanium Dioxide // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2009. V. 18. № 1. P. 7–10. <https://doi.org/10.3103/S1061386209010026>
14. Hassan-Pour S., Vonderstein C., Achimovičova M., Vogt V., Gock E., Friedrich B. Aluminothermic Production of Titanium Alloys (Part 2): Impact of Activated Rutile on Process Sustainability // *Metall. Mater. Eng.* 2015. V. 21. № 2. P. 101–114. <https://doi.org/10.30544/100>
15. Claussen N., Garcia D.E., Janssen R. Reaction Sintering of Alumina-Aluminide Alloys (3A) // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. P. 2884–2888. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0364>
16. Maity P.C., Chakraborty P.N., Panigrahi S.C. Processing and Properties of $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ (TiO_2) in situ Particle Composite // *J. Mater. Process. Technol.* 1995. V. 53. P. 857–870. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)01757-R](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)01757-R)
17. Powder Diffraction File PDF2+ ICDD. 2018.
18. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
19. Пойлов В.З., Лобанов С.А., Казанцев А.Л., Смирнов С.А., Исламов К.Ф. Получение ультрадисперсного диоксида титана методом термогидролиза // *Вестн. Пермского гос. техн. ун-та. Хим. технология и биотехнология.* 2010. № 11. С. 5–14.

20. *Reidy D.J., Holmes J.D., Morris M.A.* The Critical Size Mechanism for the Anatase to Rutile Transformation in TiO_2 and Doped- TiO_2 // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 1527–1534.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.246>
21. *Локишин Э.П., Седнева Т.А.* Особенности перехода анатаза в рутил // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. № 9. С. 1409–1414.
22. *Дорошева И.Б., Валеева А.А., Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н.* Синтез и физико-химические свойства наноструктурированного TiO_2 с повышенной фотокаталитической активностью // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 5. С. 528–535.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2105002X>
23. *Schuster J.C., Palm M.* Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. V. 27. P. 255–277.
<https://doi.org/10.1361/154770306X109809>
24. *Barrios de Arenas I.* Reactive Sintering of Aluminum Titanate // *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques* / Ed. Lakshmanan A. London: InTech. 2012. P. 501–526.
25. *Horvitz D., Gotman I., Gutmanas E.Y., Claussen N.* In situ Processing of Dense Al_2O_3 –Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 947–954.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00396-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00396-X)
26. *Lee Jong Hyeon, Nersisyan Hayk, Lim Kyu-Seok, Kim Wan-Bae, Choi Woo-Seok.* Combustion-Aluminothermic Reduction of TiO_2 to Produce Titanium Low Oxygen Suboxides // *Metall. Mater. Trans. B.* 2021. V. 52. P. 4012–4022.
<https://doi.org/10.1007/s11663-021-02316-1>
27. *Okamoto H.* O-Ti (Oxygen-Titanium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2011. V. 32. № 5. P. 473–474.
<https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
28. *Любимов В.Д., Алямовский С.И., Швейкин Г.П.* О механизме восстановления окислов титана // *Журн. неорган. химии.* 1981. Т. 26. № 9. С. 2314–2322.
29. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 176 с.
30. *Michael Hoch, Herrick L. Johnston.* Formation Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminum Suboxide: Al_2O and AlO // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 9. P. 2560–2561.
<https://doi.org/10.1021/ja01638a076>
31. *Wefers K., Misra Ch.* Oxides and Hydroxides of Aluminum. Pittsburgh: Alcoa Laboratories, 1987. 100 p.
32. *Червонный А.Д.* Состав газовой фазы над Al_2O_3 при 2300–2600 К, энтальпии атомизации AlO , Al_2O , Al_2O_2 // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 4. С. 609–612.

УДК 546:824-732-541.145

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. М. Л. Беликов¹, *, С. А. Сафарян¹, П. А. Корнейкова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: masim-bek@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе титана и марганца. Изучены особенности формирования полученных материалов, их физико-химические и фотокаталитические свойства. Показано, что модифицирование TiO_2 марганцем приводит к получению нанодисперсных порошков (4.8–2550 нм) со свободной удельной поверхностью от 0.56 до 479 $\text{м}^2/\text{г}$. Синтезированные порошки обладают высокой фотокаталитической активностью (ФКА) при облучении видимым светом, превышающей ФКА немодифицированного TiO_2 схожего генезиса и промышленных, модифицированных марганцем, одновременно содержащих анатаз и рутил, без обособления отдельных фаз марганца.

Ключевые слова: синтез, диоксид титана, марганец, фотокаталитическая активность, видимый свет

DOI: 10.31857/S0002337X23020021, **EDN:** YCJMPL

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана как фотокаталитически активный материал, особое внимание привлек в начале семидесятых годов двадцатого столетия, после публикации Fujishima и Honda [1], в которой была показана возможность фотокаталитического расщепления воды в его присутствии. TiO_2 , обладая высокой фотокаталитической активностью (ФКА), оказался высокоэффективным при деградации многих органических загрязнителей [2–5], в т.ч. различной микробиоты [6–8].

Помимо TiO_2 , в качестве фотокатализаторов (ФК) рассматриваются и находят применение различные полупроводниковые материалы: ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdSe , SrTiO_3 , SiC , CdS , GaP , GaAs и др. [9–21]. Тем не менее, из множества ФК-материалов лишь диоксид титана одновременно обладает рядом необходимых характеристик: высокой ФКА, физической, химической и биологической устойчивостью, доступностью, нетоксичностью [2, 22].

Обладая многими преимуществами, чистый диоксид титана вследствие достаточно высокой энергии запрещенной зоны ($E_g = 3.2$ эВ для анатаза и 3.0 эВ для рутила) проявляет ФК-свойства

лишь при облучении ультрафиолетовым светом, что приводит к дополнительным энергетическим тратам, т.к. доля УФ-света в солнечном спектре составляет всего около 3–7% [23–26]. Применение TiO_2 как ФК при облучении светом с $\lambda > 400$ нм ограничено. Расширения спектра фотовосприимчивости диоксида титана в длинноволновую область можно достичь путем введения различных модифицирующих добавок, уменьшающих его E_g [27]. Так, например, E_g оксида марганца составляет 1.25 эВ против 3.2 эВ у диоксида титана.

Известна повышенная ФКА композитов на основе поликристаллического диоксида титана, модифицированного ионами Mn^{2+} , в разложении анилинового синего при облучении УФ-светом [28]. Показано, что модифицирование ионами Mn^{2+} промотирует превращение анатаза в рутил и приводит к сдвигу края фотопоглощения TiO_2 в видимую область. Присутствие ионов Mn^{2+} (0.06 ат. %) в TiO_2 вызывало повышение его ФКА, которое объяснено эффектом синергизма фаз анатаза и рутила [29].

В работах [30, 31] показано, что при росте содержания оксида марганца в диоксиде титана (от

0 до 5 мас. %) происходит уменьшение его E_g , что должно приводить к смещению его фотовосприимчивости в длинноволновую область.

Модифицирование TiO_2 вольфрамом [32] приводило к повышению его электропроводности на два порядка. Увеличение электропроводности оксидного материала вследствие внедрения модифицирующей добавки может говорить и об увеличении его ФКА. Так, в работе [33] показано, что увеличение степени модифицирования TiO_2 иновалентным металлом приводит к росту удельной проводимости материала, что коррелирует с данными по ФКА.

Было показано [34], что модифицирование марганцем промышленного диоксида титана P-25 (фирмы Degussa) приводит к увеличению его ФКА.

Авторы полагают, что с помощью простого и эффективного метода совместного щелочного гидролиза водорастворимых солей титана и марганца могут быть получены ФК с широким интервалом модифицирования марганцем (от 1 до 30 мас. %).

Цель работы – синтез фотокаталитически активных материалов на основе Mn-модифицированного диоксида титана, изучение их физико-химических и ФК-свойств при облучении видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФК-материалы получали в процессе совместного щелочного гидролиза солей титана (TiCl_4 или $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и MnCl_2 в растворе NH_4OH (120 г/л) по методике [35, 36]. Разогрев раствора в процессе гидролиза не превышал 40°C . Все используемые реактивы были квалификации “х.ч.”.

После отстаивания суспензии отделенный осадок промывали большим количеством дистиллированной воды. Варьируемыми параметрами являлись степень модифицирования диоксида титана марганцем (1–30 мас. %) и температура термообработки (от 80 до 800°C) полученных осадков на воздухе в течение 1 ч. Скорость нагрева/охлаждения – $15^\circ\text{C}/\text{мин}$, и выдержка при заданной температуре – 60 мин.

Продукты синтеза были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ (FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03)), термогравиметрии (ТГ) в атмосфере аргона при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в сосуде Степанова с изолированной Pt–PtRh-термопарой (NETZSCH STA 409 PC/PG), химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-2, CuK_α -излучение).

ФКА (E , %) оценивали фотоколориметрически с помощью спектрофотометра СФ-56 по степени обесцвечивания растворов анилина ($C_{\text{исх}} = 100$ мг/л), ферроина ($C_{\text{исх}} = 100$ мг/л) или метиленового синего (МС) ($C_{\text{исх}} = 50$ мг/л) при облучении видимым светом. Значение освещенности, определенное комбинированным прибором (люксометр + УФ-радиометр) ТКА-ПКМ (06), составило 2300 лк. Эффективность разрушения красителей как меру ФКА (E , %) рассчитывали по уравнению

$$E = [(C_0 - C_k) / C_0] \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л), C_k – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л).

Образцами сравнения служили: TiO_2 аналогичного с модифицированным марганцем TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa – P-25 (Degussa AG, Франкфурт, Германия), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [37]. Маркировка образцов, например 800-Mn-5, содержит данные о температуре термообработки – 800°C , модифицирующем металле – Mn и его содержании в продукте – 5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–4 и на рис. 1–7 суммированы экспериментальные данные об изменении химического и фазового состава (РФА), удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$), средней крупности частиц (d , нм), объема (V , $\text{см}^3/\text{г}$), глубины (h , нм) и диаметра (D , нм) пор в зависимости от условий термообработки (t , $^\circ\text{C}$) и содержания Mn (мас. %) в конечном продукте, а также о степени ФКА (E , %) в реакции деструкции красителя(ей) при облучении видимым светом.

Гидролиз хлорида марганца с образованием осадка в аммиачной воде при одновременно протекающем формировании осадка гидроксида титана протекает достаточно эффективно. Степень извлечения марганца в совместный рентгеноаморфный осадок при степени модифицирования Mn 1–5 мас. % составляет 99.9%, а при 30 мас. % снижается до 96% (рис. 1).

По данным РФА и термического анализа (табл. 1, рис. 2–4), в процессе гидролиза в системе $\text{TiCl}_4\text{--MnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$ формируются рентгеноаморфные продукты, сохраняющие свою аморфность до 400°C . Модифицирование TiO_2 1–30 мас. % Mn обеспечивает получение нанодисперсных порошков с размерами частиц от 2.6 до 7.6 нм со свободной удельной поверхностью от 876 до $303 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Таблица 1. Физико-химические свойства TiO_2 и его Mn-модифицированных образцов

Образец	t , °C	C , мас. %				РФА	S , м ² /г	d , нм
		TiO ₂	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Mn ³⁺		БЭТ	
80-TiO ₂	80	79.8	1.06	2.84	0	ам	270.0	8.54
300-TiO ₂	300	—	—	—	—	ам	258.8	8.9
400-TiO ₂	400	98.5	0.06	0.42	0	ам	155.4	9.90
500-TiO ₂	500	—	—	—	—	а	52.4	29.4
600-TiO ₂	600	99.8	н/о	0.02	0	а	34.2	45.0
700-TiO ₂	700	—	н/о	н/о	0	80% а, 20% р	22.1	72.6
800-TiO ₂	800	—	—	—	—	34% а, 66% р	3.17	450.6
P-25	1200	—	н/о	0	0	р	48.4	29.5
80-Mn-1	80	78.8	—	5.21	0.83	ам	386	6.0
400-Mn-1	400	—	—	—	—	ам	247	9.3
500-Mn-1	500	—	—	—	—	69.3% а, 30.7% р	125	12
600-Mn-1	600	98.7	н/о	н/о	1.02	66% а, 34% р	16	94
800-Mn-1	800	—	—	—	—	р	0.90	1590
80-Mn-5	80	—	—	—	—	ам	430	5.4
400-Mn-5	400	—	—	—	—	ам	272	8.5
500-Mn-5	500	—	—	—	—	р	160	8.9
600-Mn-5	600	93.2	н/о	н/о	5.24	р, следы MnTiO ₃	3.29	430
800-Mn-5	800	—	—	—	—	р, Mn ₂ O ₃	0.56	2550
80-Mn-30	80	—	—	—	—	ам	479	4.8
400-Mn-30	400	—	—	—	—	ам	276	8.4
500-Mn-30	500	—	—	—	—	ам	202	11.4
550-Mn-30	550	—	—	—	—	р	120	11.9
600-Mn-30	600	615	н/о	н/о	29.83	р, Mn ₂ O ₃	40	36
800-Mn-30	800	—	—	—	—	р, Mn ₂ O ₃	5.37	266

Примечание. ам — рентгеноаморфная фаза, а — анатаз, р — рутил; н/о — не обнаружено.

Фазообразование. Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к сокращению удельной поверхности порошков (рис. 5), особенно ускоренному процессами кристаллизации анатаза и затем рутила, оксида марганца и метатитаната марганца, а также агрегацией и агломерацией кристаллитов.

Термический анализ воздушно-сухих ($\sim 20^\circ\text{C}$) продуктов гидролиза (рис. 3, табл. 2) демонстрирует сходие с чистым оксигидроксидом титана кривые ДСК с одним эндотермическим и одним значимым экзотермическим эффектами. Дегидратация продуктов гидролиза, сопровождаемая самой большой потерей массы, во всех случаях отмечена эндотермическими эффектами с минимумами в небольшом диапазоне температур 134.9–139.9°C.

По данным химического анализа порошков после термообработки при 80°C их основу составляет оксигидроксид титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$, теряющий от 19 до 22% воды и захваченных с маточным раствором летучих компонентов (NH_4OH , HCl) по мере дальнейшего повышения температуры термообработки вплоть до образования и кристаллизации TiO_2 анатазной и/или рутильной модификаций. С увеличением степени модифицирования от 1 до 5 и 30 мас. % Mn температура первого фазового перехода, отмеченная соответственно максимумами экзотермических эффектов, повышается от 459.7 до 508.1 и 559.1°C (рис. 3, табл. 2).

При этом единственный и значимый экзоэффект, по данным РФА (рис. 2, табл. 1), соответствует образцу Mn-1 образованию смеси анатаза и рутила, а при модифицировании ≥ 5 мас. % Mn —

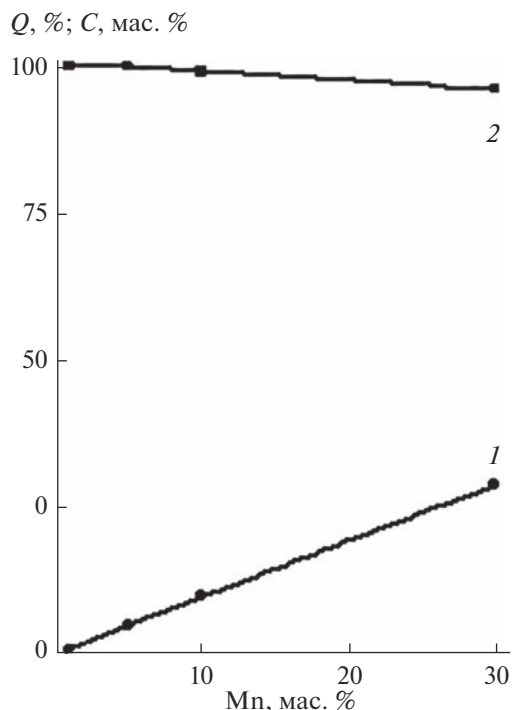
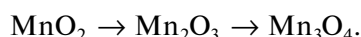


Рис. 1. Зависимости содержания Mn (C) (1) в образцах и его извлечения в осадок (Q) (2) при аммиачном гидролизе.

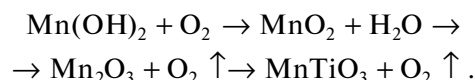
образованию рутила и оксида марганца Mn_2O_3 . В этой области фазообразования на кривых ТГ можно различить небольшую область увеличения мас-

сы образцов, указывающую на окислительные процессы, а затем ее уменьшение, что можно связать с окислением марганца и последующей потерей кислорода его оксидами [38–40]. На кривых ДСК для образцов Mn-5 и Mn-30 (рис. 3, табл. 2) можно различить вторые относительно небольшие эндотермические эффекты с минимумами при 923.0 и 932.7°C. Для чистого диоксида марганца наблюдаемые эндотермические эффекты при 575 и 900°C [41] связаны с потерей именно кислорода и окислением самого марганца от Mn^{2+} до Mn^{3+} и Mn^{4+} в результате цепочки превращений



Для изучаемых композитов эндотермические эффекты могут указывать на потерю кислорода при образовании метатитаната марганца $MnTiO_3$, что подтверждается данными РФА (рис. 2, табл. 2), а также заметной потерей массы образцов в этой области температур на кривой ТГ.

Последовательность превращений фазовых состояний марганца в составе композита может выглядеть следующим образом [30]:



Следует отметить, что в высокомодифицированном образце Mn-30 первоначально формируется более сжатая кристаллическая решетка рутила (3.22 Å) с параметрами $a = 4.548$, $c = 2.946$ Å про-

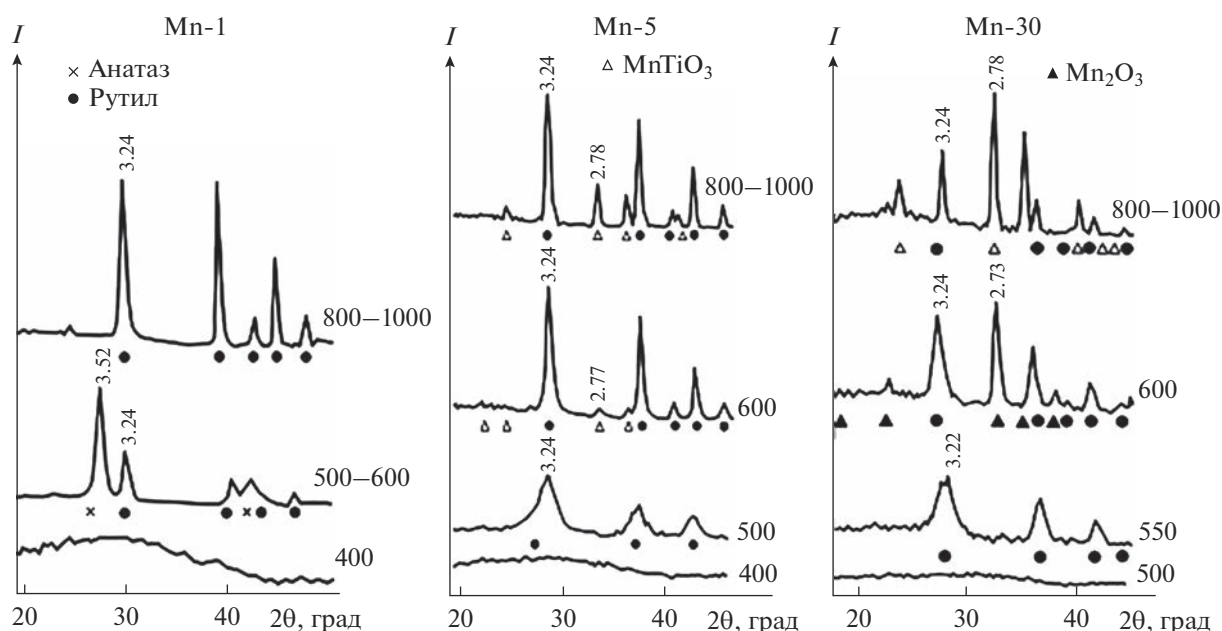


Рис. 2. Дифрактограммы Mn-модифицированного диоксида титана в зависимости от температуры обработки (цифры у кривых, °C) и содержания Mn (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более $\pm 0.5\%$).

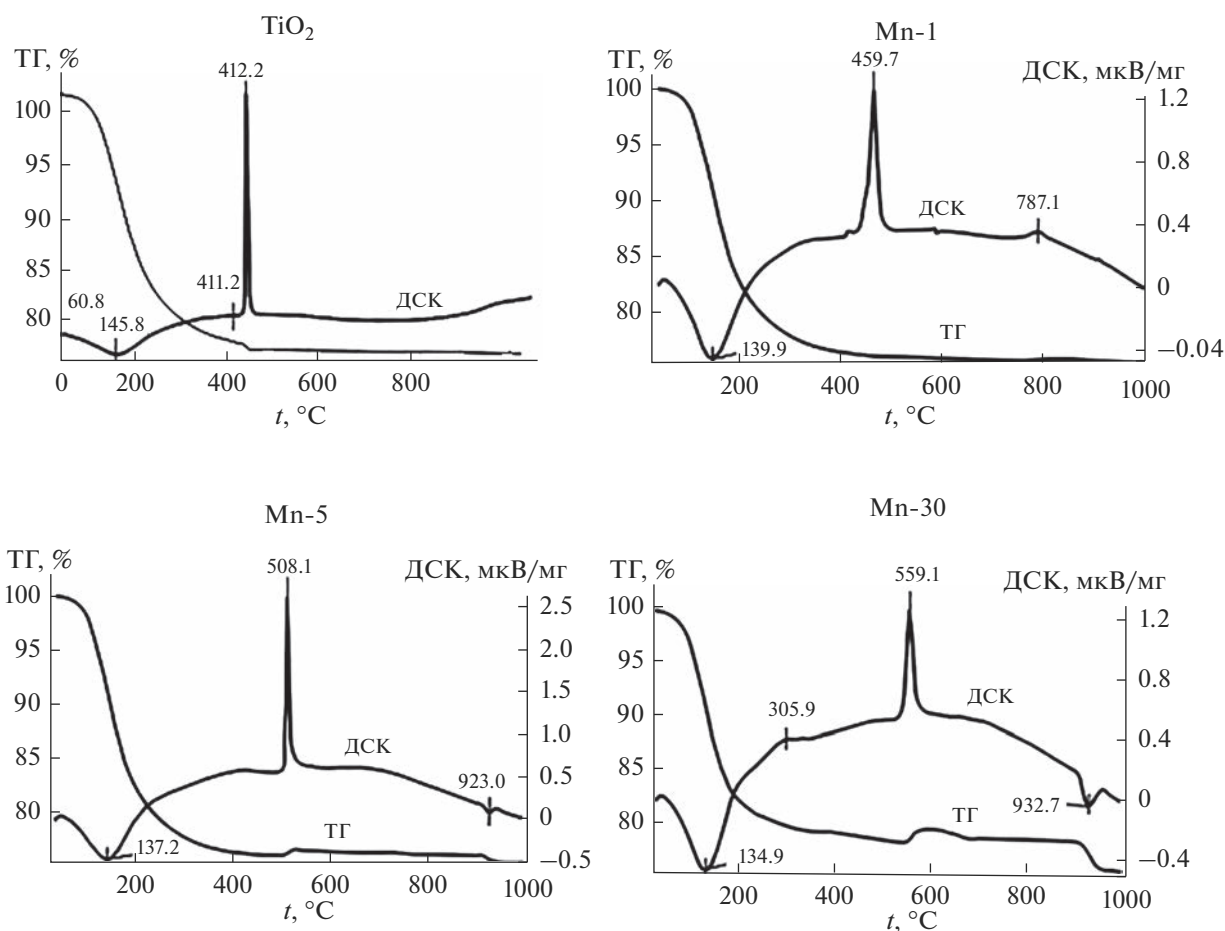


Рис. 3. Результаты термического анализа TiO_2 и Mn-модифицированных образцов TiO_2 в зависимости от содержания марганца (предел допускаемой относительной погрешности измерения температуры в интервале от 30 до 770 К $\pm 1.5\%$, предел допускаемой относительной погрешности измерения массы $\pm 1\%$).

тив $a = 4.559$, $c = 2.959$ Å у рутила (3.24 Å), до которой она и восстанавливается после обособления фаз марганца: Mn_2O_3 и MnTiO_3 .

Полученные данные подтверждают промотирующее действие катионов марганца [29] на трансформацию анатаза в рутил (табл. 2). Так, в образцах Mn-1 рутил наряду с анатазом обнаруживается при термообработке рентгеноаморфной массы уже при 500°C, в то время как в чистом продукте гидролиза TiCl_4 аналогичного генезиса фаза рутила обнаруживается только при температурах выше 700°C. Полное превращение анатаза в рутил происходит при температуре 800°C. В продуктах, содержащих ≥ 5 мас. % Mn, рутил формируется из рентгеноаморфной массы, минуя метастабильное состояние анатаза. Одновременно начинают выкристаллизовываться и фазы оксидов марганца (Mn_2O_3 при 600°C, MnTiO_3 при 800°C).

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Mn является формирование не-

скольких полифазных зон в зависимости от модифицирования и температуры термообработки (рис. 4) с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса $\rightarrow$ анатаз $\rightarrow$ рутил + $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$ рутил + MnTiO_3 . В высокомодифицированных продуктах замечены следующие фазовые переходы: рентгеноаморфная масса $\rightarrow$ рутил + следы $\text{MnTiO}_3 \rightarrow$ рутил + $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$ рутил + MnTiO_3 .

Текстура. Удельная поверхность Mn-модифицированных продуктов, как и чистого диоксида титана, с увеличением температуры термообработки закономерно снижается (рис. 5, табл. 1). Развитой поверхностью 202–479 м²/г и наноразмерным 11.4–4.8 нм характером частиц обладают рентгеноаморфные порошки. С началом образования фаз анатаза и рутила при температурах 500–550°C поверхность порошков сокращается до 120–160 м²/г при размерах кристаллитов 8.9–11.9 нм. По окончании формирования рутила и с обособлением Mn-содержащих фаз Mn_2O_3 или

Таблица 2. Термические эффекты и данные РФА в системе Ti–O–Mn

Образец	$t_{\min}$, °C	$t_{\max}$, °C	ΔM , % по ТГ при $t_{\max}$	d , Å при $t_{\max}$	Фазовый состав
	ДСК			РФА	
TiO ₂	145.8	412.2	–23.3	3.52, 2.36	Анализ
		700	–	3.24, 2.49	Рутил
		–	–	–	$a = 4.559$, $c = 2.959$
MnO ₂ [22, 23]	575 900	–	–14.1	–	Mn ₂ O ₃
		–	–4.2	–	Mn ₃ O ₄
Mn-1	139.9	469.7	–23.8	3.52, 2.36	Анализ
		–	–	3.24, 2.49	Рутил
		787.1	–	3.24, 2.49	Рутил
		–	–	–	$a = 4.559$, $c = 2.959$
Mn-5	137.2	508.1	–23.63	3.24, 2.49	Рутил
		–	–	–	$a = 4.59$, $c = 2.959$
		550.0	+0.50	3.24, 2.49	Рутил
		600		3.76, 2.76, 2.56	MnTiO ₃ следы
		800		3.24, 2.49	Рутил
		–		3.85, 2.73, 2.49	Mn ₂ O ₃
		923	–0.69	3.24, 2.49	Рутил
Mn-30	134.9	–	–19.96	3.22, 2.47	Рутил
		–	–	–	$a = 4.548$, $c = 2.946$
		600	+1.18	–	–
		–	–	3.85, 2.73, 2.49	Рутил
		–	–	–	$a = 4.59$, $c = 2.959$
		932.7	–2.91	–	–
		–	–	3.76, 2.78, 2.56	Mn ₂ O ₃ Рутил MnTiO ₃

MnTiO₃ при температурах 600–800°C удельная поверхность сокращается до 0.56–40 м²/г.

Из рис. 5 видно, что все образцы композитов TiO₂/Mn обладают более развитой поверхностью, чем чистый TiO₂ подобного генезиса.

Изотермы сорбции как рентгеноаморфных, так и кристаллических образцов, полученных в температурном интервале термообработки 20–500°C, представляют собой абсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с хорошо выраженными гистерезисными петлями (рис. 6),

что указывает по классификации ИЮПАК [41] на мезопористый характер полученных продуктов.

Температурные зависимости объема (V), глубины (h) и диаметра (D) пор имеют довольно экстремальный характер (табл. 3). Максимальные значения h наблюдаются в области 600°C, а D – при 800°C. Глубина и диаметр пор у образцов с термической обработкой до 500°C имеют сопоставимые размеры. С повышением температуры более 600°C происходит опережающее увеличение диаметра пор относительно их глубины, что указывает на сглаживание поверхности.

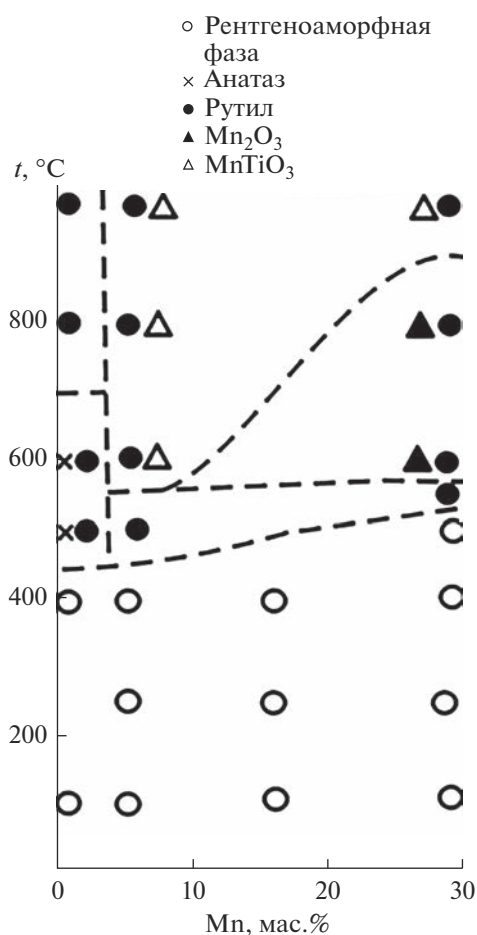


Рис. 4. Фазовый состав Mn-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при температурах до 1000°C (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более $\pm 0.5\%$).

Зависимость изменения V микропор от температуры аналогична изменению удельной поверхности, что, вероятно, является следствием интенсивного удаления воды из оксигидроксидных продуктов гидролиза. В рентгеноаморфных продуктах (до 500°C) V составляет 0.25–0.93 см³/г, при этом он возрастает с увеличением содержания марганца и дисперсности порошка. С дальнейшим повышением температуры V резко сокращается, что связано с процессами кристаллизации, агрегации и, наконец, агломерации при температурах выше 800°C. Так, у образца 500-Mn-1 объем микропор составляет 0.2690 см³/г, а у 800-Mn-1 – всего 0.0015 см³/г. В то же время можно заметить, что повышение содержания Mn стабилизирует размеры микропор при повышенных температурах.

Таким образом, в системе Ti–O–Mn мезопористой структурой обладают как рентгеноаморф-

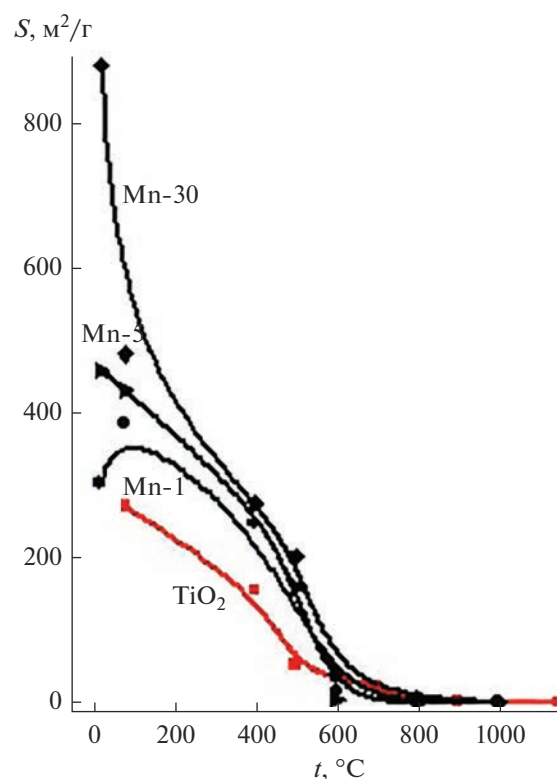


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности TiO₂ и его Mn-модифицированных образцов от содержания марганца и от температуры термообработки (предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной площади поверхности $\pm 5\%$).

ные, так и кристаллические полифазные композиты с удельной поверхностью от 49 до 876 м²/г. Мезопористые материалы рассматриваются как многообещающие катализаторы для превращений объемных органических молекул, так как наличие мезоразмерных пор поможет преодолеть ограничения по диффузии, характерные для микроразмерных пор.

ФКА изучена для образцов, термообработанных при 400–800°C, когда в большинстве случаев кристаллические фазы уже сформированы, S остается относительно высокой.

Введенный в диоксид титана марганец определяет его спектральную сенсibilизацию в видимую область света. Так, установлено, что все полученные материалы показывают более высокую ФКА, чем промышленный ФК (Р-25).

Представленные в табл. 4 и на рис. 7 изменения ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки и объекта

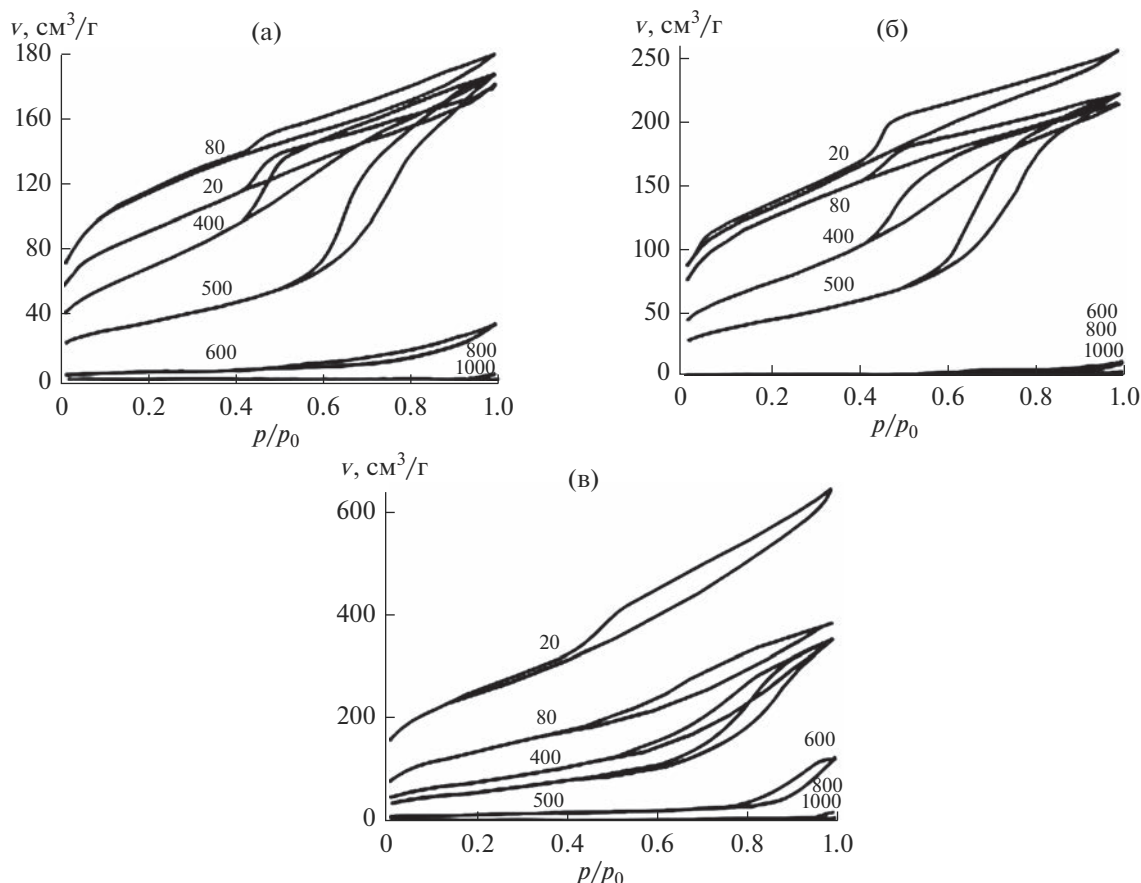


Рис. 6. Изотермы сорбции для Mn-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих 1 (а), 5 (б), 30 мас. % Mn (в), прокаленных при различных температурах (цифры на кривых, °С) (предел допускаемой относительной погрешности $\pm 5\%$).

деградации. Например, не всегда высокие значения ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, термообработанных при температуре 500 по сравнению с 600 и даже 800°С, что особенно наглядно проявляется на примере деградации анилина (рис. 7).

ФКА синтезированных продуктов сильно различается в зависимости от природы объектов разрушения. Так, степень деградации ферроина и МС при температуре термообработки $>500^\circ\text{C}$ не превышает 3.6%, тогда как в аналогичных условиях анилин разрушается практически полностью до 61%.

При этом отмечены следующие закономерности.

При температуре термообработки 400 °С ФКА в процессе деградации ферроина и МС (табл. 4, рис. 7) имеет довольно высокие значения, которые резко снижаются при увеличении температуры термообработки, исключением является образец, содержащий 30 мас. % Mn, ФКА которого сохраняется при 500–600°С. Напротив, при ФК-деструкции

анилина все образцы проявляют низкую ФКА при температуре термообработки 400°С, увеличивающуюся с повышением температуры, с максимальными значениями при 800°С.

ФКА исследованных материалов носит селективный характер по отношению к различным красителям, что согласуется с данными [42–44]. Это с большой долей вероятности связано с различными значениями редокс-потенциалов разлагаемых объектов [45–47]. Заряд применяемых в качестве ФК материалов также различен. Влияние этих параметров на селективность и эффективность ФКА нуждается в дополнительных исследованиях.

Стоит также отметить, что синтезированные ФК-материалы на основе диоксида титана, модифицированного марганцем, согласно работе [32], могут быть перспективны в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов, обладающих высокой обратимой и удельной емкостью.

Таблица 3. Зависимость текстурных характеристик композитов на основе TiO_2 и Mn от содержания марганца и температуры термообработки

Образец	Фазовый состав (РФА)	S , м ² /г	V , см ³ /г	h , нм	D , нм
20-Mn-1	ам	303	0.2577	3.40	3.79
80-Mn-1	ам	395	0.2875	2.91	3.75
400-Mn-1	ам	250	0.272	4.41	4.14
500-Mn-1	69% а, 31% р	125	0.269	8.59	7.22
600-Mn-1	66% а, 34% р	16	0.041	10.44	11.44
800-Mn-1	р	0.9	0.0015	6.55	27.16
20-Mn-5	ам	458	0.3777	3.30	3.65
80-Mn-5	ам	430	0.3294	3.06	3.51
400-Mn-5	ам	272	0.317	4.67	4.27
500-Mn-5	р	160	0.3256	8.15	6.87
600-Mn-5	р, MnTiO_3 следы	3.29	0.0078	9.47	16.55
800-Mn-5	р, Mn_2O_3	0.56	0.00082	5.84	28.38
20-Mn-30	ам	876	0.9302	4.25	4.82
80-Mn-30	ам	479	0.5668	4.73	5.03
400-Mn-30	ам	276	0.507	7.35	6.61
500-Mn-30	ам	202	0.5179	10.28	8.84
600-Mn-30	р, Mn_2O_3	40	0.151	15.26	16.93
800-Mn-30	р, Mn_2O_3	5.37	0.0787	5.86	18.13

Таблица 4. ФКА (E) композитов на основе TiO_2 и Mn

Образец	Фазовый состав	S , м ² /г	E , % при $\lambda > 400$ нм по		
			ферроину	МС	анилину
P25	85% а, 15% р	48.4	0	1.2	1.2
400-Mn-1	ам	246.9	25.9	58.6	8.3
500-Mn-1	69.3% а, 30.7% р	—	3.5	3.2	—
600-Mn-1	66% а, 34% р	16.0	2.5	3.6	34.1
800-Mn-1	р	0.90	6.9	0.8	45.9
400-Mn-5	ам	271.9	18.5	62.2	19.8
500-Mn-5	р	—	3.8	2.6	—
600-Mn-5	р, MnTiO_3 следы	3.29	1.5	1.0	30.4
800-Mn-5	р, Mn_2O_3	0.56	7.1	0.4	61.23
400-Mn-30	ам	276	16.5	41.6	10.1
500-Mn-30	ам	—	14.8	49.6	—
550-Mn-30	р	—	10.3	—	—
600-Mn-30	р, Mn_2O_3	39.7	3.6	2.2	14.21
800-Mn-30	р, Mn_2O_3 , MnTiO_3	5.37	6.1	2.2	32.56

Примечание. ам — рентгеноаморфная, а — анатаз, р — рутил.

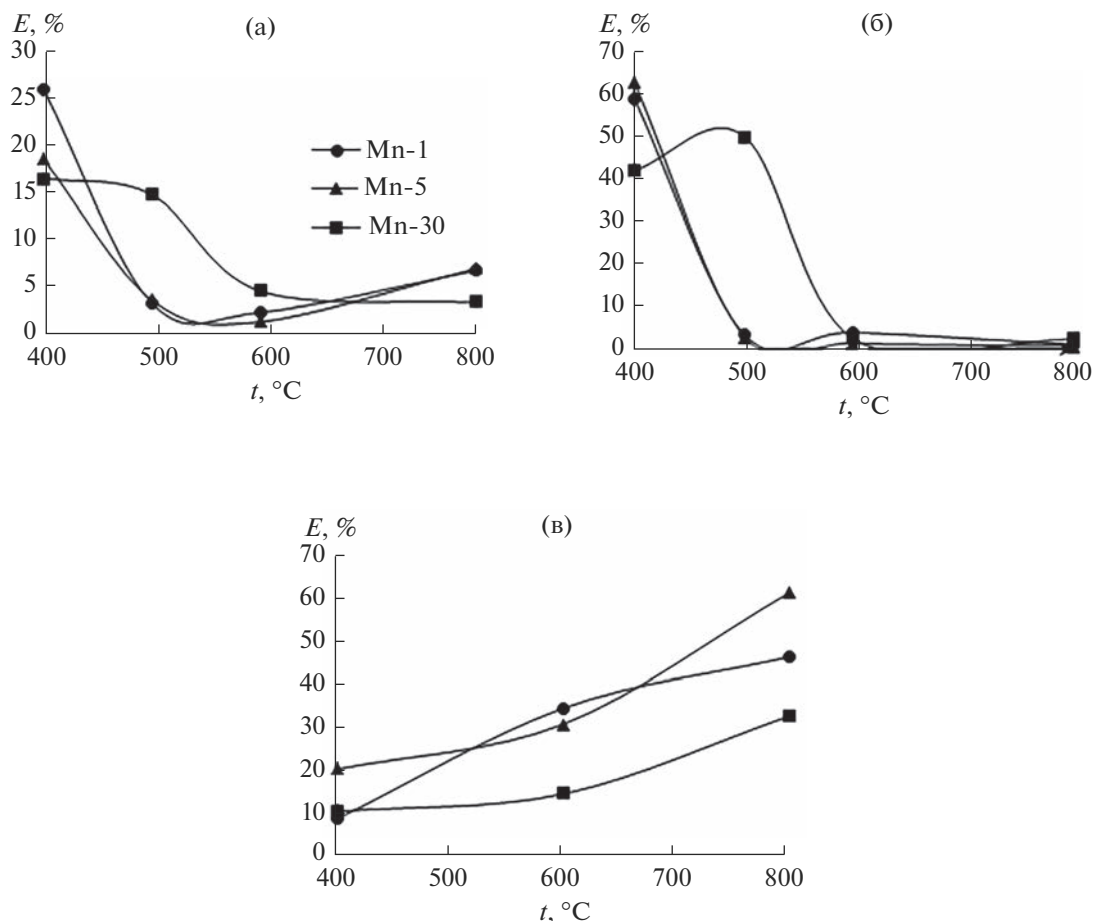


Рис. 7. Зависимости ФКА (E) Mn-модифицированных порошков диоксида титана от содержания Mn при различных температурах: а – ферроин, б – МС, в – анилин (пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ФК-материалы на основе диоксида титана, модифицированного марганцем. Исследованы их физико-химические и фотокаталитические свойства, меняющиеся при изменении содержания марганца от 1 до 30 мас. % и температуры термообработки от 400 до 800 °C.

Полученные ФК обладают более высокой ФКА в сравнении с промышленным фотокатализатором Р-25 фирмы Degussa при облучении видимым светом.

ФКА исследованных материалов носит избирательный характер в отношении различных красителей, что определяется, по-видимому, поверхностным зарядом материалов, а также редокс-потенциалами красителей.

Отмечена довольно высокая ФКА полученных материалов по отношению к анилину, увеличивающаяся по мере роста температуры термообработки синтезированных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V. 238. № 5358. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X. An Overview on Limitations of TiO_2 -Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures // *Water. Res.* 2015. V. 79. P. 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
3. Jiang L., Wang Y., Feng C. Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety // *Procedia Eng.* 2012. V. 45. P. 993–997. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.271>
4. Tasbihi M., Călin I., Šuligoj A., Fanetti M., Lavrenčič Štanger U. Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by using TiO_2 Nanoparticles Immobilized on Fiberglass Cloth // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2017. V. 336. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.025>
5. Bhattacharyya A., Kawi S., Ray M.B. Photocatalytic Degradation of Orange II by TiO_2 Catalysts Supported

- on Adsorbents // *Catal. Today*. 2004. V. 98. № 3. P. 431–439.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.08.010>
6. *Jacoby W.A., Maness P.C., Wolfrum E.J., Blake D.M., Fennell J.A.* Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 17. P. 2650–2653.
<https://doi.org/10.1021/es980036f>
 7. *Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J.* Inactivation of *Escherichia coli* on Immobilized TiO₂ Using Fluorescent Light // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2009. V. 202. № 2. P. 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>
 8. *Liu H.-L., Yang Thomas C.-K.* Photocatalytic Inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ Activated with Ultraviolet Light // *Process Biochem.* 2003. V. 39. № 4. P. 475–481.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00084-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00084-0)
 9. *Burton P., Peterson E., Boyle T. et al.* Synthesis of High Surface Area ZnO(0001) Plates as Novel Oxide Supports for Heterogeneous Catalysts // *Catal. Lett.* 2010. V. 139. № 1. P. 26–32.
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0405-1>
 10. *Bignozzi C.A., Caramori S., Cristino V. et al.* Nanostructured Photoelectrodes Based on WO₃: Applications to Photooxidation of Aqueous Electrolytes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 6. P. 2228–2246.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35373c>
 11. *Tian L., Ye L., Liu J. et al.* Solvothermal Synthesis of CNTs–WO₃ Hybrid Nanostructures with High Photocatalytic Activity under Visible Light // *Catal. Commun.* 2012. V. 17. P. 99–103.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
 12. *Franking R., Li L., Lukowski M.A. et al.* Facile Post-Growth Doping of Nanostructured Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 2. P. 500–512.
<https://doi.org/10.1039/C2EE23837C>
 13. *Bang J.U., Lee S.J., Jang J.S. et al.* Geometric Effect of Single or Double Metal-Tipped CdSe Nanorods on Photocatalytic H₂ Generation // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. № 24. P. 3781–3785.
<https://doi.org/10.1021/jz301732n>
 14. *Wang J., Yin S., Zhang Q. et al.* Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Doped SrTiO₃ and Its Photo-Oxidation Properties // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. № 6. P. 540–541.
<https://doi.org/10.1246/cl.2003.540>
 15. *Kirovskaya I.A., Timoshenko O.T., Karpova E.O.* The Catalytic and Photocatalytic Properties of InP–CdS and ZnTe–CdS System Components // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. № 4. P. 557–560.
<https://doi.org/10.1134/S0036024411030186>
 16. *Phuruangrat A., Sakhon T., Kuntalue B. et al.* Characterization of Visible-Light-Induced BiVO₄ Photocatalyst Synthesized by Chemical Combustion Method Fueled by Tartaric Acid // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1829–1836.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120135>
 17. *Chomkitichai W., Jansanthea P., Channei D.* Photocatalytic Activity Enhancement in Methylene Blue Degradation by Loading Ag Nanoparticles onto α -Fe₂O₃ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1995–2003.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>
 18. *Dongmei He, Du L., Wang K. et al.* Efficient Process of ALD CuO and Its Application in Photocatalytic H₂ Evolution // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1986–1994.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
 19. *Dumrongrojthanath P., Phuruangrat A., Sakhon T. et al.* Effect of Gd Dopant on Visible-Light-Driven Photocatalytic Properties of CeO₂ Nanowires Synthesized Microwave-Assisted Hydrothermal Method // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1880–1887.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600757>
 20. *Shtareva A.V., Shtarev D.S., Balanov M.I. et al.* Bismuthyl Carbonate Heterostructures Are a Way to Enhance the Photocatalytic Activity of Alkaline-Earth Bismuthates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1375–1385.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090157>
 21. *Shtarev D.S., Shtareva A.V., Petrova A.Y.* Effects of the Dopant Type and Concentration on the Photocatalytic Activity of Strontium Bismuthate Sr₂Bi₂O₅ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1368–1374.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090145>
 22. *Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M.* Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. V. 77. № 1. P. 102–116.
<https://doi.org/10.1002/jctb.532>
 23. *Yu J.C., Ho W., Yu J., Yip H., Wong P.K., Jincai Z.* Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 4. P. 1175–1179.
<https://doi.org/10.1021/es035374h>
 24. *Wang W., Huang G., Yu J.C., Wong P.K.* Advances in Photocatalytic Disinfection of Bacteria: Development of Photocatalysts and Mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 34. P. 232–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
 25. *Karvinen S.M.* The Effects of Trace Element Doping on the Optical Properties and Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 5. P. 1035–1043.
<https://doi.org/10.1021/ie020358z>
 26. *Szczepanik B.* Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Clay–TiO₂ Nanocomposites: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227–239.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.029>
 27. *Khan H., Berk D.* Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2014. V. 111. № 1. P. 393–414.
<https://doi.org/10.1007/s11144-013-0637-3>
 28. *Devi L.G., Nagaraju K., Murthy B.N., Girish K.S.* Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ Doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light // *J. Mol. Catal. A*. 2010. V. 328. № 1–2. P. 44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.021>
 29. *Anpo M.* Use of visible Light. Second-Generation Titanium Oxide Photocatalysts Prepared by the Application of an Advanced Metal Ion-Implantation Method //

- Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 9. P. 1787–1792.
<https://doi.org/10.1351/pac200072091787>
30. Brus V.V., Kovalyuk Z.D., Maryanchuk P.D. Optical Properties of TiO_2 – MnO_2 thin Films Prepared by Electron-Beam Evaporation // Tech. Phys. 2012. V. 57. № 8. P. 1148–1151.
<https://doi.org/10.1134/S1063784212080063>
31. Ivanova T., Harizanova A. Characterization of TiO and TiO – MnO Oxides Prepared by Sol–gel Method // Solid State Ionics. 2001. V. 138. P. 227–232.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00798-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00798-0)
32. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. и др. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. № 3. С. 123–140.
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>
33. Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локишин Э.П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом // Неорган. материалы. 2021. Т. 47. № 2. С. 154–162.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020020>
34. Jin Q., Arimoto H., Fujishima M., Tada H. Manganese Oxide-Surface Modified Titanium (IV) Dioxide as Environmental Catalyst // Catalysts. 2013. V. 3. № 2. P. 444–454.
<https://doi.org/10.3390/catal3020444>
35. Седнева Т.А., Локишин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана: Пат. № 2435733 РФ. 2011. БИ № 34.
36. Седнева Т.А., Локишин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана(IV) и кобальта(II) // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 7. С. 398–407.
37. Matthews R.W., McEvoy S.R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // Sol. Energy. 1992. V. 49. № 6. P. 507–513.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
38. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 47.
39. Liptay G. Atlas of Thermoanalytical Curves. Budapest: Academiai Kiado, 1973. V. 2. P. 78.
40. Казенас К.Е., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
41. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
42. Parida K.M., Sahu N. Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Rare Earth Titania Nanocomposites // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 287. № 1–2. P. 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.02.028>
43. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1001–1008.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15080024>
44. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестн. Кемеровского гос. ун-та. 2013. Т. 1. № 2. С. 249–255.
45. Sabnis R.W., Ross E., Köthe J., Naumann R. et al. Indicator Reagents // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley, 2009. V. 19. P. 9–53.
https://doi.org/10.1002/14356007.a14_127.pub2
46. Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 154–160.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.005>
47. Вакулин И.В., Бугаец Д.В., Зильберг Р.А. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов, и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 53–59.
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-52-11-53>

УДК 621.45.038.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ARC-PVD-ПОКРЫТИЙ $Zr-B-Si-C-Ti-(N)$

© 2023 г. Д. С. Белов^{1, *}, И. В. Блинков¹, В. С. Сергеев¹,
А. В. Черногор¹, А. П. Демиров¹, А. М. Полянский²

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

²АО “НПО Энергомаш” им. Академика В.П. Глушко,
ул. Бурденко, 1, Химки, Московская обл., 141400 Россия

*e-mail: dm.blv@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

Покрытия систем $Zr-B-Si-C-Ti$ и $Zr-B-Si-C-Ti-N$ впервые были получены методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения в остаточной атмосфере аргона и азота. Покрытие $Zr-B-Si-C-Ti$ характеризуется аморфно-нанокристаллической структурой. Нанокристаллиты формировались в системе $Ti-B-C$, а аморфная составляющая структуры образована фазами $Zr-B-C$ и $Si-C$. Покрытие второй системы имеет преимущественно аморфную структуру (степень аморфизации ~85–93%), которая формируется на основе нитрида титана с наличием связей $Ti-B$ и $Ti-C$, карбоборнитрида ($Zr_x(C,N)_y$), борида циркония и карбонитрида кремния.

Ключевые слова: ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия, аморфная структура, нанокристаллическая структура, карбид, карбонитрид, карбоборид, карбоборнитрид, фазообразование, энергия связи элементов, термическая устойчивость структуры

DOI: 10.31857/S0002337X23020033, EDN: YCNWKG

ВВЕДЕНИЕ

Порошковая керамика на основе ZrB_2-SiC является перспективным материалом для использования при высоких температурах и воздействии окислительной среды [1–3].

Этот материал нашел применение и для защиты поверхностей ответственных деталей и узлов, подвергающихся высокотемпературному воздействию и экстремальным нагрузкам, в качестве покрытий, формируемых методом газотермического плазменного напыления [4–6]. Данные покрытия характеризуются относительно большой пористостью, низкой когезионной прочностью и адгезией к подложке, что снижает их износостойкость. Чаще всего для получения износостойких покрытий, работающих в условиях высокотемпературного окисления, используют методы физического осаждения из газовой фазы (PVD) [7]. В нашей работе для формирования покрытий ZrB_2-SiC был использован метод *arc*-PVD, который характеризуется рядом преимуществ перед широко используемым методом — PVD-магнетронным напылением [8, 9]: повышенной энергией осаждаемых частиц, высокой прочностью их связи с подложкой. Недостаток этого способа, связанный с на-

личием капельной фазы, образующейся при испарении катодов вакуумной дугой, можно устранить, включив в конструкцию испарительной системы сепараторы капельной фазы, а также уменьшив ее содержание в испаряемом потоке атомов подбором параметров электрической дуги [10, 11].

Целью настоящей работы было изучение возможности получения методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий $Zr-B-Si-C-Ti-(N)$ с использованием испаряемого комбинированного катода из титана и керамической вставки (ZrB_2-SiC), исследование их структуры и состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия получали на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения с использованием комбинированного катода на основе керамической вставки ZrB_2-SiC в титановой матрице. Вставка изготовлена методом искрового плазменного спекания. Внешний вид катода показан на рис. 1а. Испарение катода осуществлялось под действием энергии, выделяющейся в катодных пятнах, перемещающихся по поверхности катода

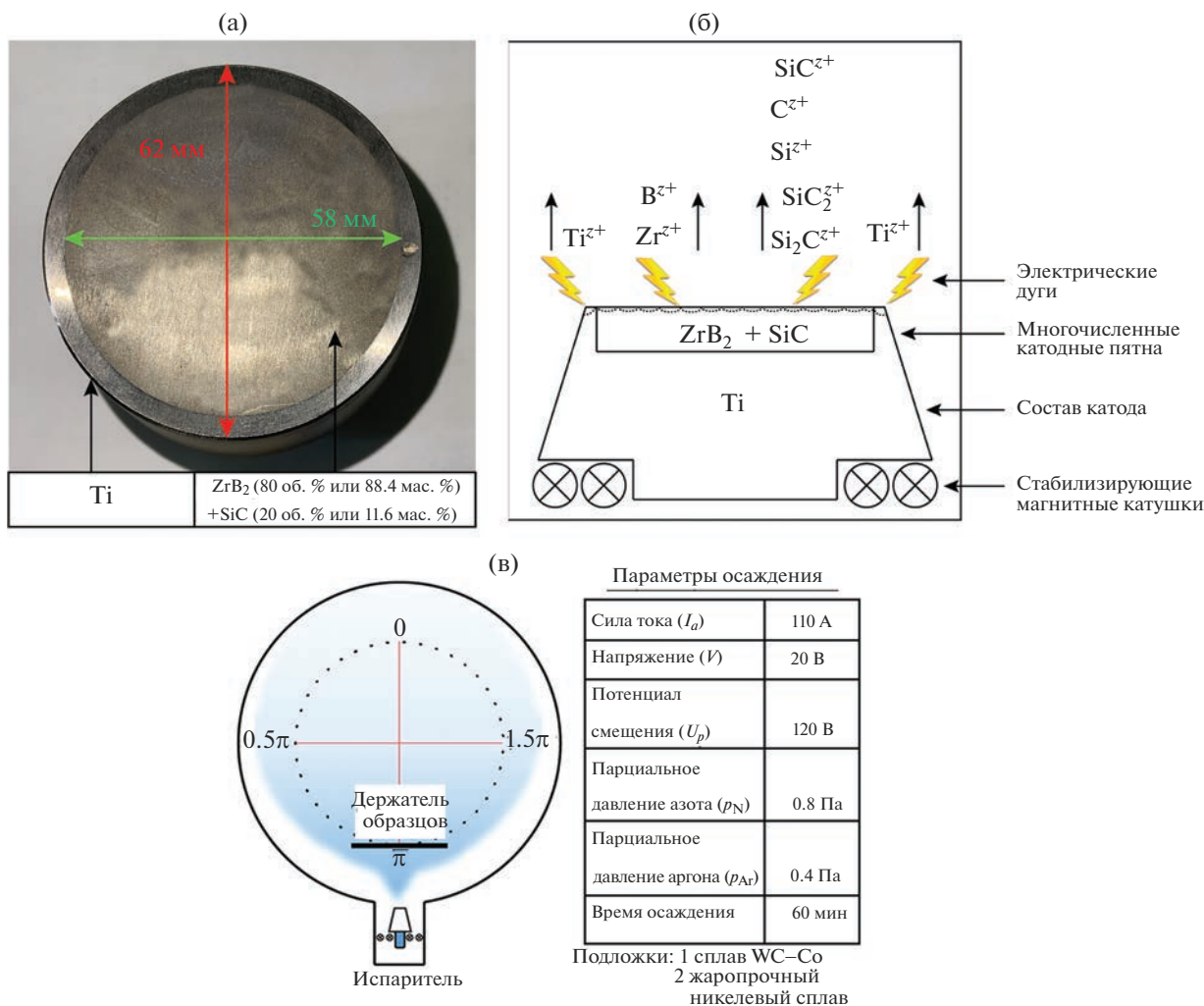


Рис. 1. Испаряемый комбинированный катод (а), схема расположения катодных пятен по поверхности катода (б), расположение подложек в камере и режимы осаждения покрытий (в).

(рис. 1б). Подложки располагались перед испарителем на расстоянии 200 мм (рис. 1в). Параметры осаждения покрытий приведены на рис. 1.

Фазовый анализ покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке в асимметричной геометрии съемки (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял 5°). Используемая в работе количественная оценка степени аморфизации основана на определении вклада кристаллической и аморфной фаз вещества в картину дифракции через определение отношения $S_{\text{кр}}/(S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}})$, где $S_{\text{ам}}$ и $S_{\text{кр}}$ — площади на дифрактограммах под гало аморфной фазы и дифракционными линиями от кристаллических фаз соответственно. Площади определяются над линией, проведенной по основаниям дифракционных спектров [12].

Для изучения морфологии поверхности покрытий и их элементного состава использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV с ЭДС-приставкой JED-2300F (JEOL, Япония). Исследование структуры осуществлялось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-200CX при ускоряющем напряжении 200 кВ. По электронограммам определяли фазовый состав покрытий. Подготовку образцов для ПЭМ, включающую изготовление поперечных lamелей с последующей фиксацией на сетке ПЭМ и вырезанием тонкого окна (поперечная подъемная lamели ПЭМ), проводили на установке Strata FIB 205 (FEI Company, США). Энергию связи химических элементов в покрытиях анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Этот метод позволял количественно определять элементный состав покрытий, что важно при анализе материа-

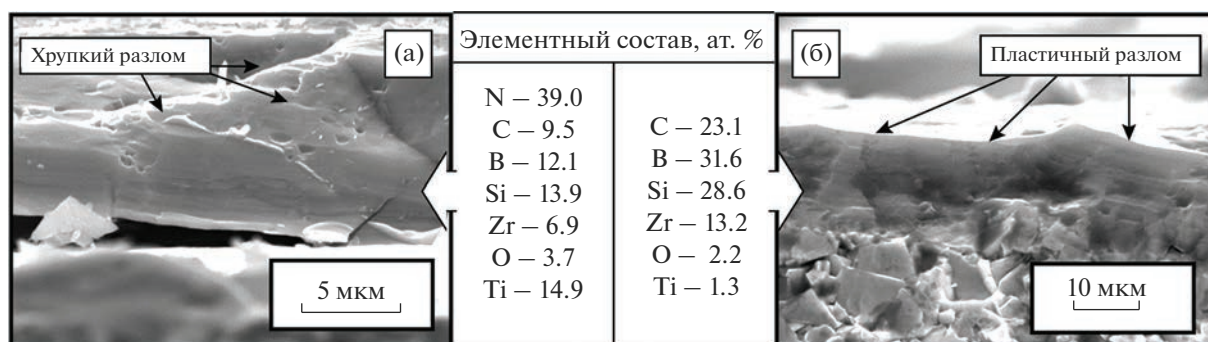


Рис. 2. Изображения поперечных изломов покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б).

лов, содержащих легкие элементы (B, O, C), так как рентгеноспектральный микроанализ для определения этих элементов сопряжен с большой погрешностью. Для получения фотоэмиссии использовалось AlK_{α} излучение (1486.6 эВ) мощностью 300 Вт. Спектры высокого разрешения регистрировались с шагом 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты фрактографических исследований покрытий. О вероятном хрупком разрушении покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N свидетельствует плоская поверхность излома с наличием фасеток скола (рис. 2а). О вязком разрушении покрытий Zr–B–Si–C–Ti говорит образование в изломе ямок отрыва (рис. 2б) [13]. Толщина сформированных покрытий обоих составов составляет ~10–11 мкм. Их элементный состав показан на рис. 2.

Дифрактограммы покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N и Zr–B–Si–C–Ti представлены на рис. 3. Гало при малых углах дифракции свидетельствует о наличии в покрытиях аморфной фазы. Степень аморфизации покрытий оценивается как 85–93 и 70–75% для первого и второго покрытий соответственно. Исследование структуры покрытий методом ПЭМ и полученные картины дифракции электронов (рис. 4) также свидетельствуют об их аморфности. Об этом говорит диффузный характер электронографических линий покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N (рис. 4а), полученных с разных участков поперечного сечения покрытия, и изображения высокого разрешения (рис. 4б). Электронограммы покрытия Zr–B–Si–C–Ti, полученные с участков, характеризующихся более темным контрастом по сравнению с электронограммами со светлых участков, имеют достаточно ярко выраженные дифракционные линии, которые могут быть отнесены к карбиду и бориду титана (рис. 4в). На изображениях высокого разрешения для данного состава покрытия в этих местах обнаружены кристаллиты размером до ~10 нм (рис. 4г).

Разная контрастность полосчатой структуры покрытий, присутствующая на изображениях, полученных в режиме светлого поля (рис. 4, 5), для образцов аморфного материала с равномерной толщиной может свидетельствовать о контрасте масс, поскольку в поле с большей массой электроны рассеиваются под большими углами, поэтому интенсивность (или яркость) этих полей на получаемых изображениях ниже [14]. Размеры полей структурной неоднородности покрытий варьируются от 1 до 10 нм и от 1 до 50 нм для покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б) соответственно. Их периодичность не наблюдается. ЭДС-анализ (рис. 5) показал, что в составе фаз на светлых участках (область 1) преобладают Si и Zr, а на темных участках (область 2) – Ti. Кроме того, на темнопольных ПЭМ-изображениях покрытия Zr–B–Si–C–Ti (рис. 4г) в объеме аморфной фазы

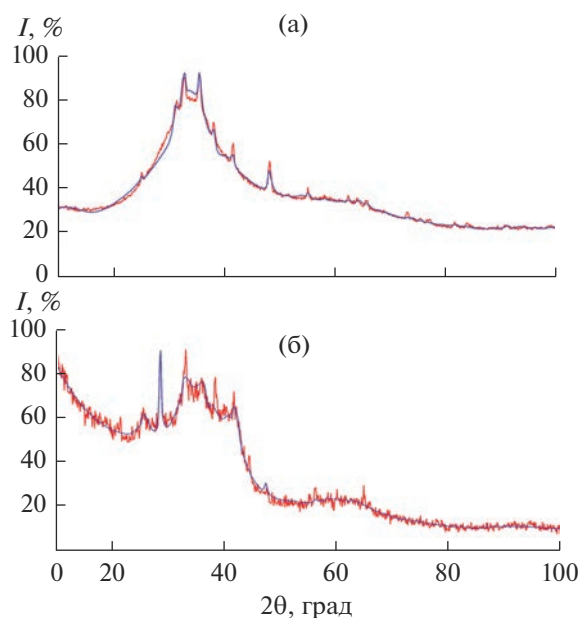


Рис. 3. Дифрактограммы образцов покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б).

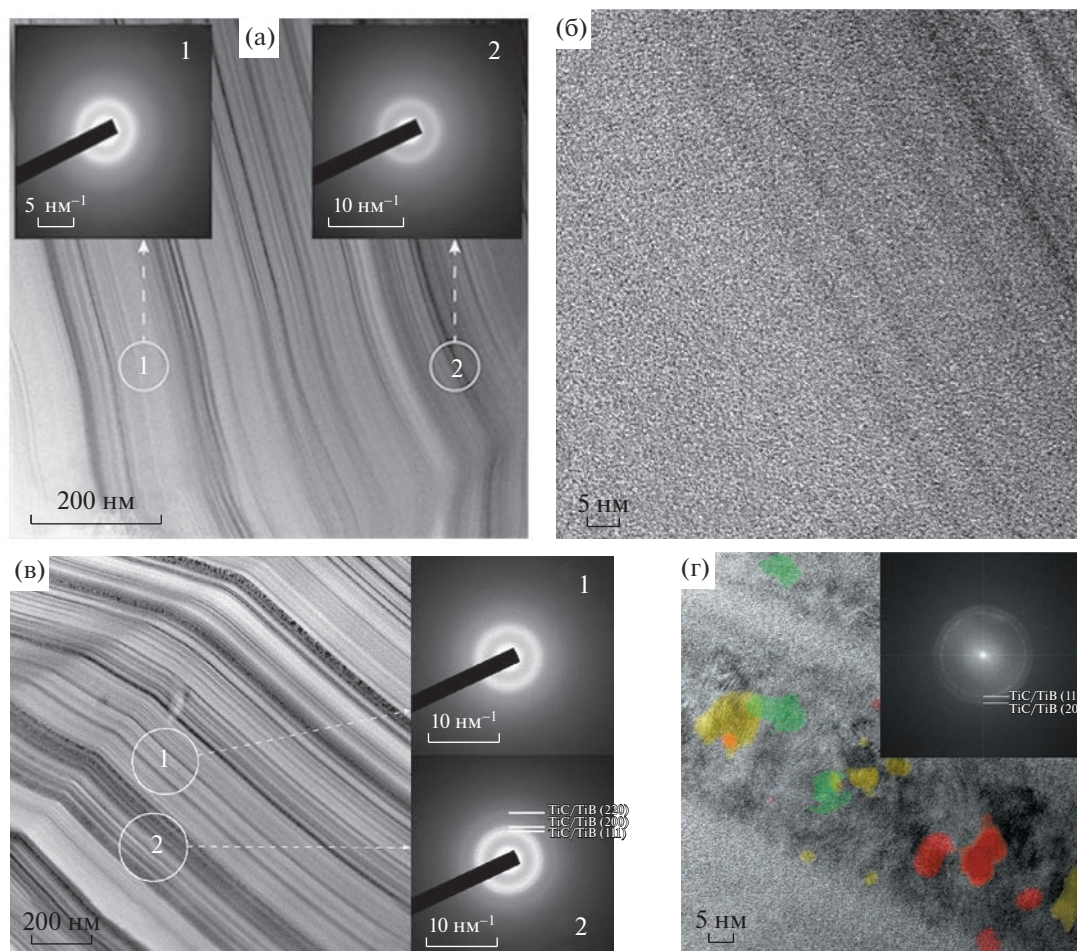


Рис. 4. ПЭМ-изображения и электронограммы с разных участков покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а, б) и Zr–B–Si–C–Ti (в, г).

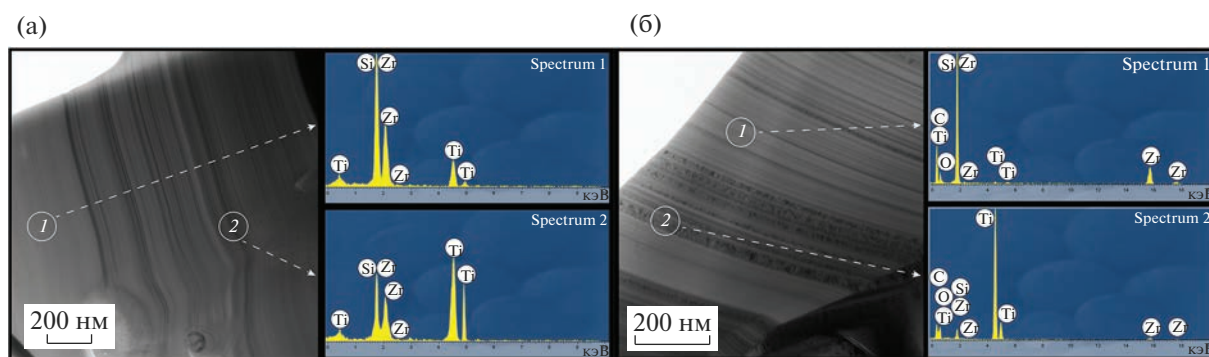


Рис. 5. Изображения поперечных сечений покрытий Zr–B–Si–C–Ti–N (а) и Zr–B–Si–C–Ti (б) и характерные картины ЭДС их различных сечений.

видны зерна с кристаллической структурой размером ~ 10 нм. По представленным выше электронограммам их можно идентифицировать как карборидную фазу титана. Такая многослойная структура формируемых покрытий может быть связана с архитектурной конструкцией использу-

емых комбинированных катодов и их испарением в катодных пятнах вакуумной электрической дуги. Постоянное перемещение катодных пятен по поверхности катода за счет системы магнитных катушек обеспечивает разновеерное испарение его компонентов с разных участков [15, 16] (рис. 16).

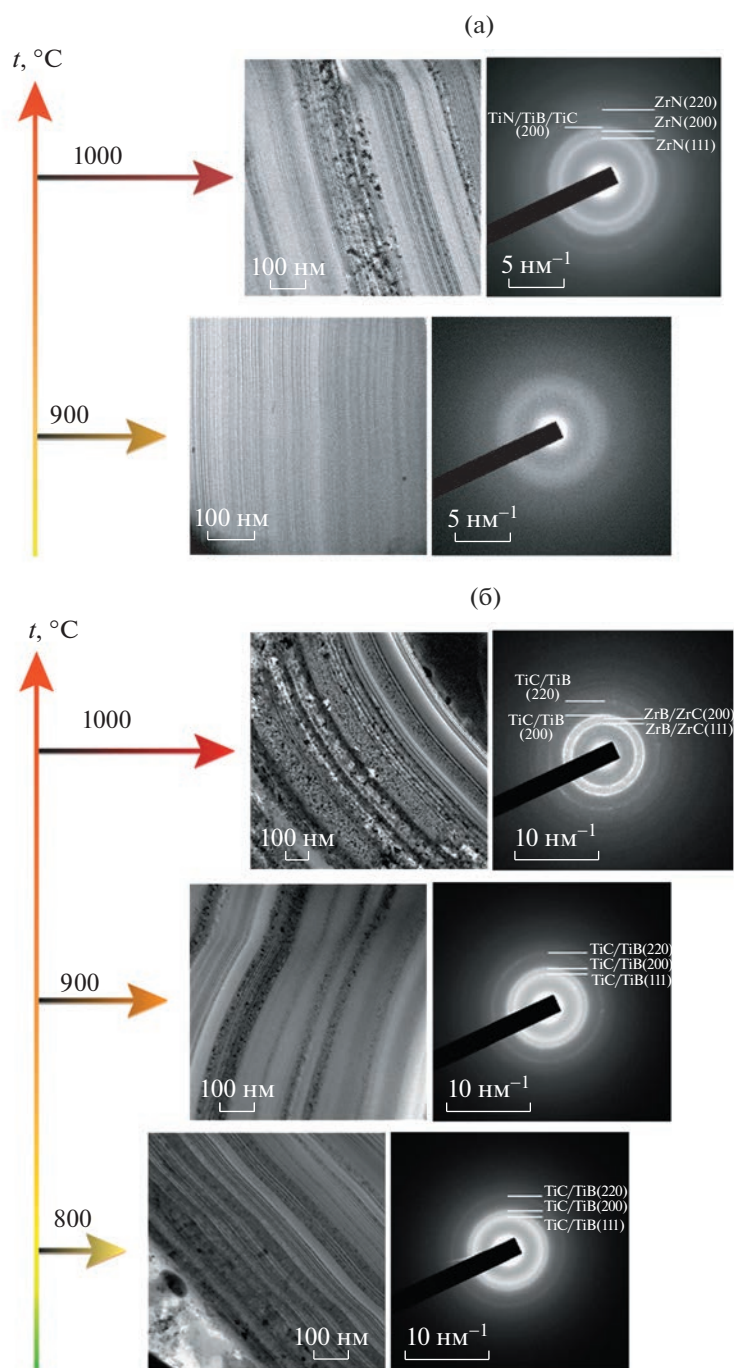


Рис. 6. Изображения структуры покрытий Zr-B-Si-C-Ti-N (а) и Zr-B-Si-C-Ti (б) после отжига в вакууме в течение 1 ч при различных температурах.

При этом образующийся поток плазмы, обогащенный различными компонентами, при взаимодействии с подложкой формирует структурно-фазовую неоднородность покрытия.

Исследование покрытия Zr-B-Si-C-Ti-N методом РФЭС показывает, что спектральная линия $\text{Zr}3d$ имеет три пика. Основной пик – 180.0 эВ, что соответствует карбиду циркония [17]. Второго

пик при 180.6 эВ находится вблизи эталонного значения для ZrN (181.0 эВ) [18]. Третий пик с энергией 183.2 эВ может быть обусловлен наличием связей Zr-N и Zr-B [19].

Энергия связи $\text{Si } 2p$, характеризующаяся значением 101.1 эВ, может быть отнесена к карбонитриду. Она больше, чем энергия связи $\text{Si } 2p$ в SiC (100.2 эВ) и меньше значения для Si_3N_4 (101.8 эВ)

[20]. Аналогичный сдвиг характерен для многокомпонентных покрытий Si–N–El, где El является 3-м элементом в системе [21]. Энергия связи Ti $2p_{3/2}$, равная 454.7 эВ, ниже, чем в нитриде титана (454.9 эВ) [22]. Этот эффект связан с возможностью образования наряду со связями Ti–N при осаждения покрытий этой системы также связей Ti–Ti, Ti–B, Ti–C с преобладающей долей связей Ti–N, т.к. с учетом свободной энергии Гиббса образование Ti–N в системе Ti–N–B–C более вероятно ($\Delta G^0(\text{TiN}) = -610$ кДж/моль) [23], чем Ti–C и Ti–B, для которых ΔG^0 равны –205 и –162 кДж/моль соответственно [24, 25]. Энергия связи фотоэлектронов В 1s, равная 188.2 эВ, может быть отнесена к связи бора с цирконием [26], появление которого в исследуемой системе, скорее всего, объясняется образованием боридов с наиболее отрицательными значениями энергии Гиббса (–322 кДж/моль) [27].

Результаты исследования методом РФЭС покрытия Zr–B–Si–C–Ti показывают, что спектр Ti $2p_{3/2}$ (454.8 эВ), как и для предыдущего покрытия, имеет промежуточное значение между энергиями связи Ti–Ti (454.1 эВ) [28], Ti–B (454.3 эВ) [29] и Ti–C (454.9 эВ) [30]. Это свидетельствует, как отмечалось выше, о присутствии титана со смешанным типом связей Ti–Ti, Ti–C, Ti–B, с преобладающей долей связей Ti–C, так как с учетом свободных энергий Гиббса образование Ti–C в системе Ti–C–B более вероятно ($\Delta G^0(\text{TiC}) = -205$ кДж/моль [31], $\Delta G^0(\text{TiB}) = -162$ кДж/моль) [25].

Спектр Zr $3d$ содержит пик при 179.7 эВ. Сравнение с E_b для Zr, ZrB₂ и ZrC (178.9, 178.9, 180.0 эВ [17, 26, 31]) свидетельствует о том, что он ближе к ZrC с добавлением связей Zr–B или Zr–Zr. Спектр бора В 1s, как и для первого состава покрытия, расположен при $E_b = 188.2$ эВ, что свидетельствует о наличии связей Zr–B.

В спектре Si $2p$ максимальная интенсивность соответствует энергии связи 100.2 эВ, что можно отнести к SiC [20]. Второй пик при 101.2 эВ, сдвинутый в сторону более высоких энергий, можно отнести к связям Si–O–C, что понятно, учитывая наличие кислорода в составе покрытия.

Изучение термической стабильности покрытия Zr–B–Si–C–Ti при нагреве до 800–1000°C в вакууме в течение 1 ч свидетельствует о переходе из аморфно-нанокристаллической структуры в нанокристаллическое состояние при температурах 800°C и выше. Об этом можно судить по ПЭМ-изображениям и видам электронограмм (рис. 6). Для покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N устойчивость аморфного состояния сохраняется до более высоких температур. Как видно из ПЭМ-изображений и электронограмм, аморфизация материала покрытия сохраняется вплоть до 1000°C. При этой температуре в нанокристаллическое состояние переходят только участки, богатые титаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование комбинированного катода ZrB₂–SiC–Ti при ионно-плазменном вакуумно-дуговом осаждении в остаточной атмосфере аргона и азота позволило сформировать arc-PVD-покрытия Zr–B–Si–C–Ti и Zr–B–Si–C–Ti–N. Фрактографическое исследование изломов покрытий показало большую склонность к хрупкому разрушению второго покрытия. Это связано с большей степенью его аморфизации по сравнению с покрытием Zr–B–Si–C–Ti, для которого характерна аморфно-нанокристаллическая структура. В покрытии Zr–B–Si–C–Ti аморфная составляющая формируется на основе фаз Zr–B–C и Si–C. Нанокристаллическая составляющая образуется в системе Ti–B–C. Покрытие Zr–B–Si–C–Ti–N имеет преимущественно аморфную структуру на основе нитрида титана с наличием связей Ti–B и Ti–C, карбоборнитрида, борида циркония и карбонитрида кремния.

Послойная неоднородность состава и структуры покрытий связана с испарением в различные периоды времени разных компонентов комбинированного катода “керамическая вставка–металл” из-за перемещения катодного пятна электрической дуги по поверхности катода. Повышенная степень аморфизации структуры покрытия Zr–B–Si–C–Ti–N определяется более высокой скоростью охлаждения при его формировании за счет повышенной теплопроводности остаточной атмосферы азота по сравнению с аргоном. Покрытие Zr–B–Si–C–Ti–N имеет повышенную термическую стабильность аморфной структуры, о чем свидетельствует ее присутствие в объеме материала после отжига в вакууме в течение 1 ч при 1000°C. Покрытие же Zr–B–Si–C–Ti в этих условиях полностью переходит в нанокристаллическое состояние.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monteverde F., Scatteia L. Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides–SiC Ceramics for Aerospace Application // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 1130–1138. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01589.x>
2. Chamberlain A., Fahrenholtz W., Hilmas G., Ellerby D. Oxidation of ZrB₂–SiC Ceramics under Atmospheric and Reentry Conditions // Refract. Appl. Trans. 2005. V. 1. № 2. P. 2–8.
3. Воронов В.А., Лебедев Ю.Е., Чайников А.С., Ткаленко Д.М., Шавнев А.А. Влияние вискерсов карбида кремния на физико-механические свойства керамики

- ческого композиционного материала ZrB_2/SiC // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 1. С. 110–116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010134>
4. Yang X., Wei L., Song W. ZrB_2/SiC as a Protective Coating for C/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties and Anti-Ablation Property // Composites, Part B. 2013. V. 45. P. 1391–1396. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.007>
 5. Wang D., Zeng Y., Xiong X. Preparation and Ablation Properties of ZrB_2-SiC Protective Laminae for Carbon/Carbon Composites // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 14215–14222. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.010>
 6. Zou X., Fu Q., Liu L. ZrB_2-SiC Coating to Protect Carbon/Carbon Composites Against Ablation // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 226. P. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
 7. Krella A. Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review // Coat. 2020. V. 10. P. 921. <https://doi.org/10.3390/coatings10100921>
 8. Brown I.G. Cathodic Arc Deposition of Films // Ann. Rev. Mater. Sci. 1998. V. 28. P. 243–269. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.243>
 9. Anders A.A. Review Comparing Cathodic Arcs and High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 257. P. 308–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.043>
 10. Takikawa H. Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films // Int. Symp. on Discharges and Elect. Insulation in Vac. 2007. V. 35. P. 992–999. <https://doi.org/10.1109/TPS.2007.897907>
 11. Sanders D.M., Anders A. Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 133–134. P. 78–90. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00879-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00879-3)
 12. Ian C., Madsen I., Nicola V.Y., Scarlett I., Arnt K. Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction // Z. Kristallogr. 2011. V. 226. P. 944–955. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1437>
 13. ASM Metals Handbook. V. 12. Fractography, ASM, 2002.
 14. David B.W., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science: N.Y.: Springer, 2009.
 15. Jutter B., Kleberg I. The Retrograde Motion of Arc Cathode Spots in Vacuum // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33 P. 2025–2036. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/16/315>
 16. Beilis I. Vacuum Arc Cathode Spot Theory: History and Evolution of the Mechanisms // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. P. 3412–3433. <https://doi.org/10.1109/TPS.2019.2904324>
 17. Craciun V., McCumiskey E., Hanna M. Very Hard ZrC Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2223–2226. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.001>
 18. Badrinarayanan S., Sinha S. XPS Studies of Nitrogen Ion Implanted Zirconium and Titanium // J. Solid State Chem. 1989. V. 49. P. 303–309. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)85018-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)85018-2)
 19. Chen L., Goto T., Hirai T. State of Boron in Chemical Vapour-Deposited SiC–B Composite Powders // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 997–999. <https://doi.org/10.1007/BF00727857>
 20. Didziulis S., Fleischauer P. Effects of Chemical Treatments on SiC Surface Composition and Subsequent MoS_2 Film Growth // Langmuir. 1990. V. 6. P. 621–627. <https://doi.org/10.1021/la00093a017>
 21. Yan S., Fu T., Wang R., Tian C., Wang Z., Huang Z., Yang B., Fu D. Deposition of CrSiN/AlTiSiN Nanomultilayer Coatings by Multi-Arc Ion Plating Using Gas Source Silicon // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2013. V. 324. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.084>
 22. Dreiling I., Raisch C., Glaser J., Stiens D., Chassé T. Characterization and Oxidation Behavior of MTCVD Ti–B–N Coatings // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.067>
 23. Ettmayer P., Lengauer W. Nitrides // Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a17_341
 24. Shatynski S.R. The Thermochemistry of Transition Metal Carbides // Oxid. Met. 1979. V. 13. P. 105–118. <https://doi.org/10.1007/BF00611975>
 25. Li Y.-F., Xu H., Xia Q.-L., Liu X.-L. First-Principles Calculation of Structural and Thermodynamic Properties of Titanium Boride // J. Cent. South Univ. Technol. 2011. V. 18. P. 1773–1779. <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0901-5>
 26. Zhu Y., Cheng L., Li M., Ma B., Liu Y., Zhang L. The Synthesis and Characterization of CVD ZrB_2 Coating from $ZrCl_4-BCl_3-H_2-Ar$ System // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 2002–2010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.145>
 27. Peshev P. A Thermodynamic Estimation of the Chemical Vapor Deposition of Some Borides // J. Solid State Chem. 2000. V. 154. P. 157–161. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8828>
 28. Prieto P., Kirby R.E. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Difference between Reactively Evaporated and Direct Sputter-Deposited TiN Films and Their Oxidation Properties // J. Vac. Sci. Technol., A. 1995. V. 13. P. 2819. <https://doi.org/10.1116/1.579711>
 29. Mavel G., Escard J., Costa P. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) Study of Metal Borides // J. Cast., Surf. Sci. 1973. V. 35. P. 109–116.
 30. Galuska A.A., Uht J.C., Marquez N. Reactive and Non-reactive Ion Mixing of Ti Films on Carbon Substrates // J. Vac. Sci. Technol., A. 1988. V. 6. P. 110–122. <https://doi.org/10.1116/1.574992>
 31. Chastain R.C., King Jr. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // N.Y.: Perkin-Elmer, 1992.

УДК 66.046.516:548.55:546.34'882'21:547.47

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ 4.02–5.38 мол. % Zn

© 2023 г. И. В. Бирюкова¹, С. М. Маслобоева¹ *,
И. Н. Ефремов¹, Н. А. Теплякова¹, М. Н. Палатников¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

На основе метода гомогенного легирования из прекурсора Nb_2O_5 :4.5 мол. % Zn и карбоната лития синтезирована однофазная шихта LiNbO_3 :4.1 мол. % Zn, из которой методом Чохральского выращены кристаллы ниобата лития. На основании результатов экспресс-оценки оптического качества кристаллов и рассчитанных значений пьезомодуля d_{333} установлено, что исследуемые кристаллы характеризуются высоким оптическим качеством. Исследования кристаллов гомогенного и прямого легирования в области концентраций примеси 4.02–5.38 мол. % Zn методами фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии подтвердили их высокую оптическую однородность и стойкость к лазерному повреждению, фоторефрактивный отклик в кристаллах полностью отсутствовал. Полученные результаты могут быть использованы при выращивании крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 :Zn, характеризующихся низкими значениями коэрцитивного поля и представляющих особый интерес для создания преобразователей лазерного излучения на периодически поларизованных структурах.

Ключевые слова: монокристаллы ниобата лития, легирование, микродефекты, статический пьезомодуль, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23020045, EDN: YCWBIV

ВВЕДЕНИЕ

Легированные монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 :M (Mg, Zn, In, Sc и др.) на протяжении многих лет являются предметом интенсивных исследований [1–7] и рассматриваются в качестве оптических материалов, широко используемых в нелинейной, интегральной и поляризационной оптике, а также лазерной технике и оптоэлектронике. Однако, несмотря на новые технологические разработки, задача получения оптически однородных монокристаллов остается весьма актуальной. Работы исследователей носят порой противоречивый характер. Одной из основных причин такого расхождения является то, что исследования выращенных кристаллов LiNbO_3 :M в большинстве работ осуществлялись без учета их предыстории: особенностей исходных компонентов шихты, метода синтеза шихты, способа легирования монокристалла, физико-химических особенностей расплава и ростовых условий. Наиболее подробно влияние структуры расплава на свойства кристаллов ниобата лития представлено в работах [8,

9]. Здесь не только приведены теоретические расчеты равновесного коэффициента расплава ниобата лития с легирующим элементом, но и с использованием метода микровытягивания экспериментально установлена электродвижущая сила, что позволило найти оптимальный состав для роста композиционно однородных бездефектных монокристаллов LiNbO_3 :Mg [9]. В большинстве других работ в лучшем случае указаны лишь некоторые технологические параметры роста. Влияние способа легирования на структуру и свойства кристаллов LiNbO_3 :Mg описано в [10], где сделан вывод, что кристаллы LiNbO_3 :Mg с одинаковыми концентрациями примеси, выращенные в разных условиях, заметно различаются. При исследовании монокристаллов LiNbO_3 :Zn авторы [11–13] при малом шаге легирования с достаточно высокой точностью выделили три участка, в пределах которых происходит скачкообразное изменение свойств выращиваемых кристаллов: 1-й – от 4.02 до 5.38, 2-й – от 5.38 до 6.8, 3-й – от 6.8 до 9.0 мол. % Zn.

Целью настоящей работы является получение монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ из шихты, синтезированной методом гомогенного легирования (ГЛ) на основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ с концентрацией Zn, относящейся к первому концентрационному участку; изучение их монокристаллическости, фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности; проведение сравнительного анализа с кристаллами прямого легирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ с концентрацией $[\text{Zn}] = 4.5$ мол. % получали в соответствии с технологической схемой, приведенной в работе [14]. Примесь Zn вводили путем сорбции ионов цинка в высокочистый гидроксид ниобия при его смешивании с азотнокислым раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (“ос. ч.”) заданной концентрации. Гидроксидный осадок после операций фильтрации и промывки сушили и прокаливали при 1000°C в течение 3 ч.

Для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) гранулированную шихту конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0.946$), легированную цинком, получали методом синтеза-грануляции из смеси Li_2CO_3 (“ос. ч.”) и прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$. Расчет необходимого количества Li_2CO_3 проводили на чистый Nb_2O_5 . После механоактивации реагентов в течение 24 ч в “пьяной бочке” смесь помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Термообработку проводили в отжиговой печи ПВК1.4-25. Нагрев до 1100°C проводился со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$, после 3-часовой выдержки нагрев продолжали со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 1243°C с последующей выдержкой в течение 5 ч.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) диаметром 40 и длиной цилиндрической части 40 мм были выращены в направлении $[001]$ методом Чохральского из платиновых тиглей с внутренним диаметром 75 мм на воздухе. Использовали ростовые установки индукционного типа, оснащенные системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 мм/ч, скорость вращения – 14 об./мин. Величина осевого градиента $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мм}$. Масса полной загрузки тигля составляла 1150 г, использовалось не более 25% расплава.

С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергали термической обработке при $t = 1200^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Анализ содержания цинка в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$, шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и выращенных кристаллах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu). Погрешность определения данного метода составляла $\sim 2\%$. Фазовый состав шихты, плава анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shi-

madzu). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002.

Монокристаллизацию кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) проводили посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного поляризующего поля при охлаждении образцов со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ в температурном интервале от 1241 до 888°C .

По методикам, описанным в [15], осуществляли контроль степени монокристаллическости кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ путем определения величины статического пьезомодуля (d_{333}) кристаллической були; оценку оптического качества материала исходя из значений среднего количества центров рассеяния в единице объема исследуемых кристаллов.

Стойкость к лазерному повреждению и оптическую однородность монокристаллов определяли методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии, которые подробно изложены в работах [16–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ), относящихся к 1-му концентрационному участку, была синтезирована шихта с концентрацией цинка 4.1 мол. %. По данным химического анализа, содержание в шихте ниобия (62.3 мас. %) и лития (4.36 мас. %) соответствует составу конгруэнтного плавления. Индивидуальное содержание катионных микропримесей в ней, определенное на приборе ДФС-13, составляет (мас. %): Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$, что позволяет отнести ее к “высокочистой”. По данным РФА, шихта представляет собой однофазный продукт.

Методом Чохральского из синтезированной шихты были выращены два монокристалла: 1 из шихты с $[\text{Zn}] = 4.10$ мол. % и 2 – $[\text{Zn}] = 4.15$ мол. %. Кристалл 2 получали путем добавления исходной шихты к плаву кристалла 1.

Результаты обработки экспериментальных данных для выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) (табл. 1) показывают практически неизменную концентрацию цинка вдоль оси роста, поскольку разница концентраций в конусной и торцевой частях близка к погрешности метода определения концентрации цинка (± 0.1 мол. %). Подобное распределение примеси свидетельствует о высокой химической однородности образцов, характерной для условий выращивания с $K_{\text{эф}} = 1$, в то время как для исследуемых монокристаллов коэффициент распределения $K_{\text{эф}} < 1$. Однородное распределение примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ наблюдается и в системе расплав–кристалл–примесь в случае использования метода прямого легирования (ПЛ) [12], когда примесь в виде оксида

Таблица 1. Концентрация цинка в расплаве (C_p), конусе (C_k) и торце (C_t) кристаллов и коэффициент распределения ($K_{эф} = C_k/C_p$) цинка в кристаллах 1, 2 (ГЛ) и 3, 4 (ПЛ)

Кристалл	C_p , мол. %	C_k , мол. %	C_t , мол. %	$\Delta C = C_k - C_t$, мол. %	$K_{эф}$
1	4.10	3.87	3.76	0.11	0.944
2	4.15	3.85	3.78	0.07	0.928
3	4.02	3.43	3.53	0.1	0.853
4	5.38	3.95	3.86	0.09	0.734

ZnO вводится в шихту перед наплавлением тигля (табл. 1, кристаллы 3 и 4). Однако величина $K_{эф}$ при выращивании монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) выше. Установлено, что использование ГЛ-шихты с концентрациями цинка в области 1-го концентрационного порога позволяет получать кристаллы с большим содержанием цинка на $\sim 10\%$. Вероятно, при ПЛ кристаллов ниобата лития мы имеем качественно иную структуру расплава, которая обуславливает меньшие значения коэффициентов распределения примеси во всем исследуемом диапазоне.

Результаты исследований методом РФА плазов кристаллов 1 и 2 (ГЛ) свидетельствуют о том, что их выращивание производится из однофазных расплавов, содержащих фазу LiNbO_3 [20] (карточка 88-0289). В то же время РФА торцевой части були кристаллов 3 и 4 (ПЛ) подтверждает наличие в ней двух фаз: LiNbO_3 и Li_3NbO_4 (карточка 75-0902), что создает необходимость отбраковки части кристаллической були.

Результаты экспресс-оценки оптического качества полученных образцов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) выявили полное отсутствие в них как протяженных дефектов, так и центров рассеяния, что свидетельствует о высокой оптической чистоте материала.

На рис. 1 представлены зависимости $Q_n = f(F)$ для исследуемых кристаллов до и после процесса монодоменизации. На образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) проведены три этапа измерений с выдержкой образцов в короткозамкнутом состоянии 1 ч между этапами. Для построения графиков использованы усредненные значения. Из рис. 1 видно, что выращенные кристаллы в исходном состоянии практически не обладают пьезоэлектрическим эффектом, наблюдается лишь слабая линейная зависимость $Q_n = f(F)$, $d_{333} < 1$. В результате ВТЭДО монокристаллов путем приложения постоянного поляризующего поля при охлаждении образцов со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ в температурном интервале от 1241 до 888°C наблюдается отчетливый пьезоэлектрический эффект (рис. 1, зависимости 1', 2') вследствие появления устойчивой униполярности исследуемых кристаллов.

В результате проведенных расчетов получены значения пьезомодуля d_{333} для каждого из образ-

цов: $d_{333} = 10.7 \times 10^{-12}$ Кл/Н (кристалл 1) и $d_{333} = 8.5 \times 10^{-12}$ Кл/Н (кристалл 2). Несмотря на достаточно высокие значения пьезомодуля исследуемых кристаллов, близкие к справочным данным ($d_{333} \geq 8 \times 10^{-12}$ Кл/Н) [21], на графике $Q_n = f(F)$ (зависимость 2') виден незначительный скачок поляризационного заряда Q_n и, как следствие, отклонение графика от линейности. Это свидетельствует о влиянии создаваемого нагрузкой поля на остаточные домены или неуравновешенные заряды, вероятно, оставшиеся после прохождения процесса монодоменизации. Кристалл 1 характеризуется более высоким значением пьезомодуля, зависимость $Q_n = f(F)$ для него имеет линейный характер.

В экспериментах по ФИРС (рис. 2) вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла, лазерный луч направлен вдоль оси X . Для обоих исследованных кристаллов фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния не изменяется во времени и сохраняет форму на протяжении всего эксперимента. В то же время, картины ФИРС кристалла 2 (рис. 2г–2е) имеют чуть более размытый характер, что указывает на несколько большую рассеивающую способность этого кристалла по сравнению с кристаллом 1, что может быть связано с меньшей степенью монодомениности кристалла 2.

Исследованы коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) 1 и 2 (рис. 3 и 4). При сканировании по плоскости входной грани они различаются (фрагменты а, б, и в, г). Из рис. 3а, 3в, 4а, 4в видно, что коноскопические картины практически идеальные, соответствуют картинам одноосного кристалла хорошего оптического качества. Коноскопические картины на рис. 3б, 3г, 4б, 4г имеют слабые признаки аномальной оптической двуосности, проявляющиеся в незначительном вытягивании “мальтийского” креста по вертикали от центра к соответствующему направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Разрыва “мальтийского” креста в центре не наблюдается. Изохроны сохраняют круговую симметрию. Появление аномальной оптической двуосности на коноскопических картинах может

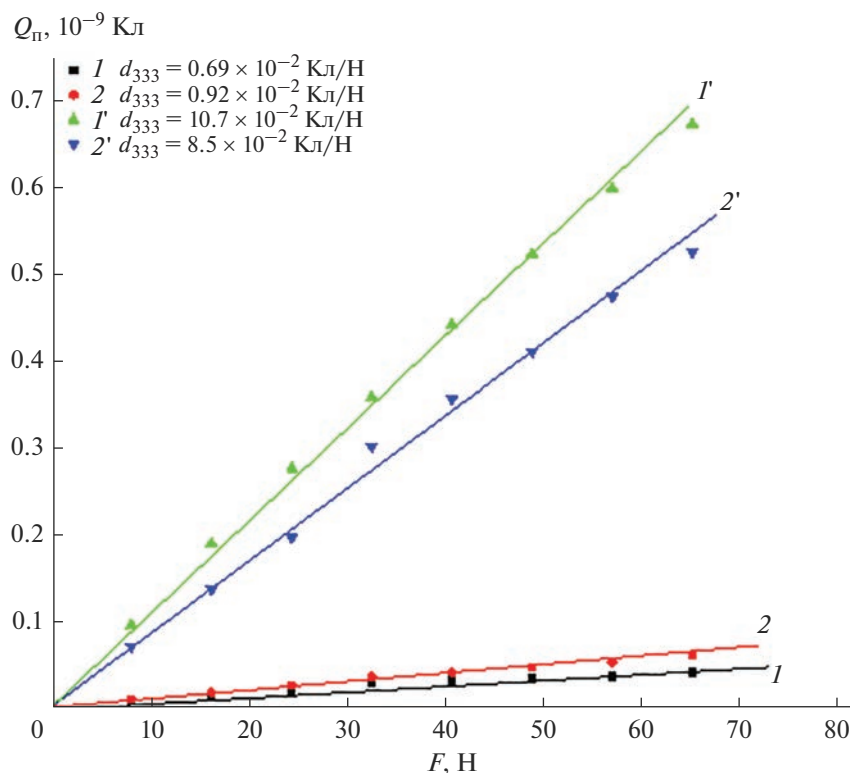


Рис. 1. Зависимости $Q_p = f(F)$ для кристаллов 1 и 2 до и после монодоменизации (1', 2') (Q_p – величина поляризационного заряда, F – прилагаемая сила).

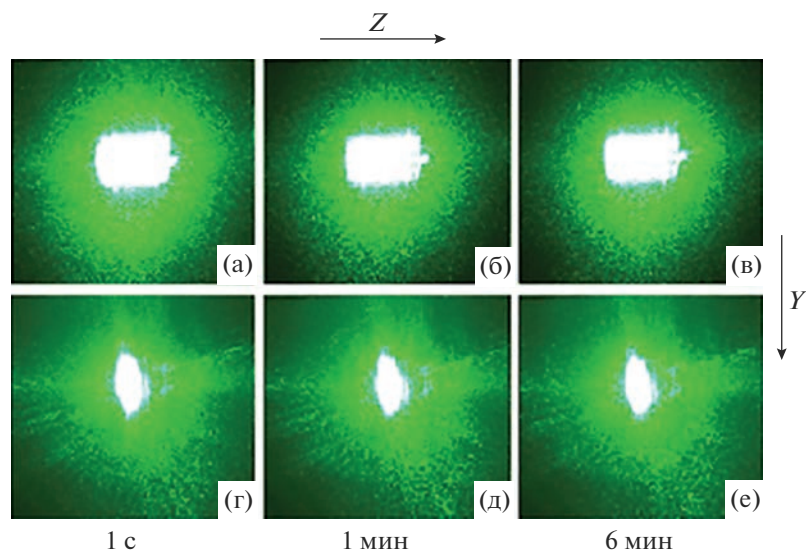


Рис. 2. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ 1 (а–в), 2 (г–е) ($\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт).

быть связано с неоднородным вхождением примеси в структуру кристалла. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не наблюдается. Таким образом, коноскопические картины и исследования ФИРС обоих кристаллов показы-

вают отсутствие фоторефрактивного отклика и указывают на их достаточно высокую оптическую однородность.

Проведены дополнительные исследования ФИРС и коноскопии кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ПЛ), выращенного из расплава с $C_p = 5.38$ мол. % Zn

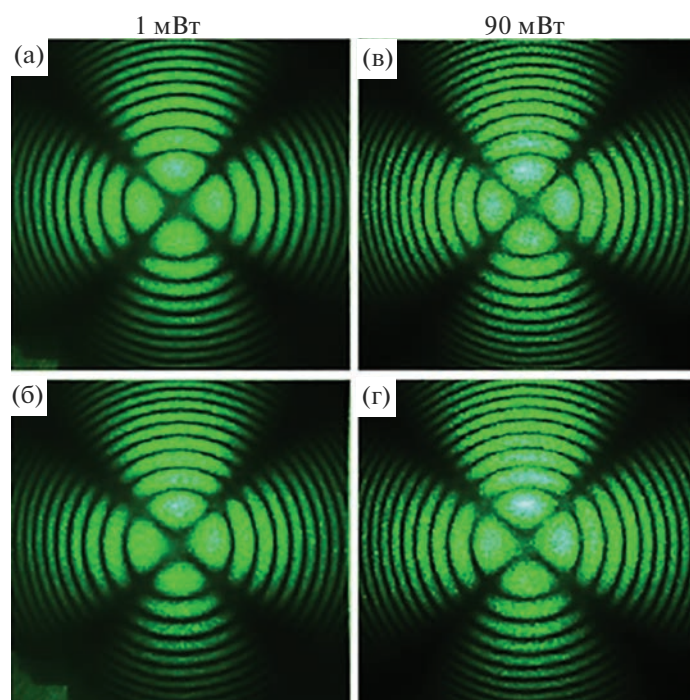


Рис. 3. Коноскопические картины кристалла 1 (пластина толщиной 3 мм, $\lambda = 532$ нм, $P = 1$ и 90 мВт).

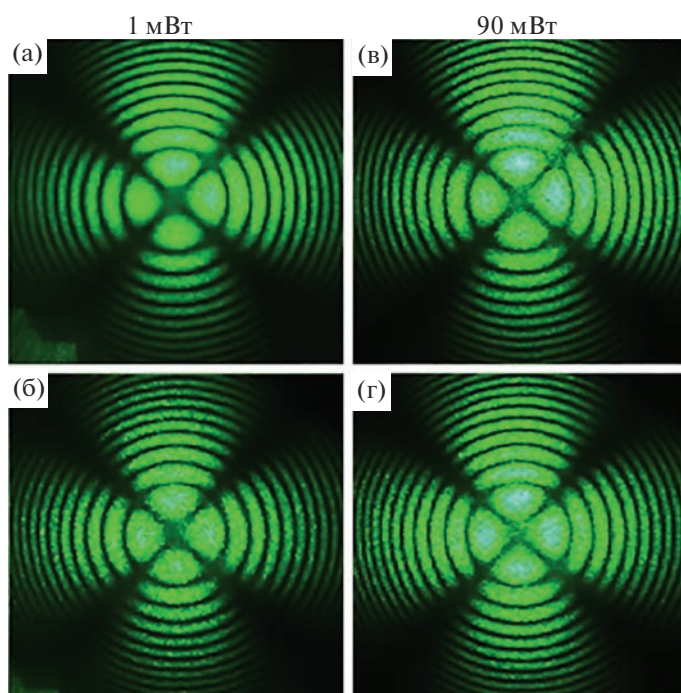


Рис. 4. Коноскопические картины кристалла 2 (пластина толщиной 3 мм, $\lambda = 532$ нм, $P = 1$ и 90 мВт).

(кристалл 4). Результаты ФИРС и коноскопии представлены на рис. 5, 6.

Для исследованного кристалла фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое

рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния незначительно изменяется в течение первой минуты, далее во времени не изменяется, сохраняет форму на протяжении 6 мин. Необходимо отметить отсутствие на картинах

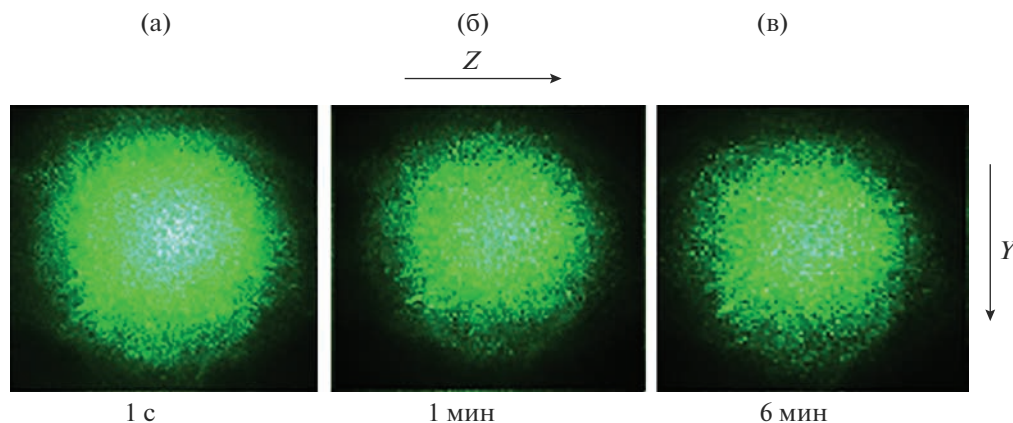


Рис. 5. Картины ФИРС кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ПЛ) ($C_p = 5.38$ мол. % Zn) (пластина толщиной 3 мм, $\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт).

ФИРС центрального слоя, отвечающего сечению лазерного луча, что указывает на диссипацию энергии лазерного луча на дефектах структуры кристалла. Это также подтверждается уменьшением диаметра картины рассеяния в течение первой минуты.

При сканировании по плоскости входной грани кристалла получены незначительно отличающиеся коноскопические картины (рис. 6, фрагменты а, б и в, г). Зафиксировано слабое просветление в области левой верхней ветви “мальтийского” креста, на коноскопических картинах на рис. 6б, 6г наблюдается незначительное вытягивание “мальтийского” креста в вертикальном направлении,

соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Разрыва “мальтийского” креста не наблюдается, изохромы сохраняют круговую симметрию. Подобная деформация коноскопических картин обусловлена небольшой аномальной оптической двуосностью исследованного кристалла.

Проведенные исследования указывают на высокую оптическую однородность исследованного кристалла, сравнимую с характеристиками кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) 1 и 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы ниобата лития из шихты $\text{LiNbO}_3\text{:}4.1$ мол. % Zn, синтезированной методом ГЛ с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:}4.5$ мол. % Zn. Установлено, что в концентрационном диапазоне 4.02–5.38 мол. % Zn ГЛ-кристаллы содержат на ~10% больше примеси цинка по сравнению с ПЛ-кристаллами и имеют более высокие значения эффективного коэффициента распределения. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ГЛ) выращиваются из однофазного расплава и не имеют ограничений в доле закристаллизовавшегося расплава, при которой возможно получение прозрачной монокристаллической були без включений других фаз.

Экспресс-оценка оптического качества кристаллов показала полное отсутствие в них микродефектов и центров рассеяния. Пьезоакустическим методом подтверждена их монокристаллическость. Значения пьезомодуля для исследуемых кристаллов составили: $d_{333} = 10.7 \times 10^{-12}$ Кл/Н (кристалл 1) и $d_{333} = 8.5 \times 10^{-12}$ Кл/Н (2). Исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ методами ФИРС и лазерной коноскопии подтвердили высокую степень их оптической однородности и отсутствие фоторефрактивно-

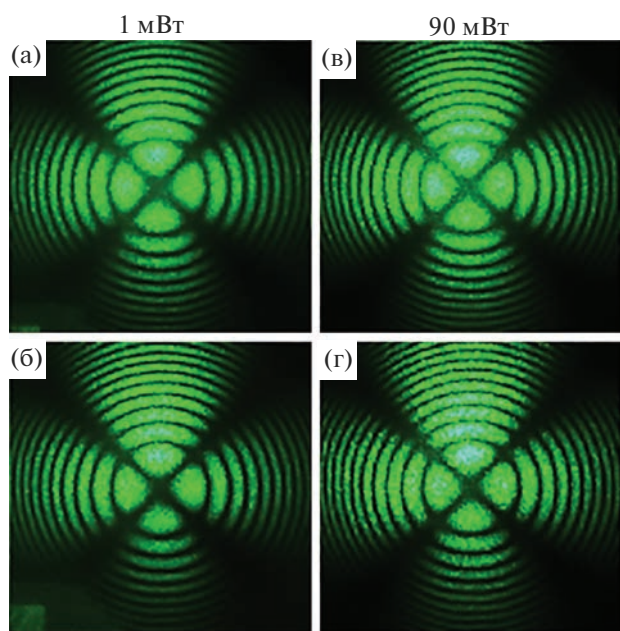


Рис. 6. Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (ПЛ) ($C_p = 5.38$ мол. % Zn) (пластина толщиной 3 мм, $\lambda = 532$ нм, $P = 1$ и 90 мВт).

го отклика, что указывает на стойкость материала к лазерному повреждению.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ аналогичного качества могут быть выращены из ПЛ-расплава с $[\text{Zn}] = 4.02$ или 5.38 мол. %, но из-за включений других фаз их габариты (длина цилиндрической части) ограничены. Таким образом, выбор технологии выращивания крупногабаритных монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ для массового производства будет определяться расчетом ее экономической эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1192–1201.
2. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N. Refractive Indices of Zn-Doped Lithium Niobate // Opt. Mater. 1995. V. 4. P. 791–795.
[https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00018-6](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00018-6)
3. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612–617.
4. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. Growth and Properties of Zn Doped Lithium Niobate Crystal // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 537–540.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01614-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01614-1)
5. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. Influence of Zn Doping on Electrooptical Properties and Structure Parameters of Lithium Niobate Crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 795–799.
<https://doi.org/10.1007/s003400050706>
6. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.Y. ZnO-Doped LiNbO_3 Single Crystals Studied by X-ray and Density Measurements // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. № 6. P. 769–774.
<https://doi.org/10.1007/s00340-004-1503-9>
7. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M.D. Photorefractive Damage in Congruent LiNbO_3 . Part I. Zinc Doped Lithium Niobate Crystals // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 416. P. 012001.
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/416/1/012001>.
8. Uda S., Tiller W.A. The Dissociation and Ionization of LiNbO_3 Melts // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. № 1–2. P. 155–190.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90185-L](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90185-L)
9. Kimura H., Koizumi H., Uchida T., Uda S. Influence of Impurity Doping on the Partitioning of Intrinsic Ionic Species During the Growth of LiNbO_3 Crystal from the Melt // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 1553–1558.
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.09.178>
10. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Kravchenko O.E., Yanichev A.A., Sidorov N.V. Structure and Optical Homogeneity of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ Crystals Grown from Different Charges // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 7. P. 715–720.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513060083>
11. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Efremov I.N., Teplyakova N.A., Manukovskaya D.V. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Single Crystals // Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. N.Y. Springer Nature, 2016. P. 87–99.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-26324-3_7
12. 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.
13. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The Search of Homogeneity of LiNbO_3 Crystals Grown of Charge with Different Genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113–118.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038>
14. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цв. металлы. 2012. № 5. С. 89–92.
15. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных бором // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X>
16. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.
17. Сюй А.В., Сидоров Н.В., Антонычева Е.А. Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Хабаровск: ДВГУПС, 2011. 108 с.
18. Pikoul O.Y. Determination of Optical Sign of a Crystal by Conoscopic Method // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 949–954.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810025161>
19. Пиккуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В., Строганов В.И., Рудой К.А., Толстов Е.В., Криштон В.В. Особенности оптической системы для создания коноскопических фигур больших размеров // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. № 12. С. 53–55.
20. Hsu R., Maslen E.N., Boulay D., Ishizawa N. Synchrotron X-ray Studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 // Acta Crystallogr., Sect. B. 1997. V. 53. P. 420–428.
<https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>
21. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.

УДК 546.663:666.3-492.2:54.057:537.621.5

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТЕРБИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. Р. Н. Максимов^{1, 2, *, **}, В. В. Платонов¹,
В. В. Осипов¹, Г. Р. Карагедов³, А. С. Юровских², А. В. Спирина¹, В. А. Шитов¹

¹Институт электрофизики УрО Российской академии наук,
ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: romanmaksimov@e1.ru

**e-mail: r.n.maksimov@urfu.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

Сообщается о синтезе наноразмерных частиц полупрозрачного оксида тербия (Tb_2O_3) методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной сварочной смеси 95% Ag + 5% H_2 с использованием волоконного иттербиевого лазера со средней мощностью 300 Вт. Исследованы морфологические и структурные особенности полученного нанопорошка, его термическое поведение и магнитные свойства, а также динамика уплотнения в процессе нагрева до 1450°C в вакууме. Синтезированные частицы имели форму, близкую к сферической, средний размер 13 нм и моноклинную кристаллическую структуру, необратимое преобразование которой в кубическую структуру с симметрией $Ia\bar{3}$ достигалось посредством обжига в аргоне или вакууме при температурах около 750 и 1050°C соответственно. С использованием измеренной температурной зависимости удельной намагниченности установлены значения парамагнитной температуры Кюри ($\theta_p = -11.8$ К), постоянной Кюри ($C = 11.74$ К эме/(моль Э)) и эффективного магнитного момента ($\mu_{eff} = 9.69 \mu_B/Tb$), указывающие на преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами тербия и на предельно низкое содержание ионов Tb^{4+} в нанопорошке. Показана возможность изготовления прозрачной керамики Tb_2O_3 с помощью консолидации предспеченных наночастиц методом горячего изостатического прессования в течение 2 ч при температуре 1450°C и давлении 200 МПа.

Ключевые слова: лазерный синтез, горячее изостатическое прессование, полиморфное превращение, магнитный момент, прозрачная керамика

DOI: 10.31857/S0002337X23020112, **EDN:** YDRFJY

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе полупрозрачного оксида тербия (Tb_2O_3), обладающие высокой постоянной Верде (до 154 рад/(Тл м) на длине волны 1064 нм), привлекли значительный интерес как перспективные магнитоактивные среды для изоляторов Фарадея, используемых в мощных лазерных источниках ближнего ИК-диапазона [1–3]. Интенсивность исследований и разработок в этом направлении резко возросла после того, как в 2015 г. впервые был получен монокристалл кубического Tb_2O_3 объемом несколько мм³ флюсовым методом в контролируемой атмосфере [4]. Вскоре после этого было показано,

что керамические материалы из полупрозрачного оксида тербия обладают важными преимуществами по сравнению с монокристаллическими аналогами, включая большие размеры и улучшенное оптическое качество [5, 6].

Основная трудность при изготовлении высокопрозрачной Tb_2O_3 -керамики заключается в достижении беспористой микроструктуры спекаемого материала при температурах ниже точки обратимого фазового перехода оксида тербия из кубической в моноклинную структуру (~1550°C) [7–9]. Для стабилизации кубической фазы могут быть использованы изовалентные добавки Y_2O_3 или Lu_2O_3 [5, 6, 10–12], образующие с Tb_2O_3 твер-

дые растворы замещения. В данном случае частичное замещение тербия на иттрий или лютеций с отличающимися ионными радиусами и молярными массами приводит к нежелательному разупорядочению кристаллической решетки и, как следствие, к снижению теплопроводности материала и его постоянной Верде. Также для повышения оптического качества иногда применяются гетеровалентные добавки (например, ZrO_2 [6]), которые тормозят интенсивный рост зерен керамики в определенном интервале температур благодаря формированию твердого раствора в приграничной области, тем самым позволяя предотвратить захват пор кристаллитами. Однако подобные добавки способны образовывать точечные дефекты в решетке оксидов, вызывающие поглощение лазерного излучения в области 1 мкм [13, 14].

По этим причинам передовые разработки методов синтеза высокопрозрачной оксидной керамики для лазерных приложений основываются на отказе от введения каких-либо спекающих добавок в процессе их изготовления [15–17]. Это становится возможным благодаря использованию ультрадисперсных порошков, способных спекаться до практически нулевой пористости при относительно низких температурах. В последние годы были довольно подробно изучены характеристики и особенности получения порошков оксида тербия с помощью методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и термического разложения различных прекурсоров [9, 18–20]. Однако полученные порошки состояли из довольно крупных агрегатов с губкообразной пористой морфологией, что предопределило их невысокую активность к спеканию при отсутствии добавок.

Альтернативным способом получения наночастиц оксидов является лазерный метод, который заключается в испарении твердой мишени излучением мощного лазера с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. Процессы синтеза слабоагломерированных нанопорошков на основе ZrO_2 и Y_2O_3 с размерами частиц 10–20 нм с помощью CO_2 - и волоконного иттербиевого лазеров исследованы в работах [21, 22]. Следует отметить, что свойства получаемых наночастиц во многом зависят от давления и состава буферного газа, что можно использовать для изменения степени окисления ионов металла в процессе синтеза некоторых оксидов. В случае с оксидом тербия это особенно интересно, поскольку присутствие четырехвалентных ионов Tb даже в малой концентрации оказывает негативное влияние на магнитооптические характеристики керамики [6, 23].

Целью данной работы является исследование свойств наноразмерных частиц Tb_2O_3 , синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде, и оценка возможности их консолидации в прозрачный керамический материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок Tb_2O_3 синтезировали методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной сварочной смеси 95% Ar + 5% H_2 , выполняющей функцию восстановительной среды, с использованием экспериментальной установки на основе волоконного иттербиевого лазера ЛС-07Н ($\lambda = 1070$ нм, ООО НТО “ИРЭ-Полус”, Россия), подробное описание которой представлено в работе [22]. Основные параметры лазерного излучения в процессе получения наночастиц были следующими: средняя мощность $P_{avg} = 300$ Вт, длительность импульсов $\tau = 120$ мкс, частота следования импульсов $\nu = 4.17$ кГц, диаметр пятна на поверхности мишени $d_s = 430$ мкм, линейная скорость перемещения лазерного пучка $v_l = 67$ см/с, объемный расход сварочной смеси $Q_v = 4–5$ м³/ч. Изготовление мишени осуществлялось посредством одноосного прессования порошка оксида тербия (торговое наименование Tb_4O_7 , ООО “Ланхит”, Россия) под давлением 20 МПа в цилиндрическую заготовку диаметром 65 и толщиной 25 мм с ее последующим обжигом при температуре 1250°C в течение 5 ч.

Морфология синтезированного нанопорошка оксида тербия исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL Ltd., Япония). По полученным фотографиям проводились измерение эквивалентного диаметра не менее 800 частиц и построение их распределения по размерам. Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$ нанопорошка измерялась методом БЭТ с использованием газоадсорбционного анализатора TriStar 3000 (Micromeritics, США). С целью установления процессов, протекающих при термообработке наночастиц в различной среде, проводились термический и высокотемпературный рентгенофазовый анализы с помощью дериватографа Diamond TG-DTA (PerkinElmer, США) и дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия), оснащенного печью Anton Paar HTK 2000N. Спектр инфракрасного поглощения пробы нанопорошка измерялся в диапазоне волновых чисел 450–4000 см⁻¹ с использованием ИК-Фурье-спектрометра Spectrum One (PerkinElmer, США).

Магнитные характеристики наночастиц исследовались в диапазоне температур 2–300 К при напряженности магнитного поля 500 Эс с помощью установки MPMS-XL-7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе сверхпроводящего квантового интерферометра. Регистрация кривых усадки нанопорошка, предварительно спрессованного под давлением 50 МПа, производилась при нагреве компакта до 1450°C со скоростью 3°C/мин при остаточном давлении 0.4 Па в горизонтальном dilatометре

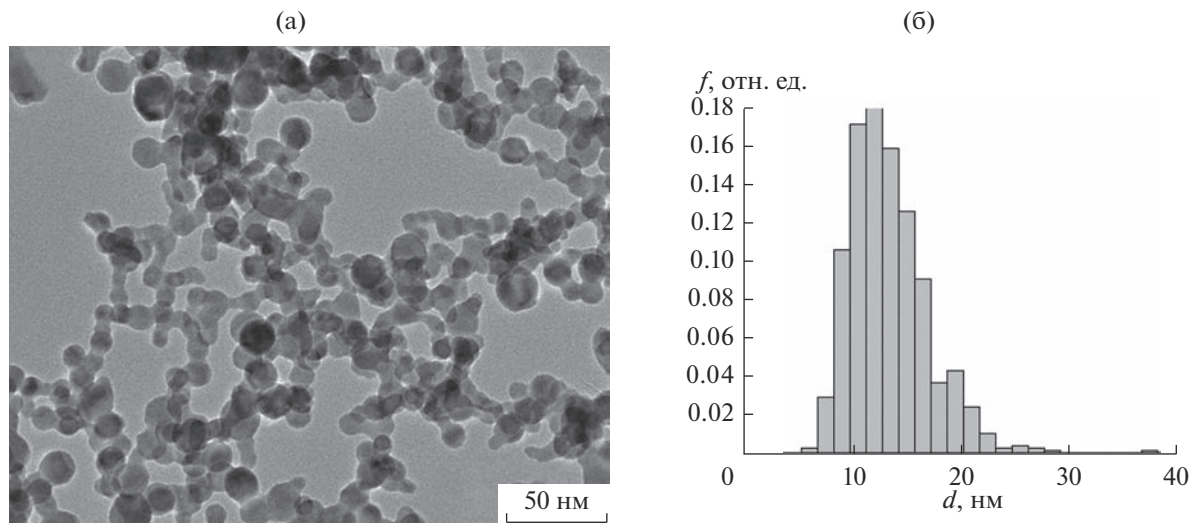


Рис. 1. Микрофотография наночастиц оксида тербия (а), синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде, и гистограмма их распределения по размерам (б).

DIL 402 C (NETZSCH, Германия) с оснасткой из оксида алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено характерное ПЭМ-изображение наночастиц оксида тербия, синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде. Видно, что частицы имеют почти сферическую форму и собраны в слабосвязанные агрегаты. Их распределение по размерам является логнормальным (рис. 1б), а средний арифметический размер равен 12.8 нм. Удельная площадь поверхности нанопорошка составляла 51.2 м²/г, что соответствует среднему диаметру 13.7 нм, рассчитанному по формуле $d_{БЭТ} = 6/(\rho S_{БЭТ})$, где ρ — плотность оксида тербия. Слабая степень агломерации, сферическая форма и малые размеры частиц являются подходящими свойствами для равномерной укладки и уплотнения порошкового компакта до заданной плотности при температурах, не превышающих точку фазового перехода Tb₂O₃.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходная мишень содержала две кристаллические фазы оксида тербия:

1) Tb₁₁O₂₀ (TbO_{1.82}) с триклинной решеткой типа $P\bar{1}$ ($a = 6.508$ Å, $b = 9.83$ Å, $c = 6.483$ Å, $\alpha = 90.019^\circ$, $\beta = 99.966^\circ$, $\gamma = 95.881^\circ$, ICSD PDF № 03-065-4511) в количестве 86 мас. %;

2) TbO_{1.81} с кубической решеткой типа $Fm\bar{3}m$ ($a = 5.297$ Å, ICSD PDF № 01-075-0275) в количестве 14 мас. %.

Поскольку триклинная решетка образуется только у высших оксидов тербия (TbO_{1.72–1.82})

[24], можно заключить, что химический состав исходной мишени был близок к TbO_{1.82}.

На рис. 2 показана эволюция фазового состава наночастиц оксида тербия в процессе их нагрева до 1150°C в вакууме. Дифрактограмма, полученная при комнатной температуре, состоит из линий слабой интенсивности, что обусловлено малым размером областей когерентного рассеяния, и может быть однозначно интерпретирована в рамках известной моноклинной B -модификации Tb₂O₃ с пр. гр. $C2/m$ (ICSD PDF № 01-074-2131). С использованием полнопрофильного описания дифрактограммы по методу Ритвельда и ПО Bruker TOPAS v5 были установлены параметры решетки: $a = 14.068$ Å, $b = 3.547$ Å, $c = 8.723$ Å, $\beta = 100.2^\circ$. В области 850°C помимо характерных линий моноклинной фазы начинают отчетливо проявляться дополнительные пики при $2\theta = 28.3^\circ$, 32.8° , 34.9° и 37.1° , соответствующие плоскостям (2 2 2), (0 0 4), (4 1 1) и (4 0 2) кубической C -модификации Tb₂O₃ с пр. гр. $Ia\bar{3}$. В диапазоне температур 850–1000°C в образце сосуществуют две фазы, а полное преобразование моноклинной структуры в кубическую реализуется при 1050°C. При дальнейшем охлаждении пробы до комнатной температуры на рентгенограмме наблюдалось только монотонное изменение периода кубической решетки вследствие термического сжатия.

Кристаллизация частиц оксида тербия в моноклинной фазе в процессе газофазного синтеза может объясняться эффектом Гиббса–Томсона [25]. Согласно формуле Лапласа, величина дополнительного давления Δp под искривленной поверхностью сферической капли с радиусом r связана с коэффициентом поверхностного натяжения γ :

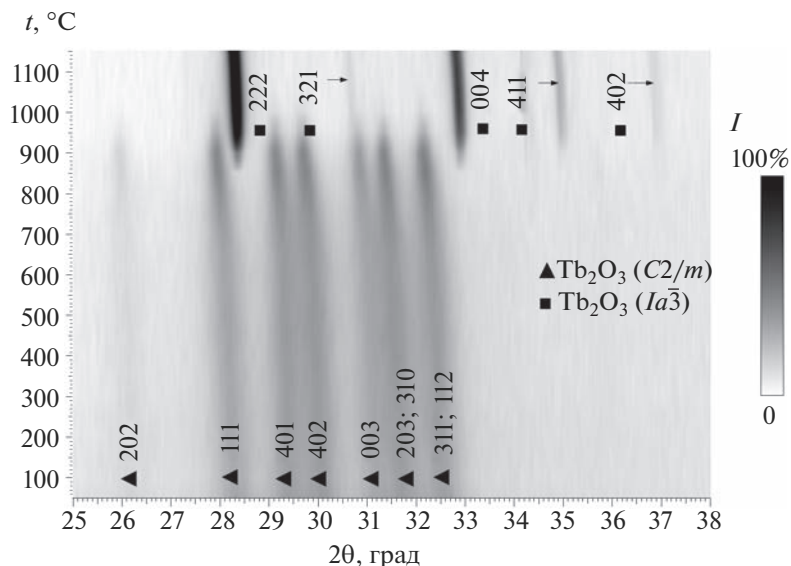


Рис. 2. Терморентгенограмма нанопорошка Tb_2O_3 , иллюстрирующая эволюцию фазового состава в процессе нагрева от 50 до 1150°C в вакууме.

$\Delta p = 2\gamma/r$. Если принять $r = 6.4$ нм и $\gamma = 0.79$ Н/м при 1000°C [26], тогда $\Delta p = 0.25$ ГПа, что совпадает по порядку с экспериментальными данными [27] и является вполне достаточным давлением, чтобы вызвать превращение в моноклинную фазу при получении частиц методом лазерной абляции.

Спектр инфракрасного поглощения нанопорошка Tb_2O_3 (рис. 3) можно разделить на две области, содержащие “примесные” центры поглощения и линии, непосредственно связанные с атомами решетки. Первая область содержит интенсивные полосы при 1630 и 3445 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям группы $\delta(OH)$ и симмет-

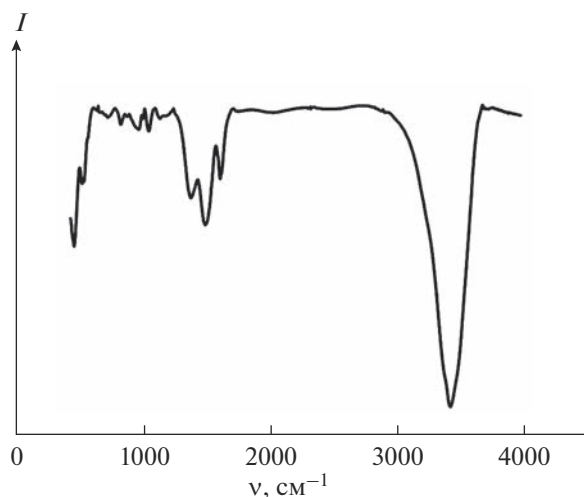


Рис. 3. ИК-спектр поглощения синтезированных наночастиц Tb_2O_3 .

ричным и асимметричным валентным колебаниям $\nu(OH)$ соответственно, которые принадлежат кристаллизационной воде [28]. К этой же области относятся и две линии при 1400 и 1511 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями $\nu(CO)$ [28–30]. Причиной образования гидроксильных и карбонатных групп на поверхности частиц является хемосорбция паров воды и различных газов из воздуха в процессе их сбора и хранения в лабораторных условиях. Остальные же линии, проявляющиеся в интервале 500–1250 cm^{-1} , обусловлены колебаниями решетки, причем линию при 479 cm^{-1} связывают именно с полутормым оксидом тербия [29, 31].

Известно [32], что колебания в оксидных системах включают колебания атомов кислорода относительно стационарной катионной подрешетки и колебания тяжелых катионов относительно друг друга. Колебания катионов Tb–Tb лежат в области меньших волновых чисел, и на рис. 3 они не приводятся. Линии поглощения, лежащие в диапазоне 500–1250 cm^{-1} , наиболее интенсивными из которых являются линии при 743, 847, 988 и 1068 cm^{-1} , соответствуют колебательным модам связей Tb–O за счет смещения атомов кислорода по всем возможным направлениям, находящихся в таких полиэдрах, как, например, TbO_8 или TbO_6 , которые объединяются через общие вершины, ребра или грани в моноклинную структуру.

При нагреве синтезированного нанопорошка в аргоне на кривой ДТА (рис. 4а) в интервале температур 20–350°C проявляются серия эндотермических пиков испарения воды и затяжной экзотермический процесс выгорания органических соединений в окрестности 370°C. Следующий эк-

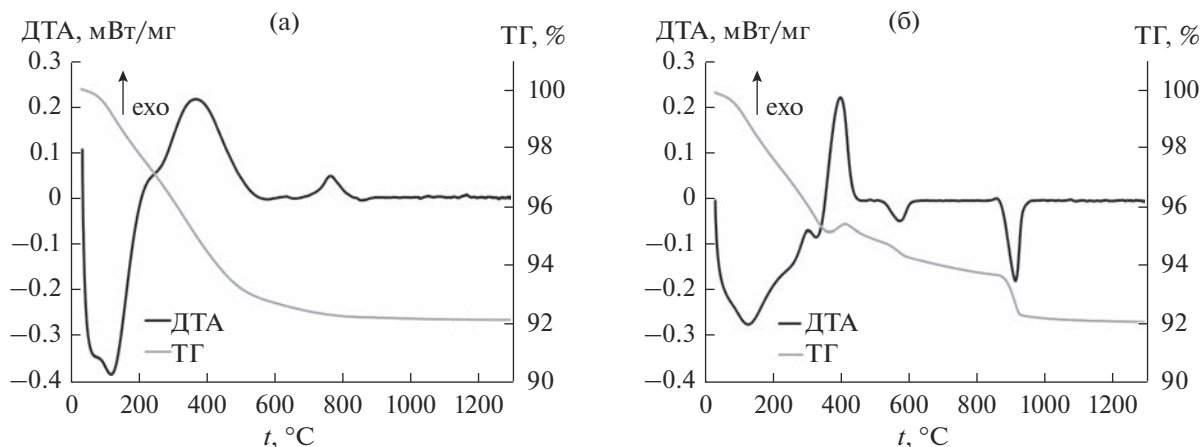


Рис. 4. Результаты термического анализа нанопорошка Tb_2O_3 , нагретого до 1300°C в аргоне (а) и на воздухе (б).

зотермический пик с максимумом при 763°C , по нашему мнению, связан с протеканием фазового превращения Tb_2O_3 из моноклинной в кубическую модификацию, которая полностью сохранилась в пробе после охлаждения до комнатной температуры. В свою очередь, при нагреве полученного нанопорошка на воздухе в интервале температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$ (рис. 4б) также проявляется ряд накладывающихся друг на друга эндотермических пиков, из которых отчетливо выделяются первый (при 118°C) и последний (при 339°C). На этом участке образец теряет 4.7% массы. Далее следует экзотермический процесс, который, в отличие от эксперимента в аргоне, сопровождается увеличением массы пробы на 0.3%, что может быть связано с окислением полупрозрачного оксида тербия до $\text{TbO}_{1.81}$. Затем, в диапазонах $500\text{--}600$ и $870\text{--}940^\circ\text{C}$, наблюдаются два эндотермических пика с максимумами при 575 и 915°C , свидетельствующие о двухстадийном восстановлении пробы до оксида, близкого к Tb_2O_3 . На кривой ТГ эти процессы проявляются в виде резкого уменьшения массы. Однако, согласно данным РФА, при охлаждении порошок вновь окислялся и после остывания содержал две кристаллические фазы — $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ и $\text{TbO}_{1.81}$ в количестве 68 и 32 мас. % соответственно.

Важной характеристикой ультрадисперсных порошков оксида тербия является содержание в них четырехвалентных катионов Tb, которые в отличие от Tb^{3+} не проявляют магнитоактивных свойств. Считается, что косвенным признаком наличия Tb^{4+} является коричневый оттенок порошка, в то время как кубический Tb_2O_3 имеет белый цвет [33]. Согласно результатам работы [33], полупрозрачный оксид тербия с моноклинной структурой обладает, как и в нашем случае, серым оттенком. Это может свидетельствовать о близости состава синтезированного нами нанопорошка к $\text{TbO}_{1.5}$.

Более подробную информацию о химическом составе удалось получить в процессе исследования магнитных свойств синтезированных наночастиц. Для этого значения намагниченности, измеренные в диапазоне $2\text{--}300$ К, использовались с целью нахождения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости $\chi_m(T)$ с учетом следующего выражения [34]:

$$\chi_m(T) = \frac{M(T)M_r}{Hmn}, \quad (1)$$

где $M(T)$ — измеренная намагниченность [эме], M_r — молярная масса оксида тербия (365.85 г/моль), H — напряженность магнитного поля (500 Э), m — масса образца [г] с учетом соединений, адсорбированных на поверхности частиц (7.91% по данным ТГ-анализа), n — число магнитных центров в элементарной ячейке (для Tb_2O_3 $n = 2$). Путем экстраполяции прямолинейной части зависимости $1/\chi_m(T)$ (диапазон $100\text{--}300$ К, рис. 5) к оси температур и нахождения котангенса угла ее наклона были установлены значения парамагнитной температуры Кюри $\theta_p = -11.8$ К и постоянной Кюри $C = 11.74$ К эме/(моль Э). Отрицательный знак θ_p указывает на преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия в исследуемой системе, а порядок данной величины соответствует с данными [19, 33, 35, 36]. Кроме того, сопоставимое значение постоянной Кюри может быть достигнуто путем прокаливании оксида тербия в течение 2 ч при температуре 900°C в атмосфере водорода [35]. Однако подобная термообработка приводит к сильной агломерации частиц, предопределяющей необходимость обязательного использования спекающих добавок в процессе изготовления прозрачной керамики, что неприемлемо в рамках данной работы.

Оценка эффективного магнитного момента μ_{eff} , приходящегося на один парамагнитный центр, по

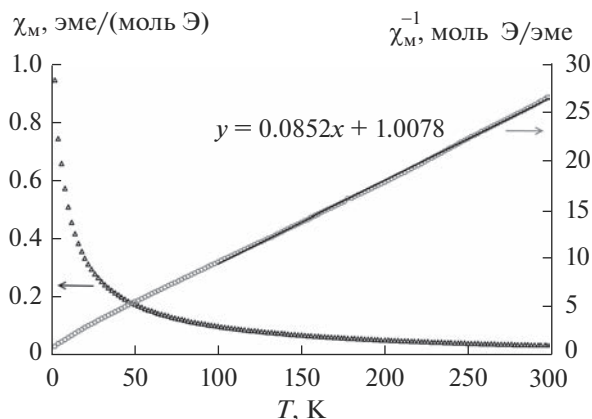


Рис. 5. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости и обратной молярной магнитной восприимчивости синтезированных наночастиц оксида тербия (приведено уравнение линейной функции, описывающей набор значений $1/\chi_M$ в диапазоне 100–300 K).

формуле $\mu_{eff} = 2.828C^{0.5}$ дает значение $9.69 \mu_B/\text{Tb}$, что практически совпадает с расчетным значением $\mu_{cal} = 9.72 \mu_B/\text{Tb}$, предсказанным по правилу Хунда для свободного иона Tb^{3+} : $\mu_{cal} = g_J(J(J+1))^{0.5}$, где $g_J = 3/2$ – множитель Ланде (g -фактор), $J = 6$ – квантовое число, определяющее полный момент количества движения [34]. Этот факт свидетельствует о предельно низком содержании (~2 ат. %) четырехвалентного тербия в полученных наночастицах.

В итоге, стехиометрия наночастиц, синтезированных в восстановительной среде, оказалась близка к $\text{TbO}_{1.5}$, несмотря на более высокое содержание кислорода в лазерной мишени ($\text{TbO}_{1.82}$), что можно объяснить следующим образом. Интенсивное испарение оксида тербия под действием импульсов лазерного излучения длительностью >1 мкс происходит из ванны жидкого расплава с температурой, близкой к температуре кипения, образующейся на поверхности мишени. После окончания воздействия лазерного излучения на конкретный участок мишени расплав остывает очень быстро, и окружающая восстановительная среда предотвращает его окисление. Поэтому химический состав данного участка поверхности при последующем испарении будет отличаться от первоначального. Очевидно, что независимо от соотношения $[\text{O}]/[\text{Tb}]$ в исходной мишени пар будет состоять из TbO , Tb , атомов или молекул кислорода. При конденсации этого пара, наиболее вероятно, сначала будут образовываться наночастицы, близкие по составу к Tb_2O_3 , которые могут в той или иной степени окислиться в зависимости от парциального давления кислорода в лазерном факеле и испарительной камере. По-видимому, использование в эксперименте сварочной смеси

95% $\text{Ag} + 5\% \text{H}_2$ в качестве буферного газа препятствует окислению синтезируемого материала.

С целью получения сведений о динамике уплотнения исследуемого материала и для определения ориентировочной температуры спекания, требуемой для достижения относительной плотности $>95\%$, проводился дилатометрический анализ. На рис. 6 представлены температурные зависимости плотности и скорости усадки порошкового компакта Tb_2O_3 при его нагреве в вакууме со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1450°C . Интересно отметить, что уменьшение линейных размеров образца наблюдается уже в низкотемпературной области ($20\text{--}600^\circ\text{C}$), где усадка составляет $\Delta L/L_0 = -7.4\%$. Это может быть связано с припеканием наночастиц вследствие большого количества энергии, выделившейся в результате затяжного экзотермического процесса (рис. 4а). Затем в диапазоне $600\text{--}950^\circ\text{C}$ плотность компакта растет наиболее стремительно до $5.33 \text{ г}/\text{см}^3$ при максимальной скорости уплотнения, достигающей $d(\Delta L/L_0)/d\tau = -0.2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Дальнейший нагрев до 1100°C не вызывает заметного изменения плотности образца из-за развития двух конкурирующих процессов: с одной стороны – температурной усадки, с другой – расширения, вызванного полиморфным превращением оксида тербия. Затем уплотнение материала продолжается вплоть до конечной температуры 1450°C , при которой плотность образца достигает $7.17 \text{ г}/\text{см}^3$, что соответствует 91.2% относительно плотности кубического Tb_2O_3 ($7.86 \text{ г}/\text{см}^3$). Несмотря на почти трехкратное увеличение объема элементарной ячейки вследствие фазового преобразования $B \rightarrow C$, протекающего непосредственно в процессе усадки порошкового компакта, образец после спекания сохранял свою целостность. Следует отметить, что синтезированные наночастицы обладают более высокой активностью к спеканию по сравнению с ультрадисперсным порошком оксида тербия, полученным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [37], который уплотняется лишь до $6.475 \text{ г}/\text{см}^3$ ($\rho_{\text{отн}} = 82\%$) при близких условиях дилатометрического эксперимента.

Для демонстрации возможности изготовления прозрачной керамики из синтезированного нанопорошка приготавливалась цилиндрическая заготовка диаметром 14 и толщиной 2.5 мм методом одноосного статического прессования при давлении 50 МПа. Предварительное спекание компакта осуществлялось в вакуумной печи при температуре 1400°C в течение 1 ч и давлении остаточных газов на уровне 10^{-4} Па. Относительная плотность образца на данной стадии составляла 97.7%. Последующее уплотнение керамического материала проводилось методом горячего изостатического прессования (ГИП) в установке AIR6-30H (Amer-

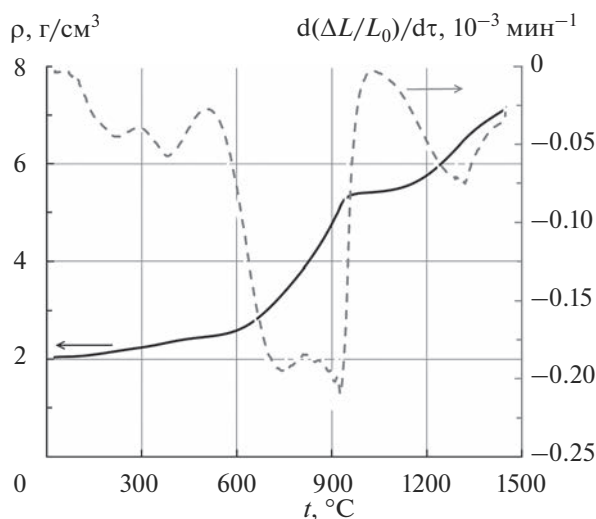


Рис. 6. Зависимости плотности и скорости усадки порошкового компакта Tb_2O_3 от температуры в процессе спекания в dilatометре.

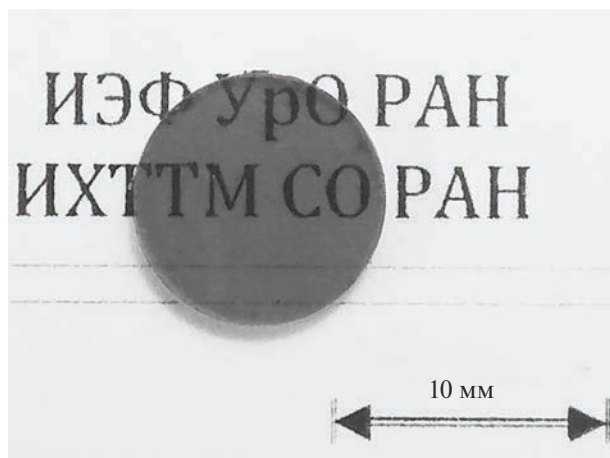


Рис. 7. Фотография полученного образца прозрачной Tb_2O_3 -керамики.

ican Isostatic Presses, США) в течение 2 ч при температуре 1450°C и давлении 200 МПа. Данная обработка обеспечила практически полное устранение остаточной пористости, в результате чего керамика стала визуально прозрачной (рис. 7). Темный оттенок образца может свидетельствовать о наличии кислородных вакансий, образованных по причине проведения ГИП в печи с графитовыми нагревателями. Достижение высокого оптического и структурного совершенства получаемых образцов представляется возможным за счет нахождения оптимальных условий предварительного спекания и ГИП, а также финального осветляющего обжига с целью ликвидации центров окраски, что требует проведения дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной газовой смеси 95% Ar + 5% H_2 синтезированы наночастицы оксида тербия с моноклинной кристаллической структурой (B-модификация), средним размером 13 нм и формой, близкой к сферической. С использованием результатов РФА и ТГ/ДТА установлены характерные температуры необратимого фазового преобразования частиц из моноклинной в кубическую C-модификацию Tb_2O_3 в вакууме (1050°C) и аргоне (763°C).

С помощью SQUID-магнитометрии определены магнитные характеристики синтезированного материала, такие как парамагнитная температура Кюри ($\theta_p = -11.8$ К) и постоянная Кюри $C = 11.74$ К эме/(моль Э), а также эффективный магнитный момент иона тербия в наноразмерном оксиде $\mu_{\text{eff}} = 9.69 \mu_B/\text{Tb}$, который практически совпадает с расчетным значением $\mu_{\text{cal}} = 9.72 \mu_B/\text{Tb}$ для свободного иона Tb^{3+} , указывая тем самым на предельно низкое содержание четырехвалентного тербия. Следовательно, применение восстановительной среды в процессе лазерной абляции эффективно препятствует окислению тербия, а сам метод является перспективным для синтеза индивидуальных наночастиц $\text{TbO}_{1.5}$, обладающих рекордно высоким значением магнитного момента.

Из наночастиц оксида тербия со сферической морфологией и малым размером, синтезированных в настоящей работе, впервые без использования спекающих и/или модифицирующих добавок изготовлена прозрачная Tb_2O_3 -керамика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00658, <https://rscf.ru/project/22-23-00658/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai J., Li J. Promising Magneto-Optical Ceramics for High Power Faraday Isolators // *Scr. Mater.* 2018. V. 155. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.031>
2. Vojna D., Slezak O., Lucianetti A., Mocek T. Verdet Constant of Magneto-Active Materials Developed for High-Power Faraday Devices // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 15. P. 3160. <https://doi.org/10.3390/app9153160>
3. Carothers K.J., Norwood R.A., Pyun J. High Verdet Constant Materials for Magneto-Optical Faraday Rotation: A Review // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 6. P. 2531–2544. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00158>

4. *Veber P., Velazquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourta R.* Flux Growth at 1230°C of Cubic Tb₂O₃ Single Crystals and Characterization of Their Optical and Magnetic Properties // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. № 3. P. 492–497. <https://doi.org/10.1039/C4CE02006E>
5. *Ikesue A., Aung Y.L., Makikawa S., Yahagi A.* Polycrystalline (Tb_xY_{1-x})₂O₃ Faraday Rotator // *Opt. Lett.* 2017. V. 42. № 21. P. 4399–4401. <https://doi.org/10.1364/OL.42.004399>
6. *Ikesue A., Aung Y.L., Makikawa S., Yahagi A.* Total Performance of Magneto-Optical Ceramics with a Bixbyite Structure // *Materials*. 2019. V. 12. № 3. P. 421. <https://doi.org/10.3390/ma12030421>
7. *Zinkevich M.* Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. № 4. P. 597–647. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
8. *Zhang J., Chen H., Wang J., Wang D., Han D., Zhang J., Wang S.* Phase Transformation Process of Tb₂O₃ at Elevated Temperatures // *Scr. Mater.* 2019. V. 171. P. 108–111. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3391561>
9. *Balabanov S.S., Permin D.A., Rostokina E.Ye., Egorov S.V., Sorokin A.A., Kuznetsov D.D.* Synthesis and Structural Characterization of Ultrafine Terbium Oxide Powders // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 18. P. 16569–16574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.044>
10. *Zhang J., Chen H., Wang J., Wang D., Han D., Zhang J., Wang S.* Preparation of (Tb_{1-x}Lu_x)₂O₃ Transparent Ceramics by Solid Solution for Magneto-Optical Application // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 41. № 4. P. 2818–2825. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.034>
11. *Yang M., Zhou D., Xu J., Tian T., Jia R., Wang Z.* Fabrication and Magneto-Optical Property of Yttria Stabilized Tb₂O₃ Transparent Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 15. P. 5005–5009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.010>
12. *Snetkov I.L., Permin D.A., Balabanov S.S., Palashov O.V.* Wavelength Dependence of Verdet Constant of Tb³⁺:Y₂O₃ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 16. P. 161905(1–3). <https://doi.org/10.1063/1.4947432>
13. *Gaume R., He Y., Markosyan A., Byer R.L.* Effect of Si-Induced Defects on 1µm Absorption Losses in Laser-Grade YAG Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 9. 093104. <https://doi.org/10.1063/1.4709756>
14. *Wang J., Yin D., Ma J., Liu P., Wang Y., Dong Z., Kong L.B., Tang D.* Pump Laser Induced Photodarkening in ZrO₂-Doped Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 2–3. P. 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.003>
15. *Ikesue A., Aung Y.L.* Synthesis of Yb:YAG Ceramics without Sintering Additives and Their Performance // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 1. P. 26–30. <https://doi.org/10.1111/jace.14588>
16. *Yin D., Ma J., Liu P., Yao B., Wang J., Dong Z., Kong L.B., Tang D.* Submicron-Grained Yb:Lu₂O₃ Transparent Ceramics with Lasing Quality // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 5. P. 2587–2592. <https://doi.org/10.1111/jace.16105>
17. *Li Q., Wang J., Ma J., Ni M., Yang F., Liu P., Lee K.Y., Hsiang H.-I., Shen D., Tang D.* Fabrication of High-Efficiency Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics without Photodarkening // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 5. P. 3375–3381. <https://doi.org/10.1111/jace.18305>
18. *Abu-Zied B.M., Mohamed A.-R.N., Asiri A.M.* Effect of Thermal Treatment on the Formation, Textural and Electrical Conductivity Properties of Nanocrystalline Tb₄O₇ // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 6. P. 4487–4492. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9605>
19. *Fursikov P.V., Abdusalyamova M.N., Makhmudov F.A., Shairmardanov E.N., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu., Morgunov R.B., Koplak O.V., Volodin A.A., Khodos I.I., Shulga Y.M.* Structural Features and Magnetic Behavior of Nanocrystalline Powders of Terbium Oxide Prepared by the Thermal Decomposition of Terbium Acetate in Air // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.274>
20. *Kai F., Bin L., Hongmei C., Shaofan W., Yan W., Yongxing L.* Synthesis of Ultrafine TbO_{1.81} and Tb₂O₃ Powders for Magneto-Optical Application // *J. Synth. Cryst.* 2021. V. 50. № 1. P. 80–87.
21. *Kurland H.-D., Grabow J., Stotzel Chr., Muller F.A.* Preparation of Ceramic Nanoparticles by CO₂ Laser Vaporization // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2014. V. 5. № 4. P. 275–280. <https://doi.org/10.4416/JCST2014-00025>
22. *Osipov V.V., Platonov V.V., Lisenkov V.V., Tikhonov E.V., Podkin A.V.* Study of Nanoparticle Production from Yttrium Oxide by Pulse-Periodic Radiation of Ytterbium Fibre Laser // *Appl. Phys. A*. 2018. V. 124. P. 3(1–10). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1348-9>
23. *Snetkov I., Starobor A., Palashov O., Balabanov S., Permin D., Rostokina E.* Thermally Induced Effects in a Faraday Isolator on Terbium Sesquioxide (Tb₂O₃) Ceramics // *Opt. Mater.* 2021. V. 120. P. 111466(1–4). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111466>
24. *Глушкова В.Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 132 с.
25. *Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y.* Phase Transformation in Metals and Alloys. 3rd edn. Boca Raton: CRC Press, 2009. 521 p.
26. *Ishikawa T., Koyama C., Oda H., Saruwatari H., Paradis P.-F.* Status of the Electrostatic Levitation Furnace in the ISS – Surface Tension and Viscosity Measurements // *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 2022. V. 39. № 1. P. 390101(1–12). <https://doi.org/10.15011/jasma.39.390101>
27. *Hoekstra H.R.* Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 5. P. 754–757. <https://doi.org/10.1021/ic50039a013>
28. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
29. *Unal F.* A Novel Strong Cyan Luminescence Emission of Tb₂O₃ Particles // *Research Square*. 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-319887/v1>
30. *Unal F., Kaya F.* Modelling of Relation between Synthesis Parameters and Average Crystallite Size of Yb₂O₃

- Nanoparticles Using Box-Behnken Design // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 17. P. 26800–26808.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.155>
31. *Cui F., Yu J., Cui T.* Decoration of Silica with Tb_2O_3 Nanoparticles by a Facile Method Free of Additional Catalyst // *Chem. Lett.* 2015. V. 44. № 11. P. 1500–1502.
<https://doi.org/10.1246/cl.150722>
32. *Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю.* Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. М.: Геологический факультет, 2008. 98 с.
33. *MacChesney J.B., Williams H.J., Sherwood R.C., Potter J.F.* Preparation and Low Temperature Magnetic Properties of the Terbium Oxides // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. P. 596–601.
<https://doi.org/10.1063/1.1726730>
34. *Mugiraneza S., Hallas A.M.* Tutorial: a Beginner's Guide to Interpreting Magnetic Susceptibility Data with the Curie-Weiss Law // *Commun. Phys.* 2022. V. 5. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>
35. *Vickery R.C., Ruben A.* Magnetic Susceptibilities of Praseodymium and Terbium Oxides // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 510–513.
<https://doi.org/10.1039/jr9590000510>
36. *Baran S., Duraj R., Hoser A., Penc B., Szytula A.* Crystal Structure and Magnetic Properties of $Tb_{11}O_{20}$ // *Acta. Phys. Pol.* 2013. V. 123. P. 98–100.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.98>
37. *Balabanov S.S., Permin D.A., Rostokina E.Ye., Egorov S.V., Sorokin A.A.* Sinterability of Nanopowders of Terbia Solid Solutions with Scandia, Yttria, and Lutetia // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. P. 362–369.
<https://doi.org/10.1007/s40145-018-0286-0>

УДК 546.24+546.85+54–161.6

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ТЕЛЛУРА–ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

© 2023 г. Е. Л. Тихонова¹, *, А. В. Маркин¹, И. А. Гришин¹, А. П. Савикин¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603195 Россия

*e-mail: tihonova1410@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

Получены новые стекла системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение стекол в области 25–580°C, исследованы температурные зависимости теплоемкости в интервале 25–400°C. Определены характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, подобраны аналитические зависимости температур стеклования и термодинамических характеристик стекол от их состава при $t = 80^\circ\text{C}$. Проведен сравнительный анализ полученных зависимостей с аналогичными для изученных ранее бинарных систем на основе TeO_2 . Исследована оптическая прозрачность стекол в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. Показана возможность введения в стекла оксидов редкоземельных элементов. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ изучены люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: стекло, диоксид теллура, гексаметафосфат натрия, стеклование, теплоемкость, калориметрия, спектр пропускания, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X2302015X, **EDN:** YFCMYM

ВВЕДЕНИЕ

Теллуридные стекла являются востребованным материалом современного оптического материаловедения благодаря комплексу физико-химических свойств, к которым относят широкую область пропускания, химическую и термическую устойчивость, механическую прочность, устойчивость к кристаллизации, высокие значения показателя преломления и потенциально низкие оптические потери [1–3]. Стеклообразное состояние индивидуального диоксида теллура неустойчиво, для его стабилизации используют оксиды молибдена(VI), вольфрама(VI), фосфора(V), цинка и ряда других элементов. Поиск компонентов может привести к появлению новых или улучшению уже имеющихся характеристик теллуридных стекол. Ранее [4–6] была показана возможность использования в качестве стеклообразователя гексаметафосфата натрия, область применения которого в настоящее время ограничена использованием для умягчения воды и борьбы с коррозией, а также применением в керамической, пищевой, парфюмерной промышленности, при этом его способность к образованию устойчивых стекол практически не востребована. В работах [4, 5] он рассматривается в качестве стеклообразователя многокомпонентных

галогенидных стекол $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RCl}$ и $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaF}_2\text{--ZnF}_2\text{--RF}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), в работе [6] – в качестве стеклообразователя в бинарной системе с диоксидом теллура. В качестве ограничений отмечена химическая неустойчивость стекол при длительном пребывании на воздухе.

Целью настоящей работы являлись установление возможности синтеза стекол бинарной системы диоксид теллура–гексаметафосфат натрия расплавным методом, определение термических, термодинамических характеристик стекол и их аналитических зависимостей от состава, исследование оптических свойств стекол в интервале длин волн 300–30000 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла синтезировали расплавным методом. В качестве исходных веществ использовали TeO_2 марки ОСЧ 7-4 по ТУ 6-09-4833-80, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ квалификации “ч.”. Навески общей массой 10.0 г растирали в фарфоровой ступке и выдерживали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800°C в течение 20 мин. Стеклообразующий расплав выливали на подогретую форму из нержавеющей стали, отжиг проводили при тем-

пературе 270°C в течение 3 ч. Полученные образцы представляли собой пластины прямоугольной формы толщиной около 3 мм. Наличие стеклообразного состояния подтверждали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-600.

Термическое поведение стекол исследовали с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau), поверку калориметра осуществляли с помощью калибровочных тестов по измерению термодинамических характеристик плавления стандартных образцов (н-гептана, ртути, индия, олова, висмута, свинца, цинка), проявляющих фазовые превращения в исследуемой области температур. Определение теплоемкости по данным ДСК-измерений осуществляли по стандартной методике фирмы Netzsch, подробно описанной в [7]. Теплоемкость определяли методом отношений, в качестве стандартного образца сравнения использовали корунд (α -Al₂O₃).

Для изучения спектральных характеристик образцы стекол подвергали оптической полировке, в качестве материала полировальника использовали смолу Gugolz № 55 и 64, в качестве полировальной суспензии — суспензию поликристаллического алмаза на водно-гликолевой основе (RDDM 4/8 ВГ и RDDM 1/0 ВГ), в качестве смазочно-охлаждающей жидкости — дистиллированную воду. Контроль геометрии осуществляли на интерферометре Kugler-KU6. Чистоту поверхности контролировали при помощи микроскопа МБС-9, согласно ГОСТ 11141-84. После завершения процесса полирования качество поверхности соответствовало 4 классу чистоты согласно ГОСТ 11141-84, с отклонением по плоскости не более 1 интерференционного кольца.

Спектры пропускания стекол регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 300–3100 нм и на спектрометре Shimadzu FTIR-Prestige-21 в спектральном диапазоне 1280–30000 нм. Полученные спектры пропускания совмещали и пересчитывали в зависимость оптической плотности, нормированной на толщину образца, от длины волны поглощения. Толщину образцов стекол измеряли электронным микрометром с точностью 1×10^{-3} см. Границы окна прозрачности материала определяли как диапазон длин волн, в котором более 90% излучения не поглощает образец толщиной 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что стекла образуются во всем интервале составов, однако с точки зрения хими-

ческой устойчивости к атмосферной влаге в долгосрочной (более 1 года) перспективе наибольший практический интерес представляют стекла, содержание гексаметафосфата натрия в которых не превышает 15 мол. % (в пересчете на количества исходных компонентов). Поэтому дальнейшие исследования были проведены для стекол, содержание гексаметафосфата натрия в которых находится в указанном интервале.

Для установления температурных интервалов существования синтезированных стекол в различных физических состояниях были получены ДСК-кривые. Термическое поведение стекол изучали в интервале температур от комнатной до 580°C, использовали стекла с содержанием гексаметафосфата натрия 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 мол. %. Массы образцов, помещенных в калориметрические ампулы, составляли 35.7, 26.6, 37.1, 30.8, 39.2 мг соответственно. ДСК-кривая в области температур от 25 до 580°C для образца состава 0.88TeO₂–0.12Na₆P₆O₁₈ представлена на рис. 1, ДСК-кривые остальных образцов имеют аналогичный характер. На всех полученных кривых можно выделить две области аномального термического поведения образцов. Область стеклования образцов проявляется в виде перегиба кривой ДСК, предшествующего пикам кристаллизации образцов, в области температур выше 300°C. Область кристаллизации образцов проявляется в виде экзотермического эффекта при температурах выше 500°C. На основе полученных данных по стандартной методике фирмы Netzsch с использованием программного пакета Netzsch Software Proteus графически (методом касательных) были рассчитаны температуры стеклования и кристаллизации. Значения рассчитанных величин представлены в табл. 1.

Разность температур начала кристаллизации и стеклования в интервале от 121 до 160°C является

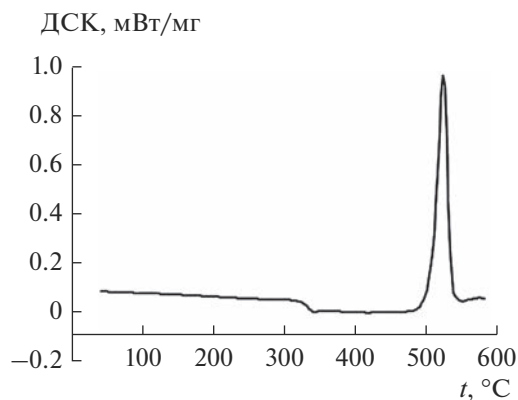


Рис. 1. ДСК-кривая образца стекла 0.88TeO₂–0.12Na₆P₆O₁₈.

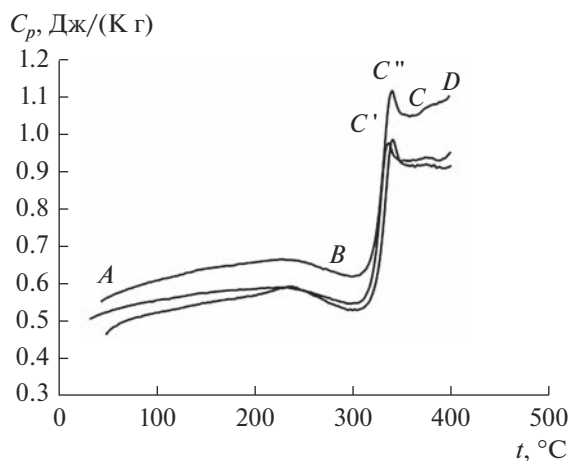
Таблица 1. Термические и термодинамические характеристики стекол системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$

TeO_2 , мол. %	96.0	94.0	92.0	90.0	88.0
$t_g \pm 1$, °C	327	330	330	330	329
ΔC_p , Дж/(моль К)	70.0 ± 0.7	64.1 ± 0.6	90.3 ± 0.9	97.4 ± 1.0	102.4 ± 1.0
$t_{cr, onset} \pm 1$, °C	448	470	475	490	487
$t_{cr, f} \pm 1$, °C	550	—	553	—	550
$\Delta_{cr}H$, кДж/моль	-25.5 ± 0.3	—	-36.7 ± 0.4	—	-44.4 ± 0.4
$t_{cr, onset} - t_g \pm 1$, °C	121	140	145	160	158

свидетельством достаточно высокой кристаллизационной устойчивости стекол и, как следствие, одним из преимуществ изучаемой системы с точки зрения ее практического применения.

Теплоемкость теллуритно-гексаметафосфатных стекол, содержащих 4.0, 8.0 и 12.0 мол. % гексаметафосфата натрия, измерена в области температур 25–400 °C. Массы образцов, помещенных в калориметрические ампулы, составляли 29.3, 34.2, 35.0 мг соответственно. Экспериментальные значения теплоемкости сглаживали с помощью специальных компьютерных программ так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^0 от сглаженной кривой $C_p^0 = f(t)$ не превышало погрешности измерения теплоемкости. Сглаженные кривые для образцов приведены на рис. 2. В исследованном интервале температур

образцы существуют в стеклообразном (участок AB) и “переохлажденном жидком” (участок CD) состояниях. В стеклообразном состоянии теплоемкость стекол плавно увеличивается с ростом температуры. В интервале температур от 310 до 340 °C (участок BC'') в исследуемых образцах наблюдается резкое увеличение C_p^0 , что обусловлено стеклованием образцов. В интервале стеклования теплоемкость достигает максимального значения, затем с ростом температуры она уменьшается и система переходит в “переохлажденное жидкое” состояние. Наблюдаемый характер изменения теплоемкости с ростом температуры в интервалах стеклования аналогичен обнаруженным ранее зависимостям при изучении стекол $(\text{TeO}_2)_x(\text{WO}_3)_{1-x}$ [8], $(\text{TeO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ [9] и $(\text{TeO}_2)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ [10]. Авторы перечисленных работ связывают такое по-

**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости образцов стекол $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$: 1 — 96.0, 2 — 92.0, 3 — 88.0 мол. % TeO_2 .

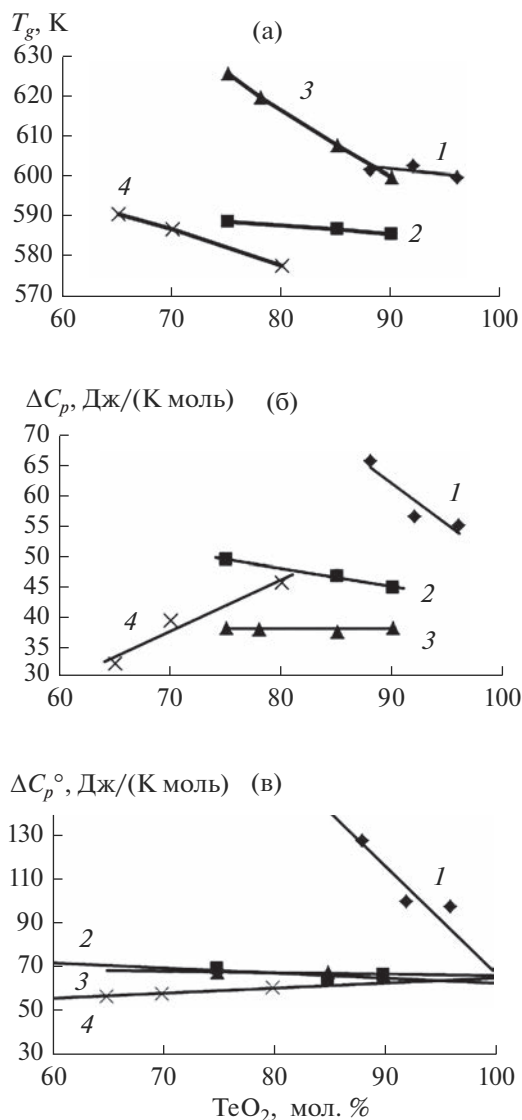


Рис. 3. Зависимости характеристик расстеклования T_g (а), ΔC_p (б), C_p^0 (в) от состава стекла: 1 – настоящая работа, 2 – система $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$, 3 – система $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$, 4 – система $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$.

Таблица 2. Границы окон прозрачности для изученных образцов стекол

TeO ₂ , мол. %	Окно прозрачности, нм
96.0	371–3048
94.0	350–4200
92.0	365–3200
90.0	358–3040
88.0	361–3050

ведение с кинетическими причинами, а теплоемкость образцов в интервале $C''C''C$ считают кажущейся. Вероятно, при скоростях нагревания калориметра с веществом, стремящихся к нулю, наблюдалась бы картина классического расстеклования (s -образная кривая).

Зависимости T_g , ΔC_p и C_p^0 (350 K) от состава (содержания диоксида теллура) для теллуритно-гексаметафосфатных стекол, а также для изученных ранее бинарных систем диоксида теллура с оксидами молибдена(VI), вольфрама(VI), цинка [8–10] представлены на рис. 3. Линейный характер зависимости перечисленных свойств от состава сохраняется, при этом наклон линейной изотермы состав–свойство изменяется, что объясняется различием значений теплоемкостей $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, MoO_3 , WO_3 и ZnO [8–11].

Спектры поглощения образцов теллуритно-гексаметафосфатных стекол представлены на рис. 4. Окна прозрачности изучаемых образцов находятся в интервале длин волн 350–3200 нм (табл. 2).

В диапазоне длин волн 2750–3900 нм, непосредственно примыкающем к окну прозрачности, наблюдается полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп, отнесенная нами к характерному для полифосфатных систем поглощению остаточной воды, содержащейся в исходном гексаметафосфате натрия [12]. Поглощение воды, таким образом, сужает рабочий спектральный диапазон. По нашему мнению, предварительная пробоподготовка гексаметафосфата натрия и создание условий, исключающих доступ атмосферной влаги к расплаву, могут привести к расширению окна прозрачности стекла до 4000 нм. Изменения спектральных характеристик при хранении образцов без специальной защиты от влаги воздуха, а именно помутнение и сужение окна прозрачности, не наблюдалось, что подтверждает наше предположение об устойчивости стекол к атмосферной влаге.

Важным преимуществом системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ является возможность введения оксидов редкоземельных элементов. Стекла исследуемой системы с введенными в них ионами редкоземельных элементов (лантана, гольмия, иттербия, неодима и ряда других) остаются прозрачными в рабочем спектральном диапазоне. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ были изучены люминесцентные характеристики. Возбуждение люминесценции неодима осуществляли лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм и длительностью импульсов генерации $\Delta\tau = 15$ нс. В спектре люминесценции в области ближнего ИК-диапазона наблюдались две интенсивные по-

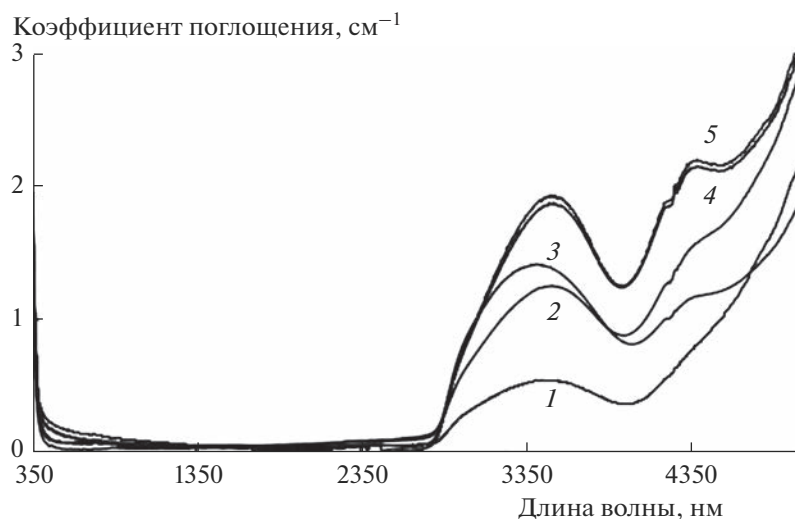


Рис. 4. Спектры поглощения стекол системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$: 1 – 96.0, 2 – 94.0, 3 – 92.0, 4 – 90.0, 5 – 88.0 мол. % TeO_2 .

лосы при переходе иона неодима с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{9/2}$ с $\lambda = 900$ нм и на уровень $^4I_{11/2}$ с $\lambda = 1064$ нм (рис. 5). Основное

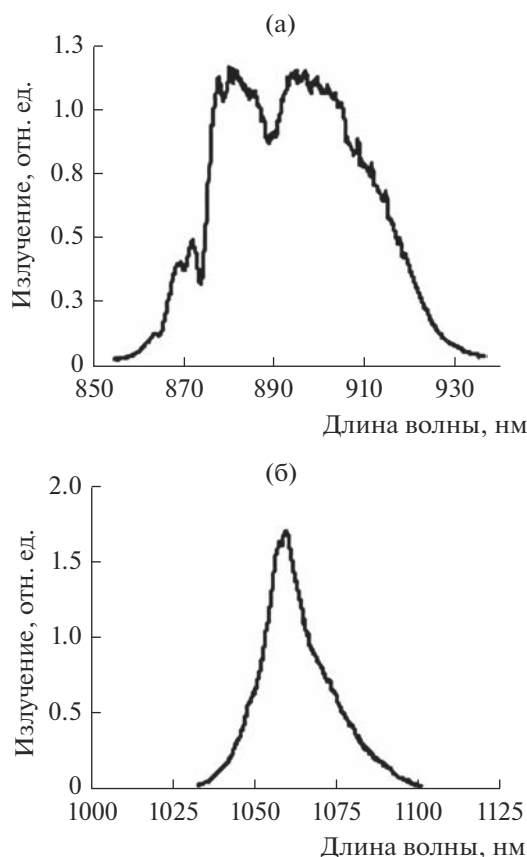


Рис. 5. Спектр люминесценции ионов Nd^{3+} в стекле состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$: переходы $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (а) и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (б).

состояние расщеплено на две группы штарковских подуровней, что приводит к уширению и расщеплению полосы с $\lambda = 900$ нм. Уровень $^4I_{11/2}$ обычно содержит шесть равноудаленных штарковских подуровней, что приводит к отсутствию расщепления полосы с $\lambda = 1064$ нм и сужению полосы. Именно такой характер полосы наблюдался у исследованного образца стекла. Кривая затухания люминесценции описывается одной экспонентой. Найденное при аппроксимации значение времени жизни люминесценции с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ неодима составило 0.190 мс (рис. 6), что сопоставимо с результатами для стекол с фосфатной многокомпонентной матрицей и аналогичным содержанием оксида неодима [13, 14].

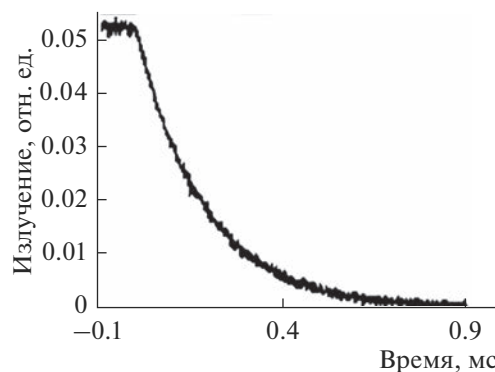


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в стекле состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение стекол состава $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в области 25–580°C и исследованы температурные зависимости их теплоемкости в интервале 25–400°C. Определены характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, подобраны аналитические зависимости характеристик стекол от их состава и проведен сравнительный анализ полученных зависимостей с аналогичными для изученных ранее бинарных систем на основе TeO_2 . Установлено, что замена второго компонента не изменяет линейного характера зависимости свойств от содержания компонентов.

Исследованы спектры пропускания стекол в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, установлена оптическая прозрачность изучаемых образцов в интервале длин волн 350–3200 нм. Показана возможность введения в стекла оксидов редкоземельных элементов. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ изучены люминесцентные характеристики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E. Tellurite Glass: a New Candidate for Fiber Devices // *Opt. Mater.* 1994. V. 3. № 3. P. 187–203. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90004-3)
2. Kim S.-H., Yoko T., Sakka S. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO_2 Glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 10. P. 2486–2490. <https://doi.org/10.1011/j.1151-2916.1993.tb03970.x>
3. Jose R., Arai Y., Ohishi Y. Raman Scattering Characteristics of the TBSN-Based Tellurite Glass System as a New Raman Gain Medium // *J. Opt. Soc. Am. B* 2007. V. 24. № 7. P. 1517–1526. doi:10.1364/JOSAB.24.001517
4. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence Properties of Pr^{3+} -Doped $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RF}$ Glasses // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. V. 11. № 7. P. 386–389. <https://doi.org/10.1007/BF00728717>
5. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence Properties of Tm^{3+} -Doped $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RCl}$ Glasses // *Ferroelectr. Lett.* 1992. V. 14. № 3–4. P. 53–63. <https://doi.org/10.1080/07315179208203343>
6. Тихонова Е.Л., Гришин И.А., Будруев А.В., Илютина А.М., Лякаев Д.В., Маркин А.В. Стеклообразующая система $\text{TeO}_2\text{--}(\text{NaPO}_3)_6$ // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 13–16. <https://doi.org/10.1134/S1070427218010020>
7. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. P. 209.
8. Смирнова Н.Н., Кандеев К.В., Кутын А.М., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А., Маркин А.В., Быкова Т.А. Термодинамические свойства стекол состава $(\text{TeO}_2)_n(\text{WO}_3)_{1-n}$ в области 0–650 K // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 10. С. 1273–1280. <https://doi.org/10.1134/S0020168507100202>
9. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Кандеев К.В., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А. Термодинамические свойства стекол состава $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$ области 0–650 K // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42. № 4. С. 502–510. <https://doi.org/10.1134/S0020168506040200>
10. Тихонова Е.Л., Лякаев Д.В., Гришин И.А., Коткова А.М., Маркин А.В. Термодинамические свойства стекол состава $(\text{TeO}_2)_n(\text{MoO}_3)_{1-n}$ // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1225–1232. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1711015X>
11. Chase M.V., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1998. V. 9. P. 1–1951.
12. Day D.E., Stevels J.M. Internal Friction of NaPO_3 Glasses Containing Water // *J. Non-Cryst. Solids*. 1973. V. 11 № 5. P. 459–470. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(73\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(73)90091-4)
13. Степко А.А., Савинков В.И., Жигунов Д.М., Ветчинников М.П., Сигаев В.Н. Влияние концентрации ионов Nd^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства лазерного фосфатного стекла // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2015. Т. 29. № 7. С. 74–77.
14. Денкер Б.И., Осико В.В., Пашинин П.П., Прохоров А.М. Концентрированные неодимовые лазерные стекла (обзор) // *Квантовая электроника*. 1981. Т. 8. № 3. С. 469–483.

УДК 539.213.2:546.221.1

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ГРАНИЦЫ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ СТЕКЛО $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

© 2023 г. С. В. Мишинов¹, Е. А. Тюрина¹, А. П. Вельмузов¹*,
М. В. Суханов¹, А. Д. Плехович¹, Б. С. Степанов¹, В. С. Ширяев¹

¹Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
им. Г.Г. Десятых, ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: veltmuhov.ichps@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Методом нормального отрыва исследована прочность адгезионного контакта в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло в зависимости от температуры формирования контакта, температуры отрыва и состава халькогенидного стекла. Добавление 1 ат. % галлия в состав стекла существенно снижает адгезию. Дальнейшее увеличение содержания галлия до 8 ат. % приводит к незначительному уменьшению адгезии. Наблюдаемые закономерности объяснены частичной кристаллизацией стекол при нагревании для формирования адгезионного контакта и последующем охлаждении до температуры отрыва. Сформулированы рекомендации по условиям отделения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ от стенок кварцевого реактора.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, кварцевое стекло, адгезионная прочность

DOI: 10.31857/S0002337X23020124, **EDN:** YEGUOX

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого количества халькогенидных стеклообразующих систем особое внимание привлекают стекла Ga—Ge—S [1]. Они прозрачны в спектральном диапазоне 0.8–10 мкм, характеризуются высокими значениями показателя преломления (2.3–2.4) и низкой токсичностью по сравнению со стеклами на основе сульфидов мышьяка [2–4]. Выраженная способность растворять редкоземельные элементы делает эти стекла перспективными материалами для источников ИК-излучения, усилителей и волоконных лазеров [5–8]. Контролируемая кристаллизация стекол системы Ga—Ge—S позволяет изготавливать на их основе стеклокерамические материалы, обладающие улучшенными механическими свойствами по сравнению со стеклом [9, 10].

Важнейшей характеристикой стекол на основе сульфидов германия и галлия является химическая и фазовая чистота [11]. При получении халькогенидных стекол одним из механизмов загрязнения стеклообразующего расплава является поступление примесей из материала аппаратуры. Основным конструкционным материалом, используемым для изготовления реакторов при синтезе халькогенидных стекол, является кварцевое стекло. Различие коэффициентов термического расширения халькогенидных и кварцевого стекол в сочетании

с высокой адгезией могут приводить к разрушению массивных образцов на стадиях закалки стеклообразующего расплава и отделения от стенок реактора. Отрыв частиц кварцевого стекла на промежуточных этапах получения халькогенидных стекол приводит к загрязнению поверхности отвержденного расплава гетерогенными включениями диоксида кремния [12, 13]. При последующем плавлении эти включения могут попадать в объем стеклообразующего расплава. Частицы диоксида кремния являются одним из существенных источников оптических потерь в волоконных световодах на основе халькогенидных стекол и негативно влияют на эмиссионные свойства образцов, легированных ионами РЗЭ [14, 15].

Вероятность разрушения образца и загрязняющий эффект кварцевой аппаратуры будут возрастать для халькогенидных стекол с наибольшей адгезией к стенкам реактора. Информация о величине адгезии особо значима в случае, когда имеется несколько составов с близкими оптическими свойствами и следует выбрать один или ограниченную серию из них, получение заготовок из которых будет наиболее простым с технологической точки зрения. Адгезионные эффекты играют важную роль при изготовлении полых трубок из халькогенидных стекол методом центрального литья. Такие образцы используются для

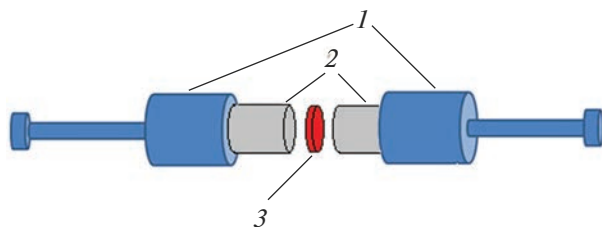


Рис. 1. Сборка для измерения адгезионной прочности границы твердых фаз: 1 — патрон разрывной машины, 2 — стержни кварцевого стекла, 3 — образец халькогенидного стекла.

формирования заготовок типа “штабик в трубке”, из которых вытягивают волоконные многомодовые и микроструктурированные световоды [16, 17].

Целью данной работы было установить влияние температуры формирования контакта, температуры отрыва и состава халькогенидного стекла на прочность адгезионного контакта в системах стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло. В качестве конкретных объектов исследования выбраны стекла с содержанием галлия до 8 ат. % как одни из наиболее перспективных для инфракрасной оптики [3, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Для синтеза стекол использовали германий 6N (АО “Германий”, Россия), галлий 7N (ООО “Гирмет”, Россия), серу марки ОСЧ 22-4 (“Норникель”, Россия). Сера дополнительно подвергали химико-термической очистке для снижения содержания примеси углерода и водорода [18]. Стекла получали взаимодействием простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850°C в течение 6 ч в режиме перемешивающего качания печи. Закалку расплава проводили в воду. Стекла отжигали при температуре стеклования в течение 0.5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Получали образцы в форме цилиндров диаметром 7 и длиной до 120 мм.

Элементный состав стекол определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Измерения проводили на спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, USA) с CID-детектором. Методика измерений включала приготовление стандартных растворов компонентов стекла и построение на их основе градуировочных функций. Подробное описание методики приведено в работе [19] на примере стекол системы Ge—Se.

О стеклообразной природе образцов судили по наличию интервала стеклования на кривой нагревания, полученной методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Измере-

ния проводили на микрокалориметре STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в потоке особо чистого аргона в температурном интервале 100–550°C при скорости нагревания 10°C/мин.

Измерение адгезионной прочности. Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва по методике, ранее апробированной для других халькогенидных стеклообразующих систем [20, 21]. Образцы халькогенидных стекол в виде пластинок толщиной 1 мм помещали между торцами двух кварцевых стержней, закрепленных в специальных патронах. Для определения адгезионной прочности границы твердых фаз при различных температурах отрыва сборку нагревали до 600°C, выдерживали 15 мин и охлаждали до заданной температуры испытания. Затем сборку переносили в предварительно разогретую печь и подвергали испытанию на разрыв с помощью горизонтальной динамометрической машины при скорости нагрузки 30 мм/мин. Стыковое адгезионное соединение схематично изображено на рис. 1. Величину адгезионной прочности σ (кПа) рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

где F — усилие, при котором произошел разрыв (Н); S — площадь адгезионного контакта (м^2), которую определяли с помощью компьютерной программы Universal Desktop Ruler по фотографии поверхности субстрата после испытания на разрыв. Измерения проводили в интервале температур отрыва 220–380°C.

Для определения зависимости адгезии стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ к кварцевому стеклу от температуры формирования контакта сборку нагревали в течение 10 мин до заданной температуры, выдерживали 15 мин, охлаждали до температуры стеклования исследуемого образца и подвергали испытанию на разрыв. Исследования проводили в диапазоне температур формирования контакта 570–630°C.

Морфологию поверхности кварцевых стержней исследовали методом атомно-силовой микроскопии. В работе использовали образцы со средней шероховатостью поверхности $R_a = 0.15\text{--}0.20$ мкм. Профилограмма поверхности кварцевых стержней приведена на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Составы полученных образцов и соответствующие им температуры стеклования (t_g) приведены в табл. 1. Отклонения содержания компонентов от заданных значений не превышали 0.1 ат. % для галлия, 0.4 ат. % для германия и 0.5 ат. % для серы. t_g уменьшается с увеличением содержания галлия; для образцов с 5 и 8 ат. % Ga значения одинаковые в пределах погрешности измерений.

На рис. 3 представлены зависимости адгезионной прочности границы твердых фаз от температуры отрыва. Адгезионная прочность экспоненциально возрастает при увеличении температуры разрушения адгезионного контакта, проходит через максимум в области, близкой к температуре стеклования, далее снижается. Такая зависимость обусловлена сменой механизма отрыва с адгезионного при $t < t_g$ на когезионный в области высоких температур. Характер приведенных зависимостей согласуется с результатами, полученными ранее для стекол на основе халькогенов мышьяка и селенидов германия [20, 21].

Увеличение температуры формирования контакта приводит к повышению адгезионной прочности границы твердых фаз в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло (рис. 4). Это обусловлено улучшением смачивания поверхности субстрата адгезивом, уменьшением вязкости халькогенидного расплава и химическим взаимодействием халькогенидного стекла с поверхностью кварцевой пластины. В области температур выше 580°C адгезия стекол $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ к кварцевому стеклу существенно выше, чем для образцов с добавкой галлия. Меньшая адгезия стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ в области температур формирования контакта ниже 580°C может быть обусловлена присутствием кристаллической фазы. Согласно результатам [3], температура начала плавления на ДСК-кривой нагревания стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ лежит выше 550°C (верхняя температура измерений в алюминиевом тигле). Поэтому при $t < 580^\circ\text{C}$ высока вероятность неполного расплавления кристаллических включений, образующихся при нагревании образца.

На рис. 5 представлена зависимость адгезионной прочности границы твердых фаз в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ —кварцевое стекло в зависимости от содержания галлия (кривая 1) при температуре отрыва, равной t_g , и температуре формирования адгезионного контакта 600°C . Добавление 1 ат. % галлия приводит к существенному уменьшению адгезии халькогенидного стекла к кварцевому стеклу. Дальнейшее увеличение содержания галлия ведет к менее резкому снижению прочности адгезионного контакта (на 13%



Рис. 2. Профилограмма поверхности кварцевых стержней.

между образцами $\text{GaGe}_{39}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$). Возможной причиной такого поведения концентрационной зависимости адгезионной прочности является частичная кристаллизация стекол при нагревании до температуры формирования контакта и последующем охлаждении до температуры отрыва. Включения кристаллической фазы выступают в роли концентраторов напряжений при приложении механической нагрузки к адгезионному соединению и провоцируют развитие трещин на границе раздела субстрата и адгезива. Поэтому снижение кристаллизационной устойчивости образца может способствовать уменьшению адгезионной прочности контакта. Это предположение основано на результатах работы [3], в которой было проведено комплексное исследование свойств стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$. Показано, что нагревание стекол в температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации образцов, начинающейся на поверхности и переходящей в объем. На рис. 5 приведена зависимость параметра $\Delta t = t_x - t_g$ (t_x — температура начала кристаллизации) стекол [3], являющегося характеристикой кристаллизационной устойчивости [22]. Вероятность кристаллизации при нагревании для стекол с меньшим значением Δt возрастает. С увеличением содержания галлия этот параметр уменьшается.

Эффективным способом отделения халькогенидного стекла от стенок кварцевого реактора, позволяющим избежать их слипания и разрушения, является создание фронта отделения путем локального последовательного охлаждения образца.

Таблица 1. Составы и t_g стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$

Образец	Заданный состав, ат. %			Найденный состав, ат. %			$t_g \pm 2, ^\circ\text{C}$
	Ga	Ge	S	Ga	Ge	S	
G0	0	40	60	—	40.1 ± 0.1	59.9 ± 0.1	369
G1	1	39	60	0.98 ± 0.02	39.1 ± 0.1	59.9 ± 0.1	344
G3	3	37	60	2.98 ± 0.03	37.0 ± 0.1	60.0 ± 0.1	331
G5	5	35	60	5.09 ± 0.05	35.4 ± 0.1	59.5 ± 0.1	322
G8	8	32	60	8.10 ± 0.05	32.2 ± 0.1	59.6 ± 0.1	322

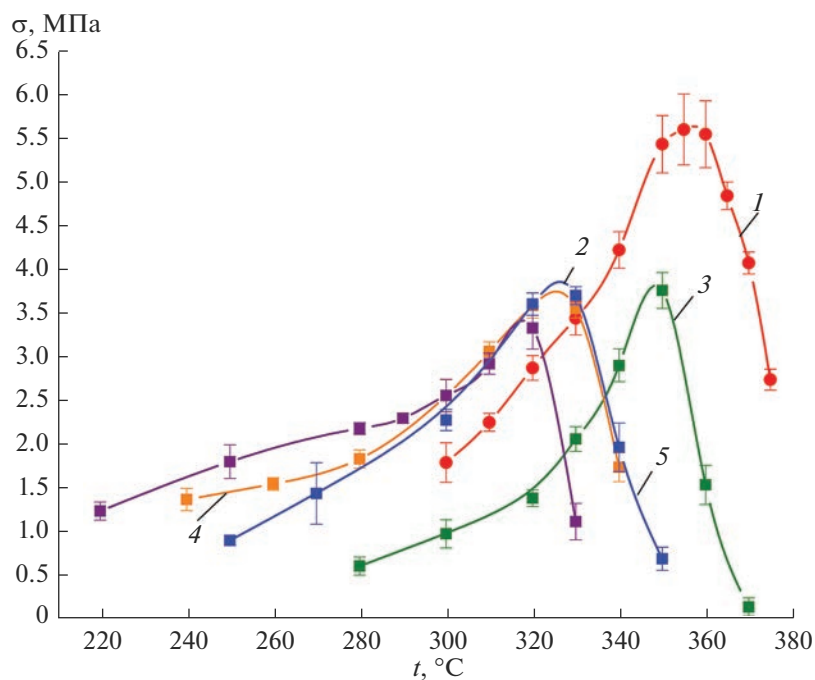


Рис. 3. Зависимости адгезионной прочности от температуры отрыва в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ –кварцевое стекло: 1 – G0, 2 – G1, 3 – G3, 4 – G5, 5 – G8.

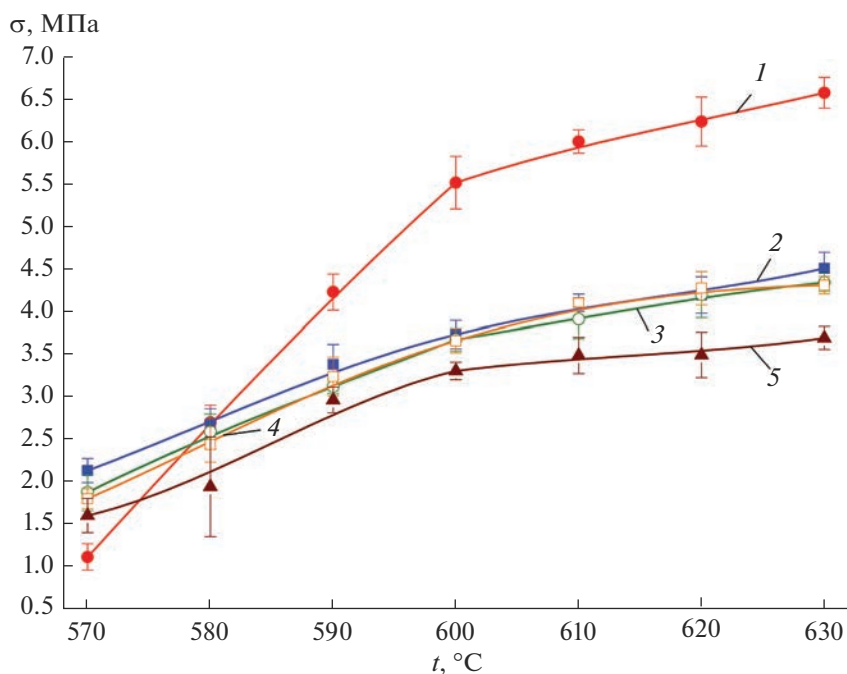


Рис. 4. Зависимости адгезионной прочности от температуры формирования контакта в системе стекло $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ –кварцевое стекло: 1 – G0, 2 – G1, 3 – G3, 4 – G5, 5 – G8.

На основании полученных результатов можно рекомендовать следующую последовательность отделения стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ от стенок кварцевого реактора: 1) кратковременная закалка в воду для быст-

рого охлаждения до температуры $t_g + (30\text{--}40^\circ\text{C})$; 2) выдерживание в предварительно разогретой печи при указанной температуре; 3) обдув потоком воздуха или медленное погружение в воду до

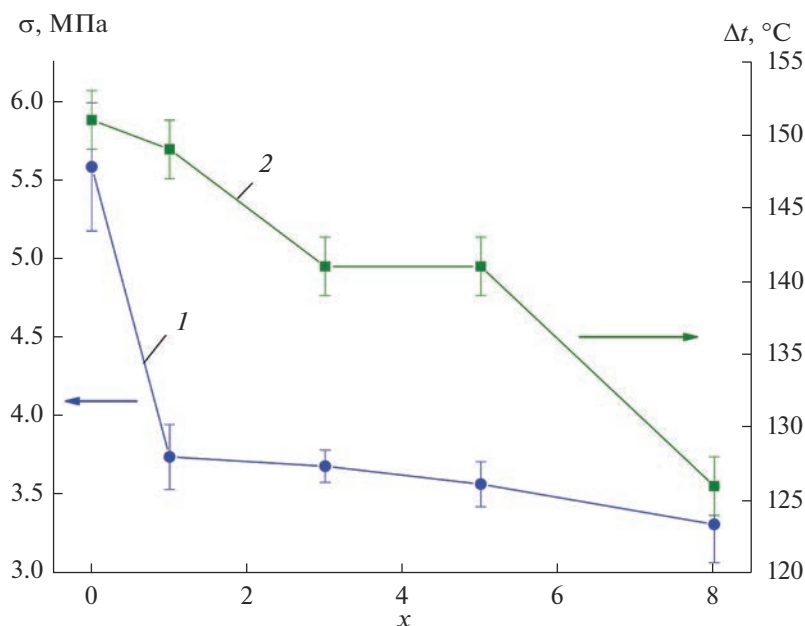


Рис. 5. Зависимости адгезионной прочности (1) и параметра Δt (2) [3] от содержания галлия в стеклах $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$.

полного отделения; 4) отжиг при температуре t_g ; 5) охлаждение до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Для снижения вероятности образования зародышей кристаллической фазы при температурах в области t_g (в этой области обычно скорость зародышеобразования для стекол максимальна [23, 24]) рекомендуется проводить закалку в воду вплоть до полного отделения образца, которое фиксируется по появлению характерной зеркальной поверхности. Такой режим позволил получить особо чистые стекла систем Ga-Ge-S и Ga-Sb-S с содержанием гетерогенных включений размером 0.1–100 мкм не более 10^2 шт./см³ [25]. Однако при таком варианте закалки возрастает вероятность разрушения образца за счет механических напряжений, возникающих при термоударе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом нормального отрыва исследована адгезия стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($0 \leq x \leq 8$) к кварцевому стеклу. Адгезионная прочность экспоненциально возрастает при увеличении температуры отрыва и имеет максимум в области, близкой к температуре стеклования. При температурах формирования контакта 580–630°C максимальная адгезия соответствует стеклу $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$. Добавление 1 ат. % галлия уменьшает адгезию в 1.5 раза. Дальнейшее увеличение содержания галлия ведет к менее резкому снижению прочности адгезионного контакта.

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены частичной кристаллизацией стекол. На основании полученных результатов сформулирова-

ны конкретные рекомендации по отделению стекол от стенок кварцевого реактора, позволяющие избежать разрушения образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Наука и университеты” в рамках созданной лаборатории “Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона”, государственное задание № 075-03-2021-412 (FFSR-2021-0001) и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта “Техноплатформа 2035” (соглашение № 16-11-2021/52).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 174 с.
2. Feltz A., Krautwald A. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen; Zur Glasbildung im System $\text{GeS}_2\text{-GeS-GaS}_{1\pm k}$ // Z. Chem. 1979. V. № 2. P. 78–79.
3. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Tyurina E.A., Plekhovich A.D., Fadeeva D.A., Ketkova L.A., Churbanov M.F., Shiryaev V.S. Physicochemical, Optical Properties and Stability Against Crystallization of $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-8$; $y = 40-42$) glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 554. P. 120615. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120615>
4. Heo J., Chung W.J. Rare-Earth-Doped Chalcogenide Glass for Lasers and Amplifiers // Adam J.-L., Zhang X., Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Ap-

- plications. Sawston: Woodhead, 2014. P. 381–410.
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.347>
5. *Simons D.R.* Germanium Gallium Sulfide Glasses for Pr-Doped Fiber Amplifiers at 1.3 μm . Eindhoven: Tech. Univ. Eindhoven, 1995. 152 p.
<https://doi.org/10.6100/IR447635>
 6. *Abe K., Takebe H., Morinaga K.* Preparation and Properties of Ge–Ga–S Glasses for Laser Hosts // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. V. 212. P. 143–150.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00655-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00655-2)
 7. *Ivanova Z.G., Aneva Z., Ganesan R., Tonchev D., Gopal E.S.R., Rao K.S.R.K., Allen T.W., DeCorby R.G., Kasap S.O.* Low-Temperature Er^{3+} Emission in Ge–S–Ga Glasses Excited by Host Absorption // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 1418–1421.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.066>
 8. *Wei K., Machewirth D.P., Wenzel J., Snitzer E., Sigel G.H., Jr.* Pr^{3+} -Doped Ge–Ga–S Glasses for 1.3 μm Optical Fiber Amplifiers // *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. V. 182. P. 257–261.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00513-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00513-3)
 9. *Lin C., Rüssel C., Dai S.* Chalcogenide Glass-Ceramics: Functional Design and Crystallization Mechanism // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 1–44.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
 10. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // Adam J.-L., Zhang X. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications // Sawston: Woodhead, 2014. P. 310–346.
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.310>
 11. *Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
 12. *Мишинов С.В., Чурбанов М.Ф., Горохов А.Н., Казаков Д.А., Ширяев В.С., Сучков А.И., Игумнов Л.А., Снопатин Г.Е.* Адгезионный механизм деградации поверхности кварцевого стекла в процессах синтеза и формования стеклообразных халькогенидов мышьяка // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 7. С. 773–777.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16070101>
 13. *Mishinov S.V., Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Ketkova L.A.* Contamination of Glassy Arsenic Sulfide by SiO_2 Particles during Melt Solidification in Silica Glassware // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 3–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.006>
 14. *Ketkova L.A., Churbanov M.F.* Heterophase Inclusions as a Source of Non-Selective Optical Losses in Highpurity Chalcogenide and Tellurite Glasses for Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 18–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>
 15. *Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Otopkova P.A., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Plotnichenko V.G., Shiryayev V.S.* Rare Earth Elements as a Source of Impurities in Doped Chalcogenide Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 593. P. 121793.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121793>
 16. *Brilland L., Smektala F., Renversez G., Chartier T., Troles J., Nguyen T.N., Traynor N., Monteville A.* Fabrication of Complex Structures of Holey Fibers in Chalcogenide Glass // *Opt. Express*. 2006. V. 14. № 3. P. 1280–1285.
<https://doi.org/10.1364/OE.14.001280>
 17. *Shiryayev V.S.* Chalcogenide Glass Hollow-Core Microstructured Optical Fibers // *Front. Mater.* 2015. V. 2. P. 24.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00024>
 18. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F., Zernova N.S., Ketkova L.A., Sozin A.Yu., Shiryayev V.S., Skripachev I.V., Evdokimov I.I.* Sulfur as the Source of Hydrogen Impurity and Heterogeneous Inclusions in the Ge–Ga–S Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 545. P. 120237.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120237>
 19. *Velmuzhov A.P., Evdokimov I.I., Sukhanov M.V., Fadeeva D.A., Zernova N.S., Kurganova A.E.* Distribution of Elements in Ge–Se Bulk Glasses and Optical Fibers Detected by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 142. P. 109461.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109461>
 20. *Shiryayev V.S., Mishinov S.V., Churbanov M.F.* Investigation of Adhesion of Chalcogenide Glasses to Silica Glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. V. 408. P. 71–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.010>
 21. *Mishinov S.V., Shiryayev V.S., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Plekhovich A.D., Evdokimov I.I., Churbanov M.F.* Adhesion of $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ Glasses to Silica Glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 531 P. 119857.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119857>
 22. *Hruby A.* Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA // *Czech. J. Phys. B*. 1972. V. 22. № 11. P. 1187–1193.
 23. *Schmelzer J.W., Tropin T.V.* Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy // *Entropy*. 2018. V. 20. № 2. P. 103–134.
<https://doi.org/10.3390/e20020103>
 24. *Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Baskov P.B., Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Poulain M., Poulain Mi, Boutarfaia A.* Kinetics of Isothermal Crystallization of Fluoride Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 284. P. 79–84.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00383-0)
 25. *Velmuzhov A.P., Tyurina E.A., Sukhanov M.V., Stepanov B.S., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Shiryayev V.S.* Preparation of High-Purity Chalcogenide Glasses Containing Gallium(III) Sulfide // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 593. P. 121786.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121786>

УДК 543.421

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАНИ

© 2023 г. Н. И. Петрова^{1, *}, А. И. Сапрыкин^{1, 2}

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

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Разработана методика электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd в катализаторах на основе стеклоткани после растворения образца во фтористоводородной кислоте и последующей обработки полученного раствора царской водкой. Правильность анализа подтверждена способом “введено—найдено”. Пределы обнаружения Pt, Pd в стекловолокнистых катализаторах — 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Методика использовалась для контроля содержания активных компонентов катализаторов на основе стеклоткани на уровне $1.5-n \times 10^{-3}$ мас. %.

Ключевые слова: стеклоткань, катализаторы, пробоподготовка, электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23020136, **EDN:** YEQXNS

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы с активной составляющей из металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh) широко используются в промышленности, в частности автомобильной, нефтяной, энергетической, при органическом синтезе и т.д. Стекловолоконные катализаторы с активными компонентами из платиновых металлов применяются для целей очистки отходящих газов промышленных предприятий от токсичных органических примесей и диоксида серы, экологически чистого производства электрической и тепловой энергии [1]. Это принципиально новый тип каталитических систем, в которых в качестве носителей используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения, а активные компоненты выбираются из широкого ряда благородных и переходных металлов и/или их оксидов, сочетание которых и содержание определяются требованиями конкретного каталитического процесса [2]. Использование выщелоченных силикатных стекловолокон в качестве носителей для гетерогенных катализаторов началось сравнительно недавно, несмотря на такие очевидные преимущества, как высокая термическая стабильность (до 1200°C), химическая инертность, высокая механическая прочность, а также возможность создавать оригинальные структурированные

слои катализатора с низким гидравлическим сопротивлением [3]. Для обеспечения оптимальной каталитической активности и эффективной переработки отработанных катализаторов, содержащих дорогостоящие металлы, необходима разработка новых методик количественного анализа.

В литературе широко представлены инструментальные методы анализа отработанных автомобильных катализаторов, являющихся источником извлечения металлов платиновой группы [4]. Для анализа автомобильных катализаторов применяют следующие методы: масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [5, 6], рентгенофлуоресцентный [7], лазерную искровую спектрометрию [8, 9], атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [10], электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию (ЭТААС) [11, 12]. Следует отметить, что в процессе работы автомобильных катализаторов происходит загрязнение окружающей среды платиновыми металлами, что также необходимо контролировать [13, 14].

Несмотря на низкое содержание металла (0.01–0.02 мас. %), катализаторы на основе стекловолокон отличаются высокой активностью в процессах селективного гидрирования ацетилена и глубокого окисления углеводородов [3, 15].

Таблица 1. Условия атомно-абсорбционного определения Pt, Pd

Элемент	Pt	Pd
Длина волны, нм	265.9	340.5
Сила тока лампы с полым катодом, мА	12.5	10
Ширина щели, нм	0.4	0.4

Таблица 2. Температурно-временная программа определения каталитических компонентов в стеклоткани методом ЭТААС

Элемент	Температура, °С			
	сушка		пиролиз	атомизация
	начальная	конечная		
Pt	80	120	900	2800
Pd	80	120	800	2700

Примечание. Время сушки и пиролиза 30 с, время атомизации 5 с.

В настоящей работе предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd в катализаторах на основе стеклоткани, которая не требует использования дорогостоящего оборудования и проста в исполнении.

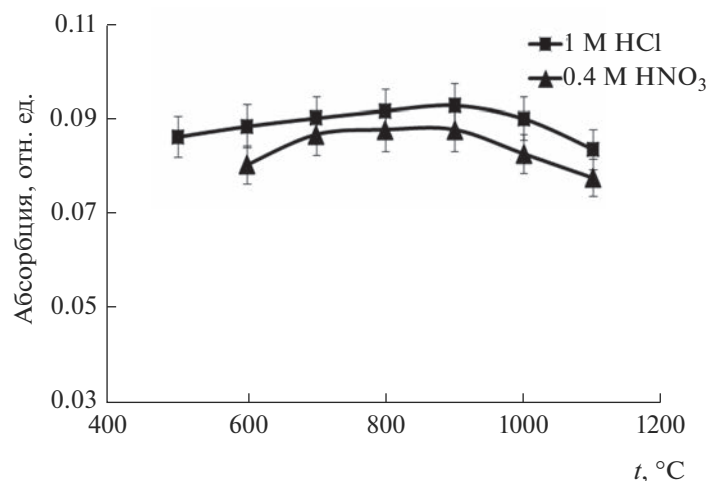
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. ЭТААС-анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Hitachi Z 8000 с коррекцией неселективного поглощения по Зеemannу. Анализируемые растворы (20 мкл) вводили в атомизатор микропипеткой. Определяли Pt, Pd с использованием одноэлементных ламп с полым катодом и графитовых

атомизаторов с пиропокрытием, выбранные длины волн указаны в табл. 1. Для оптимизации температурных программ графитовых атомизаторов изучены зависимости аналитических сигналов определяемых элементов от температуры на стадиях пиролиза и атомизации. На рис. 1, 2 приведены кривые пиролиза и атомизации для Pt из различных сред – HCl и HNO₃, аналогичные кривые получены для Pd. Согласно кривым пиролиза и атомизации выбраны температурно-временные программы электротермического атомно-абсорбционного определения Pt и Pd (табл. 2). Анализ методом ЭТААС проводили при “мгновенном” нагреве печи на стадиях пиролиза и атомизации. Скорость потока аргона на стадиях сушки, пиролиза и отжига – 0.2 л/мин. На стадии атомизации применяли остановку потока аргона (режим “газ стоп”) и регистрировали площадь пика атомного поглощения.

Реактивы и материалы. В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Direct-Q3, Millipore), а также HNO₃, HCl квалификации “ос. ч.”, дополнительно очищенные суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone). Концентрации HNO₃ и HCl после двукратной дистилляции составили ~14, 10 моль/л соответственно. Для растворения образцов использовали HF квалификации “ос. ч.”. ЭТААС-анализ проводили с использованием аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Для приготовления исходных растворов сравнения с концентрацией Pt и Pd 1 г/л навески металлов (~100 мг) растворяли в смеси концентрированных HNO₃ и HCl (1 : 3) при нагревании до 60–70°С. После двойной обработки этих растворов упариванием с концентрированной HCl при 60–70°С объем раствора доводили до 100 мл 2 М HCl. Последовательным разбавлением (~1 М HCl) растворов с концентрацией аналитов 1 г/л еже-

**Рис. 1.** Зависимости аналитического сигнала Pt из различных сред от температуры на стадии пиролиза.

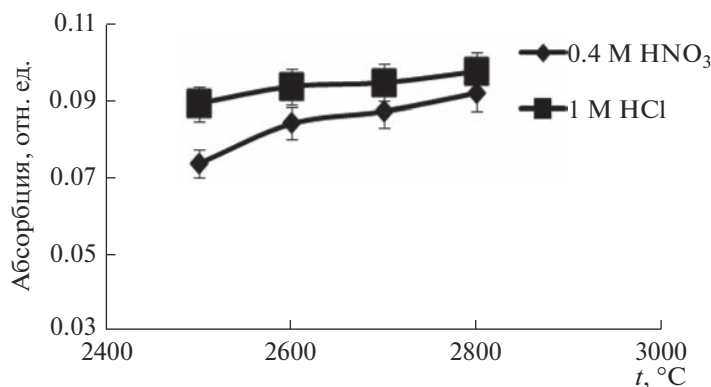


Рис. 2. Зависимости аналитического сигнала Pt из различных сред от температуры на стадии атомизации.

дневно готовили рабочие растворы сравнения для ЭТААС-анализа с содержанием (мкг/л): Pt 30–500, Pd 10–100. Образцы растворяли, анализируемые и рабочие растворы сравнения хранили в одноразовых пробирках из полиэтилена емкостью 15 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для растворения стеклоткани использовали фтористоводородную кислоту, поскольку в любом неорганическом стекле основным компонентом является кварцевый песок и содержание SiO₂ в стеклянных нитях варьируется от 50 до 99% в зависимости от их назначения. Кроме кремния, в состав силикатных стекловолокон могут вводиться различные структурообразующие элементы, например алюминий, цирконий, а также редкоземельные элементы [3].

В работе исследовали три способа пробоподготовки катализаторов для определения в них Pt, Pd методом ЭТААС после выбора минимального объема фтористоводородной кислоты (0.4–0.5 мл) для растворения ~100 мг стеклоткани. Для этого один образец стеклоткани обрабатывали тремя способами и анализировали полученные растворы методом ЭТААС:

1) стеклоткань (~100 мг) растворяли во фтористоводородной кислоте (0.4 мл) с последующей обработкой раствора царской водкой (ЦВ) – смесью концентрированных HNO₃ и HCl (1 : 3) без нагревания;

2) стеклоткань (~100 мг) растворяли во фтористоводородной кислоте (0.4 мл) с последующей обработкой раствора ЦВ с нагреванием на кипящей водяной бане ~2 ч;

3) стеклоткань (~100 мг) обрабатывали ЦВ при нагревании на кипящей водяной бане ~2 ч.

Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что найденное содержание Pt в образце стеклоткани больше после растворения в HF и дальнейшей обработки полученного раствора ЦВ (способы 1 и 2) по сравнению с результатами, полученными после обработки образца только ЦВ (способ 3). Что касается растворения образцов в HF с последующей обработкой раствора ЦВ, то для Pt нет различия между результатами, полученными после растворения стеклоткани и обработки с нагреванием и без нагревания.

Содержания Pd, найденные после растворения образца стеклоткани в HF с последующей обработкой раствором ЦВ с нагреванием (способ 2) и обработки только раствором ЦВ (способ 3), согласуются. При растворении в HF и обработке ЦВ без нагревания (способ 1) содержание Pd занижено. Исходя из полученных данных для анализа катализаторов на Pt и Pd выбрана следующая пробоподготовка: навеску стеклоткани (~100 мг) растворяли в минимальном объеме фтористоводородной кислоты (0.4 мл) в полиэтиленовой пробирке, добавляли 1.5 мл ЦВ, нагревали на кипящей водяной бане в течение ~2 ч и доводили до

Таблица 3. Результаты сравнительного анализа образца катализатора методом ЭТААС с применением трех различных способов химической пробоподготовки ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	C, мас. %		
	HF + ЦВ без нагрева (1)	HF + ЦВ с нагревом (2)	ЦВ с нагревом (3)
Pt	$(6.8 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(5.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
Pd	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-2}$

Таблица 4. Оценка правильности ЭТААС-анализа катализаторов методом “введено–найдено” ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	C, мас. %			s_r
	в пробе	введено	найдено (в пробе + введено)	
Pt	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	2.5×10^{-2}	$(3.2 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	0.08
		7.0×10^{-2}	$(8.1 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	0.04
Pd	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	4.0×10^{-2}	$(6.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	0.04
		8.0×10^{-2}	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	0.09

10 мл 0.2 М HCl. При такой подготовке пробы основа не влияет на аналитические сигналы Pt и Pd при определении методом ЭТААС. Все необходимые дальнейшие разбавления для определения Pd, Pt методом ЭТААС проводили 1 М HCl. Для анализа особенно важно минимизировать содержание фтористоводородной кислоты в анализируемом растворе, чтобы не испортить оборудование — оптическую систему атомно-абсорбционного спектрометра.

Правильность методики определения Pt, Pd в катализаторах с помощью ЭТААС оценивали способом “введено–найдено”. Для этого использовали образец катализатора с предварительно установленными методом ЭТААС содержаниями Pt и Pd. Аналиты вводили накапыванием солянокислых растворов на навеску катализатора при растворении. Концентрация вводимых элементов ($n \times 10^{-2}$ мас. %) превосходила в 2–10 раз их содержание в образце. Результаты ЭТААС-анализа образца с введенными аналитами приведены в табл. 4. Указанные доверительные интервалы для найденной средней массы аналита рассчитаны по формуле $\Delta C = \pm t_{p,n} s / \sqrt{n}$, где $t_{p,n}$ — коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности P и n параллельных определений ($n = 3$); s — стандартное отклонение сходимости. Как видно из табл. 4, между введенными и найденными содержаниями с учетом концентрации аналита в

пробе нет значимого различия. Кроме того, для оценки правильности определения Pt сопоставляли результаты, полученные по разработанной методике, с данными независимого метода АЭС–ИСП. Значимые систематические погрешности между результатами, полученными методами АЭС–ИСП и ЭТААС, не выявлены.

Пределы обнаружения аналитов методом ЭТААС, рассчитанные по $3s$ -критерию, для Pt, Pd — 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Следует отметить, что указанные пределы обнаружения Pt и Pd достаточно высокие, т. к. для растворения стеклоткани используется фтористоводородная кислота, и перед определением элементов необходимо разбавление. Поскольку активные каталитические компоненты находились в стеклоткани на уровне $1.5 - n \times 10^{-3}$ мас. %, разработанная методика с вышеуказанными пределами обнаружения аналитов обеспечила количественное определение Pt, Pd методом ЭТААС. Результаты ЭТААС-анализа ряда образцов катализаторов на содержание Pt и Pd, полученные по разработанной методике, представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пробоподготовка, выбраны условия и оптимизированы температурно-временные программы определения Pt, Pd в катализаторах на основе стеклоткани с помощью ЭТААС. Разработанная методика ЭТААС, позволяющая определять вышеуказанные активные компоненты в этих катализаторах с пределами обнаружения 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. % соответственно. Методика использовалась для контроля содержания активных компонентов катализаторов на основе стеклоткани на уровне $1.5 - n \times 10^{-3}$ мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

Таблица 5. Результаты анализа катализаторов на содержание Pt и Pd методом ЭТААС ($n = 3$, $P = 0.95$)

$C \times 10^2$, мас. %	
Pt	Pd
8 ± 1	—
2.6 ± 0.3	—
2.3 ± 0.4	—
6.9 ± 0.6	2.6 ± 0.4
2.1 ± 0.4	6 ± 1
2.3 ± 0.3	7.8 ± 0.5

Примечание. Катализатор содержал один активный компонент.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН А.Н. Загоруйко и С.А. Лопатина за предоставление образцов стекловолнистых катализаторов и полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Структурированные каталитические системы на основе стекловолнистых катализаторов. Новосибирск: НГТУ, 2018. 207 с.
2. Куликов А.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Порсин А.В. Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолнистого катализатора ИК-12-С111 // Науч. вестн. НГТУ. 2015. Т. 58. № 1. С. 257–270.
3. Бальжинмаев Б.С., Сукнёв А.П., Гуляева Ю.К., Ковалев Е.В. Силикатные стекловолнистые катализаторы: от науки к технологиям // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 22–29. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-22-29>
4. Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Горбатова Л.Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (Обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 5–14. <https://doi.org/10.1134/S0020168518140029>
5. Brown J.A., Kunz F.W., Belitz R.K. Characterization of Automotive Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sample Preparation // J. Anal. At. Spectrom. 1991. V. 6. № 5. P. 393–395.
6. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter R.O. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Liquid Nebulization // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. № 2. P. 239–246.
7. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Van Grieken R. Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 6383–6389. <https://doi.org/10.1021/ac070815r>
8. Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M. Platinum Group Metals bulk Analysis in Automobile Catalyst Recycling Material by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Spectrochim. Acta, Part B. 2008. V. 63. P. 1338–1343. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.09.016>
9. Lucena P., Vadiello J.M., Laserna J.J. Mapping of Platinum Group Metals in Automotive Exhaust Three-Way Catalysts Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 4385–4391. <https://doi.org/10.1021/ac9902998>
10. Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0020168512140075>
11. Resano M., del Rosario F.M., Queralt I.T., Marguí E. Determination of Palladium, Platinum and Rhodium in Used Automobile Catalysts and Active Pharmaceutical Ingredients Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sample Analysis // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 105. P. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S0020168512140075>
12. Puig A.I., Alvarado J.I. Evaluation of Four Sample Treatments for Determination of Platinum in Automotive Catalytic Converters by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. 2006. V. 61. № 9. P. 1050–1053. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.10.001>
13. Akrivi A.A., Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G. Analytical Determination and Bio-Monitoring of Platinum Group Elements in Roadside Grass Using Microwave Assisted Digestion and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // Anal. Lett. 2012. V. 45. P. 526–538. <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.649464>
14. Orecchio S., Amorello D. Platinum Levels in Urban Soils from Palermo (Italy); Analytical Method Using Voltammetry // Microchem. J. 2011. V. 99. P. 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
15. Бальжинмаев Б.С. Катализ частицами платины и палладия, стабилизированными в объеме стекловолнистых материалов // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1184–1203. <https://doi.org/10.1070/RCR4958>

УДК 621.762.05;669.018.95

СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ ПРЯМОЙ КАРБИДИЗАЦИЕЙ ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. Г. П. Кочанов¹, И. А. Костиков^{1, 2}, И. А. Ковалев^{1, *}, С. В. Канныкин^{1, 3}, С. В. Шевцов¹, А. А. Коновалов¹, П. А. Осипов⁴, А. В. Костюченко⁴, С. Н. Климаев¹, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

⁴Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Прямой карбидизацией циркониевого проката в атмосфере смеси газообразных аргона и этилена синтезирован компактный образец стехиометрического карбида циркония ZrC заданной формы. Формирование керамики происходит в результате взаимодействия металла с газообразным этиленом и при поглощении углерода, образующегося на реакционной поверхности при пиролизе C₂H₆. Охарактеризована субструктура керамики, дана оценка механических и проводящих свойств ZrC.

Ключевые слова: карбид циркония, карбидизация, окислительное конструирование, керамика, тугоплавкий материал

DOI: 10.31857/S0002337X23020094, **EDN:** YDNHJU

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида циркония – функциональный материал, обладающий уникальным набором свойств. Карбид циркония характеризуется высокими температурой плавления, твердостью и теплопроводностью, низким электрическим сопротивлением, обладает высокой устойчивостью к абразивному износу и к воздействию различных агрессивных сред, как кислотнo-щелочных так и окислительных [1, 2]. Более 95% изготавливаемого в мире карбида циркония идет на производство тугоплавких конструкционных и функциональных материалов [1–4], применяемых в металлургии, машиностроении, ядерной и аэрокосмической промышленности. Традиционные способы получения [5–7] включают в себя 3 основные стадии: синтез порошков, формование и спекание.

В данной работе для синтеза керамики на основе карбида циркония использован способ окислительного конструирования, который позволяет создать

керамические изделия в результате полной карбидизации металлических заготовок [8, 9]. Ранее этот метод был успешно использован при окислении и нитридации металлов для получения керамических изделий сложной формы в одном технологическом процессе [10, 11]. Материалы на основе карбида циркония перспективны также в качестве нагревателей и термоэлектрических преобразователей [12].

Цель работы – синтез высокотемпературной тугоплавкой керамики на основе карбида циркония прямой карбидизацией циркониевого проката заданной формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез карбида циркония проводили резистивным нагревом металлической ленты длиной 60 мм, сечением 4.0 × 0.25 мм, изготовленной из проката фольги иодидного циркония (ТУ 95.46-97), в атмосфере контролируемого состава, представляющей смесь аргона высо-

кой чистоты (ТУ 20.11.11-006-45905715-2017) и этилена (ГОСТ 20448-90), в интервале температур до 2100°C. В реакционную камеру, заполненную аргоном, пропущенным через нагретую до 450°C муфельную печь с циркониевой стружкой, подавали этилен с 25%-ным избытком от стехиометрии. Расчетный объем этилена подавали в реактор в течение 70 мин в процессе нагревания образца до заданной температуры. После достижения заданной температуры образец выдерживали 180 мин. Далее образец охлаждали 40 мин до комнатной температуры. В соответствии с фазовой диаграммой системы Zr–C [13, 14] при температуре 2100°C фаза состава ZrC_{1-x} образуется уже при соотношении C/Zr > 0.65. Температуру контролировали оптическим пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO.

Морфологию поверхности поперечных сколов и шлифов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss и на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрастах.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на вертикальном рентгеновском θ – 2θ -дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [15]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона–Райли и аппроксимации их прямой по МНК; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 5×10^{-5} нм.

Механические свойства образцов исследовали методом измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments) поверхности скола. Максимальная величина нагрузки на индентор (алмазная пирамида Берковича) составляла 40 мН. Для всех измерений использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; время нагружения составляло 45 с, выдержки при максимальной нагрузке – 1 с, разгрузки – 30 с. В каждой области проводили не менее 5 измерений. Значения твердости по Мейру, Виккерсу, модуль Юнга и долю упругой деформации в работе индентирования для образцов определяли по методу Оливера и Фара [16] согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Математическую обработку результатов проводили с помощью программы Indentation, прилагаемой к нанотвердомеру.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние компактного карбида циркония определяли на сверхпроводящем магните 16T CFMS (Cryogenic LTD) по 4-точечной схеме, что дает

возможность измерять сопротивление образца в температурном интервале от 1.6 до 290 К без учета сопротивления подводящих проводов. Характерные величины измерительного тока составляли от 1 мкА до 1 мА. В начале каждого измерения подбирали оптимальное для измерения вольтамперных характеристик значение измерительного тока, не приводящее к смещению сверхпроводящего перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы, отображающие фазовый состав синтезируемого образца и исходного металлического циркония. Исходный образец (рис. 1, дифрактограмма 3) имеет кристаллическую решетку α -Zr с параметром $a = 3.2524 \pm 0.0008$ Å. Поверхность карбидного образца двухфазная (рис. 1, дифрактограмма 2), основная фаза – монокарбид циркония ZrC (ГЦК, $a = 4.6969 \pm 0.0002$ Å), вторая фаза – высокоориентированный графит (ГПУ, $a = 2.482$ Å, $c = 6.840$ Å). В объеме образца (рис. 1, дифрактограмма 1) основная фаза – монокарбид циркония ZrC с тем же параметром решетки (ГЦК, $a = 4.6969 \pm 0.0002$ Å); кроме того, наблюдается диффузное рассеяние в области небольших углов 2θ (20° – 30°), максимум которого совпадает с положением самого интенсивного рефлекса графита.

На поверхности образца обнаружен слой углерода толщиной до 20 мкм, отображающий пиролиз углеводорода в процессе нагрева образца, который имеет слоистую структуру (рис. 2). Адгезия

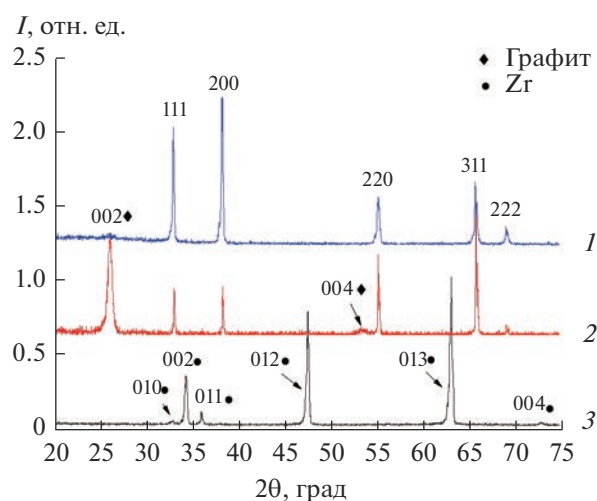


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов: 1 — порошковая проба карбида циркония, 2 — поверхность карбида циркония, 3 — исходный цирконий.

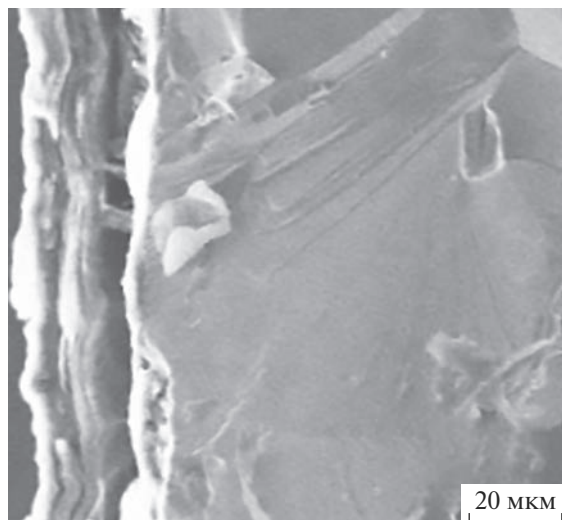


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного скола образца с углеродным слоем на поверхности.

углеродной пленки к поверхности карбида низкая, что приводит к отслоению.

На рис. 3 представлена морфология поверхности поперечного скола карбида циркония. Морфология поперечного скола образца не свойственна металлу или твердому раствору углерода. Материал однородный и без выраженной слоистости (рис. 3). В центральной области образца наблюдается граница встречи фронтов диффузии углерода внутрь образца, которая имеет вид ломаной линии (рис. 3б), очевидно, как следствие собирательной рекристаллизации, вследствие которой размер зерен кристаллитов карбида циркония достигает нескольких десятков микрон (70–90 мкм), но редко превышает полуширину образца. Это свидетельствует о незавершенности процесса рекристаллизации. Содержание пор в приповерхностных областях керамики низкое, однако в самом

центре образца формируется пористая область шириной порядка 20 мкм с размером пор до ~0.5 мкм (рис. 4), а также на отдельных участках в центре образца встречаются полости размером до 10 мкм.

Наличие таких дефектов в центре керамического образца можно объяснить преобладанием диффузии металла из объема к поверхности над встречной диффузией углерода. Преобладание парциальной диффузии циркония из объема подтверждается большей величиной энергии активации процесса диффузии углерода в монокарбидных фазах [17]. Сопоставление величины коэффициентов самодиффузии в α - и β -фазах циркония [18] и коэффициентов диффузии углерода в цирконии также не противоречит предположению о преимущественной диффузии циркония на поверхность на стадии завершения карбидизации.

На рис. 5 приведены усредненные по результатам серии измерений диаграммы нагрузка (P)–глубина отпечатка (h), которые характеризуют процесс деформации образца ZrC при наноиндентировании поперечного скола на расстоянии от поверхности 10 (кривая 1) и 110 мкм (кривая 2).

Диаграммы, полученные при индентировании на глубину от поверхности 20 и 40 мкм, практически совпадают с диаграммой 1 для глубины $h = 10$ мкм, а диаграмма, полученная на глубине 70 мкм, совпадает с диаграммой 2, полученной на глубине 110 мкм, поэтому на рис. 5 не представлены. Как показывает кривая разгрузки, деформация образцов имеет обратимую и необратимую компоненты. Их доли практически равны.

В табл. 1 представлены твердость по Мейру H , твердость по Виккерсу HV , модуль Юнга E , доля упругой деформации в работе индентирования η , глубина проникновения индентора h_c , полученные при индентировании скола образца ZrC на расстоянии 10–110 мкм от поверхности образца. Из приведенных результатов следует, что разли-

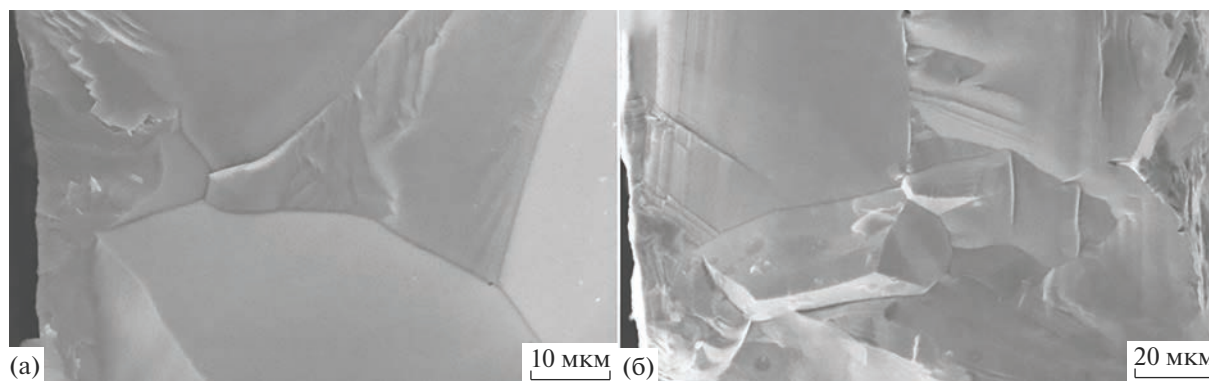


Рис. 3. РЭМ-изображения морфологии поверхности поперечного скола карбида циркония: а — в приповерхностной области, б — в объеме образца.

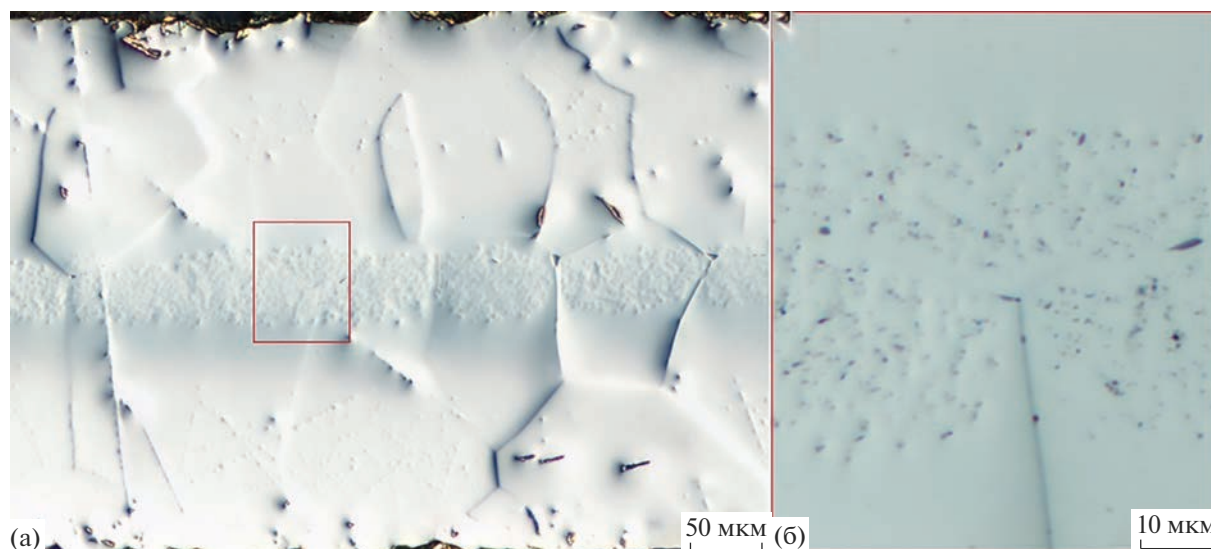


Рис. 4. Поверхность поперечного шлифа образца карбида циркония в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

чие величины модуля упругости E по объему образца составляет $\sim 5\%$ (средняя величина по глубине ~ 390 ГПа), что соответствует известным данным для компактного ZrC [19, 20]. Этот результат подтверждает полную конверсию металла с образованием карбида циркония вследствие диффузии углерода. На глубине от 10 до 60 мкм прочностные характеристики H , HV и η практически постоянны. Начиная с 60 мкм происходит плавное снижение величин H , HV и η , которые достигают наименьших значений в центре образца (на глубине 110 мкм H и HV ниже по сравнению с приповерхностной областью на $\sim 15\%$, η — на 11%).

Величина H образца ZrC на глубине более 60 мкм соответствует известным [19–21] значениям для крупнокристаллического ZrC, полученного спеканием порошков. Величина H припо-

верхностного слоя толщиной до 60 мкм превышает H в центре образца более чем на 10% , что соответствует данным для сплошных покрытий ZrC с субмикроструктурной структурой, полученных в результате химической реакции из газовой среды [22, 23]. Повышенные значения твердости могут указывать на низкую подвижность дислокаций в синтезированном компактном карбиде. Снижение механических свойств керамики, наблюдаемое в центральной области на глубине больше 60 мкм, можно объяснить незначительным изменением состава карбида за счет дефицита углерода либо небольшой дефектностью микроструктуры керамики (пористости) (рис. 4).

На рис. 6 приведена температурная зависимость продольного удельного сопротивления R

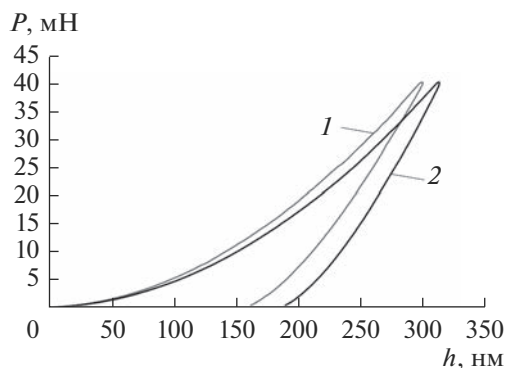


Рис. 5. Диаграммы $P-h$, построенные при индентировании поперечного скола образца ZrC на расстоянии от поверхности 10 (1) и 110 мкм (2).

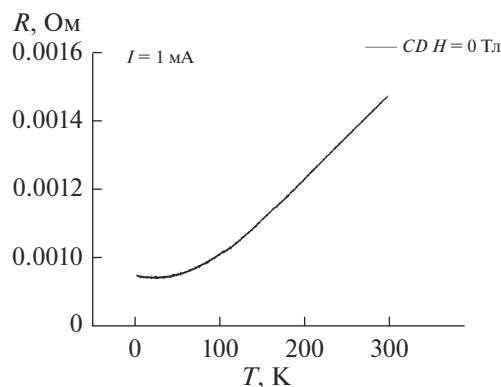


Рис. 6. Температурная зависимость продольного сопротивления R керамики ZrC при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К.

Таблица 1. Результаты измерений прочностных характеристик керамики ZrC

Расстояние от поверхности образца, мкм	10	20	40	70	110
<i>H</i> , ГПа	28.9	28.7	27.2	24.8	24.5
	27.9	27.5	26.0	23.3	24.0
	31.4	30.5	28.7	25.6	25.2
<i>HV</i>	2674	2656	2517	2298	2268
	2585	2545	2404	2155	2224
	2905	2821	2661	2368	2329
<i>E</i> , ГПа	390	392	406	395	378
	379	384	381	377	355
	397	406	413	409	407
η , %	55	53	51	49	48
	54	52	49	47	47
	57	55	55	50	49
<i>h_c</i> , нм	225	226	232	243	245
	216	219	226	239	242
	229	231	238	251	247

Примечание. Первая строка – средние значения, вторая – минимальные, третья – максимальные.

ZrC при нулевом магнитном поле в области температур 1.6–290 К. Образец показывает металлическое поведение во всем температурном диапазоне температур. Следует отметить, что результаты подтверждают отсутствие сверхпроводящих свойств у данного материала [24, 25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный способ синтеза однофазной компактной керамики на основе карбида циркония. Синтезированный компактный карбид представлен единственной фазой – эквипериментальным ZrC. Установлена двухстадийность процесса синтеза: на первой стадии на поверхности металла образуется углерод, вступающий в реакцию с металлом и диффундирующий в объем образца. На второй стадии происходит образование стехиометрического эквипериментального карбида во всем объеме образца. Двухстадийность процесса образования компактного карбида подтверждается различием величин нанотвердости в приповерхностном слое и в центре образца. Величина *H* в приповерхностном слое соответствует нанотвердости покрытий, получаемых из газовой фазы, а нанотвердость в объеме образца сопоставима со значением для керамики, полученной спеканием порошков карбида циркония. Подтверждены известные данные об отсутствии в интервале температур 4.2–290 К перехода в сверхпроводящее состояние.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00715-22-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук) и гранта № 17072ГУ/2021 Фонда содействия инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. № 6. С. 8.
2. Кириченко В.Г., Азаренков Н.А. Ядерно-физическое материаловедение сплавов циркония. Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. С. 405.
3. Yutai Katoh, Gokul Vasudevamurthy, Takashi Nozawa, Lance L. Snead. Properties of Zirconium Carbide for Nuclear Fuel Applications // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. № 1–3. P. 718–742.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.037>
4. Chunlei Yan, Rongjun Liun, Yingbin Cao, Changrui Zhang, Deke Zhang. Synthesis of Zirconium Carbide Powders Using Chitosan as Carbon Source // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 3. P. 3409–3412.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.032>
5. Кузнецова В.В., Крутский Ю.Л. Синтез карбида циркония карботермическим методом с использованием нановолокнистого углерода // Новосибирск: НГТУ, 2014. С. 248–251.

6. *Tamoghna Chakrabarti, Lingappa Rangaraj, Vikram Jayaram.* Computational Modeling of Reactive Hot Pressing of Zirconium Carbide // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. № 12. P. 1876–1886.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2015.147>
7. *Wei X., Back C., Izhevskiy O., Haines C., Olevsky E.* Zirconium Carbide Produced by Spark Plasma Sintering and Hot Pressing: Densification Kinetics, Grain Growth, and Thermal Properties // *Materials.* 2016. V. 9. № 7. P. 577.
<https://doi.org/10.3390/ma9070577>
8. *Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Ковалев И.А., Шевцов С.В., Ситников А.И., Костюченко А.В., Климаев С.Н., Ашмарин А.А., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Синтез высокотемпературной керамики на основе карбида ниобия прямой карбидизацией ниобия // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1138–1143.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100055>
9. *Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А.* Окислительное конструирование тонкостенной керамики // *Докл. Академии наук.* 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.
10. *Шевцов С.В., Ковалев И.А., Огарков А.И., Канникин С.В., Просвирнин Д.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридации титановой фольги // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 3. С. 311–316.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030144>
11. *Ковалев И.А., Zufman B.Yu., Шевцов С.В., Шашкев К.А., Огарков А.И., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подхода окислительного конструирования // *Перспективные материалы.* 2015. № 6. С. 57–65.
12. *Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рубцов И.Д., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования: Патент RU 2759827 C1, МПК G01K7/02 C01B21/76, от 12.02.2021 г.
13. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 992.
14. *Sara R.V.* The System Zirconium-Carbon // *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. V. 48. № 5. P. 243–247.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14729.x>
15. *The International Centre for Diffraction Data.* 2003.
16. *Oliver W., Pharr G.* An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
17. *Вильк Ю.Н., Никольский С.С., Аварбэ Р.Г.* Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в нестехиометрических карбидах циркония, ниобия и тантала // *Теплофизика высоких температур.* 1967. Т. 5. № 4. С. 607–611.
18. *Чувильдеев В.Н., Семенычева А.В.* Модель зернограничной самодиффузии в α - и β -фазах титана и циркония // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. № 1. С. 5–12.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.43942.118>
19. *Harrison R.W., Lee W.E.* Processing and Properties of ZrC, ZrN and ZrCN Ceramics: a Review // *Adv. Appl. Ceram.* 2016. V. 115. № 5. P. 294–307.
<https://doi.org/10.1179/1743676115y.0000000006>
20. *Frank F., Tkadletz M., Czettl C., Schalk N.* Microstructure and Mechanical Properties of ZrN, ZrCN and ZrC Coatings Grown by Chemical Vapor Deposition // *Coatings.* 2021. V. 11. № 5. P. 491.
<https://doi.org/10.3390/coatings11050491>
21. *Gridneva I.V., Mil'man Y.V., Rymashevskii G.A., Trefilov V.I., Chugunova S.I.* Effect of Temperature on the Strength Characteristics of Zirconium Carbide // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1976. V. 15. № 8. P. 638–645.
<https://doi.org/10.1007/bf01159455>
22. *He X.-M., Shu L., Li H.-B., Li H.-D., Lee S.-T.* Structural Characteristics and Hardness of Zirconium Carbide Films Prepared by Tri-Ion Beam-Assisted Deposition // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 1998. V. 16. № 4. P. 2337–2344.
<https://doi.org/10.1116/1.581349>
23. *Long Y., Javed A., Chen J., Chen Z., Xiong X.* Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties of ZrC Coatings Produced by Chemical Vapor Deposition // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 707–713.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.05>
24. *Нешпор В.С., Никитин В.П., Новиков В.И., Попов В.В.* Электрофизические свойства карбида циркония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13. № 4. С. 654–657.
25. *Allison C.Y., Finch C.B., Foegelle M.D., Modine F.A.* Low-Temperature Electrical Resistivity of Transition-Metal Carbides // *Solid State Commun.* 1988. V. 68. № 4. P. 387–390.

УДК 54.165539.24

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--BaZrO}_3$

© 2023 г. Г. М. Калева^{1, *}, Е. Д. Политова^{1, 2}, С. А. Иванов^{1, 2},
А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович², Н. В. Садовская³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Институт кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография
и фотоника” Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов: $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ ($x = 0\text{--}0.06$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с ромбической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах, зафиксировано увеличение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной добавки. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Выявлено понижение температуры фазовых переходов при допировании добавками оксидов SiO_2 и ZnO из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем — в кубическую параэлектрическую фазу.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, структура перовскита, рентгенодифракционный анализ, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020082, EDN: YDIQVI

ВВЕДЕНИЕ

Невозможно переоценить актуальность задачи материаловедения, заключающейся в создании экологически безопасных керамических пьезоэлектрических материалов нового поколения, призванных заменить наиболее широко используемую в течение нескольких десятилетий свинецсодержащую керамику на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) в сенсорах, актюаторах, детекторах и преобразователях ввиду высокой токсичности свинца [1–5]. Необходимость создания конкурентоспособных бессвинцовых материалов инициировала широко-масштабный поиск новых перспективных составов. К их числу относятся составы на основе ниобата калия-натрия $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата строн-

ция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и твердые растворы $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 \cdot x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [6–13]. Среди указанных составов твердые растворы ниобата калия-натрия $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, характеризующиеся достаточно высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающим область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~ 450 К), и приемлемыми пьезоэлектрическими свойствами, рассматриваются в качестве наиболее перспективных экологически безопасных оксидных материалов. В ряду твердых растворов состав $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) вызывает наибольший интерес как принадлежащий области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами, существующими с каждой стороны, — крайних составов KNbO_3 и NaNbO_3 . Следует подчеркнуть, что материал имен-

но этого состава характеризуется наилучшими пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что KNN имеет ромбическую кристаллическую структуру типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при 693 К тетрагональная фаза переходит в кубическую.

Однако для практического применения керамики на основе ниобата калия-натрия предстоит решить проблемы, связанные с трудностями спекания и получения плотных образцов традиционным методом твердофазного синтеза. Такой существенный недостаток, как невысокая относительная плотность керамики состава $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, не только приводит к низким значениям фактора электромеханической связи, но и способствует повышению электропроводимости, что затрудняет поляризацию керамики. Высокая летучесть щелочных элементов при температурах синтеза, близких к 1373 К, в значительной мере затрудняет спекаемость керамики, а также приводит к нестабильности фазы со структурой перовскита при высоких температурах, что в свою очередь ослабляет пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики.

Проблема спекания и получения плотной керамики инициировала работы по исследованию влияния различных добавок на процесс спекания и функциональные свойства керамики на основе ниобата калия-натрия [14–19]. Также изучено влияние легкоплавких индивидуальных и комплексных добавок на процесс спекания, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики KNN. Установлено, что введение сверхстехиометрических добавок с низкими температурами плавления обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [20, 21]. Однако к настоящему моменту высокоплотная керамика KNN, отличающаяся высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования.

Одним из вариантов химического модифицирования керамики с целью создания новых перспективных материалов является частичное замещение компонентов исходного состава. В частности, в работе [22] показано, что в результате введения комплексных добавок со структурой перовскита $\text{A}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) (до 4 мас. %) достигнуто увеличение пьезоэлектрического коэффициента пьезоэлектрика BaTiO_3 и повышение

его термической стабильности. Нами ранее синтезированы и изучены керамические твердые растворы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) [23], $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [24]. Помимо рассмотренных вариантов модифицирования соединений известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение сверхстехиометрических добавок оксидов металлов [19].

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ ($x = 0-0.06$), в т. ч. модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и нелинейных оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) \times \text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ (KNN–BZ) ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) получены методом твердофазного синтеза двукратным обжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты калия K_2CO_3 (“х.ч.”), натрия Na_2CO_3 (“ч.д.а.”) и бария BaCO_3 (“ч.д.а.”), а также оксиды Nb_2O_5 (“ос. ч.”) и ZrO_2 (“ос. ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1473 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы KNN–BZ синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов SiO_2 (“ос. ч.”) и ZnO (“ос. ч.”) в количестве 1 и 1.5 мас. % соответственно. Температуру и длительность спекания варьировали в пределах $T_2 = 1398-1473$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов. Спекание кремнийсодержащих керамик осуществляли двухстадийным обжигом при температурах $T_2 = 1423$ К (10 мин) и 1173 К (4 ч).

Фазовый состав, параметры кристаллической и реальной структуры керамик изучали рентгенодифракционным методом при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) с использованием автоматического порошкового дифрактометра ДРОН-3М CuK_α -излучение, ширина щели детектора 0.2 мм, шаг $0.02^\circ-0.05^\circ$, выдержка 1–10 с, диапазон углов $10^\circ-70^\circ$.

Поскольку рентгенодифракционный метод оказывается весьма чувствительным к размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитов), для описания тонкой структуры исследуемых керамик необходим тщательный анализ данных порошковой дифракции. В данной работе сред-

ние размеры кристаллитов определены с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ [25–27], которая может быть интерпретирована как плотность вероятности нахождения кристаллита предполагаемого размера в анализируемом образце с весом, пропорциональным его объему. Интенсивность отражения измеряли методом пошагового сканирования с переменным шагом (в зависимости от интенсивности отражений) для всех протестированных образцов; измерения проводились в интервале от -2.5° и $+2.5^\circ$ от максимума.

Экспериментальные интенсивности были скорректированы с учетом коэффициента поляризации Лоренца, а фон удален с его предполагаемым линейным изменением. Поправки для инструментального и спектрального расширений были сделаны с помощью корундового стандарта (NIST). Чистые дифракционные линии были получены с использованием метода деконволюции LWL (Луэра–Вейгеля–Лабутена) [25–27]. Метод был реализован в компьютерной программе профильного анализа PROFIT [28].

Из сопоставления измеренных наборов интенсивностей для образца и эталона с помощью функции псевдо-Фойгта был получен соответствующий правильный профиль линии с введенной поправкой на инструментальное уширение. Функции распределения по размерам $G(L)$ были восстановлены из правильного профиля, следуя процедуре, предложенной в [25–27] и подробно описанной в [29, 30].

Метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал второй гармоники либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [31], в котором, однако, регистрация излучения второй гармоники осуществлялась по схеме не на “просвет”, как в [31], а “на отражение”. Эта схема имеет преимущество, т. к. позволяет исследовать непрозрачные керамические образцы, а в случае порошкообразных объектов устраняет зависимость сигнала от толщины образца, который здесь считается полубесконечным [32].

В качестве источника излучения использовался ИАГ:Nd-лазер Minilite-1 с длиной волны $\lambda_{\omega} = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью

около 3 нс. Оксидный состав образцов и отсутствие в нем переходных элементов обеспечили бесцветность керамики и исключили необходимость введения поправки на поглощение света на длине волны излучения второй гармоники $\lambda_{2\omega} = 0.53$ мкм. Микронный размер зерен керамики делал целесообразным использование в качестве эталона сравнения порошка α -кварца дисперсностью 3–5 мкм.

Изучены температурные зависимости второй гармоники лазерного излучения, измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$, где $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ – интенсивность второй гармоники лазерного излучения мелкого порошка кварца (α -SiO₂), используемого в качестве репера, пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$ [31].

Диэлектрические свойства керамики изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы (толщина и диаметр образцов составляли 1–1.4 и 8–9 мм соответственно) создавали вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах в процессе отжига при $T_1 = 1073$ К (6 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. Помимо основной фазы, на этапе синтеза регистрировалось небольшое количество фазы $\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, содержание которой составляло менее 5–10%. Содержание примесной фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100%-ных пиков основной и примесной фаз соответственно. В результате спекания в течение 3 ч при температурах $T_2 = 1473$ К (без добавок), 1423 К (SiO₂) и 1398 К (ZnO) получены однофазные образцы KNN–BZ с ромбической кристаллической структурой типа перовскита. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов KNN–BZ. Дифрактограммы образцов KNN–BZ, модифицированных добавками SiO₂ и ZnO, подобны представленным на рис. 1. На рис. 2а и 2б представлены фрагменты дифрактограмм образцов KNN–BZ без добавок и модифицированных ZnO, демонстрирующие последовательное смещение пиков 200 и 020 в область меньших углов, что свиде-

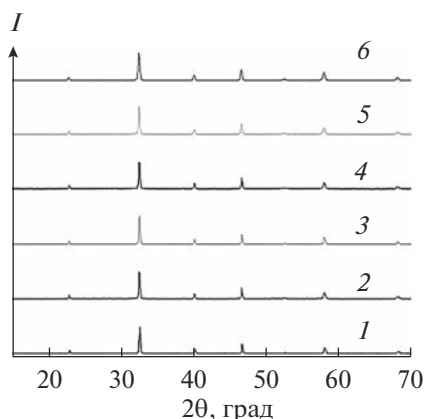


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ с $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5), 0.06 (6).

тельствует об увеличении объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки, характеризующиеся большим ионным радиусом в сравнении с катионами исходного состава.

Чтобы оценить распределение кристаллитов по размерам, для полученных керамических образцов был выполнен анализ профиля линии выбранных пиков. Протестированные образцы содержали удобные одиночные отражения высших порядков дифракции от одного и того же набора кристаллических плоскостей, поэтому представлялось возможным разделить вклад в расширение линий от влияния размерного эффекта и искажений, связанных с микронапряжениями. Путем проверки средней формы кристаллитов на основе анализа нескольких дифракционных отражений было

установлено, что наблюдаемое уширение скорее всего обусловлено размерными эффектами.

Следует отметить, что оценка геометрической формы кристаллитов вдоль основных кристаллографических направлений была проведена из сопоставления размеров ОКР, измеренных с использованием отражений $h00$, $0k0$ и $00l$.

Взвешенные по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ вдоль $[110]$ приведены для сравнения на рис. 3. Характерной особенностью всех полученных распределений является их унимодальность. В большинстве случаев такое распределение можно объяснить сходным механизмом образования частиц в процессе твердофазного синтеза. Вместе с тем, введение добавок приводит к увеличению среднего размера ОКР.

Микроструктуру образцов KNN–BZ исследовали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что образцы состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 4). Они характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности ($\sim 95\%$). Микрофотографии керамических образцов иллюстрируют эффект небольшого уменьшения размеров зерен по мере увеличения содержания компонента BaZrO_3 от значений $\sim 1\text{--}5$ мкм, свойственных керамике базового состава ниобата калия-натрия, до значений $\sim 1\text{--}2$ мкм в образцах, содержащих цирконат бария (рис. 4).

Представляется важным сравнение результатов рентгендифракционного и микроскопического исследований. Первый метод позволяет изучать ОКР, которые характеризуются периодическим расположением атомов и рассеивают рентгеновское излучение когерентно и независимо от других областей. В тех случаях, когда ОКР отождествляют со

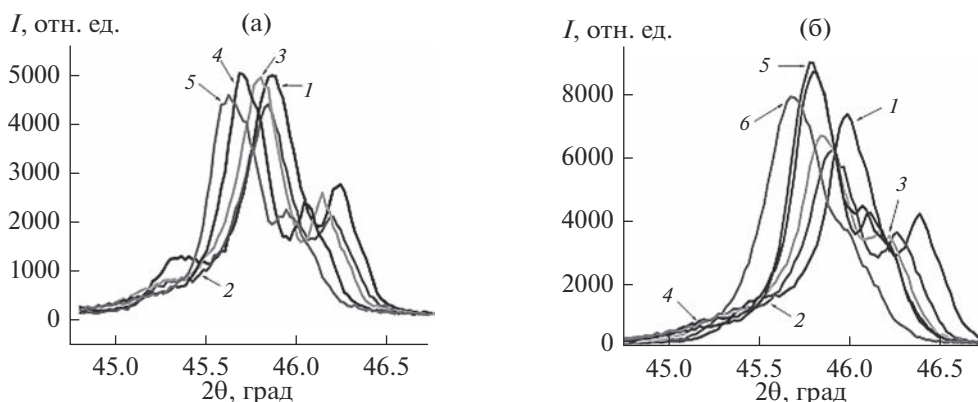


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ без добавок с $x = 0.02$ (1), 0.03 (2), 0.04 (3), 0.05 (4), 0.06 (5) (а) и модифицированных ZnO с $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5), 0.06 (6) (б).

средним размером кристаллитов, важно не забывать, что их размер обычно заметно меньше размера малых частиц (зерен), определенного с помощью электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствуют упорядоченной структуре зерна без учета дефектных границ. Ввиду симметричности измеренных профилей отражений (в пределах статистической погрешности) сделать вывод о влиянии микроискажений и дефектности межзеренных границ не представляется возможным.

Все изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ, относительная интенсивность q которого составляет около 10^3 от интенсивности эталона: $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$. При прочих равных условиях (отсутствие поглощения света и примерно равный размер кристаллических зерен) такому сигналу можно сопоставить сигналы, полученные по данному методу от известных сегнетоэлектриков: BaTiO_3 ($q = 3 \times 10^3$) и KNbO_3 ($q = 5 \times 10^3$), в то время как близкие по составу перовскиты в центросимметричном антисегнетоэлектрическом или параэлектрическом состоянии имеют $q \leq 1$. Такое различие сигналов по порядку величины позволяет уверенно классифицировать полученную нами керамику на основе ниобата калия-натрия как нецентросимметричную. Фазовые переходы в центросимметричное состояние в полученных образцах проявляются резким уменьшением интенсивности ГВГ при нагреве и практически исчезновением ГВГ выше 670 К (рис. 5), где $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ имеет фазовый переход из полярной тетрагональной фазы в кубическую центросимметричную. Еще один фазовый переход, по данным ГВГ, имеет вид ступеньки или излома на зависимости $I_{2\omega}(T)$: для $x = 0.01$ при 450 и 500 К соответственно для номинально чистого образца и допированного ZnO . В этой области (вблизи 470 К), как известно, лежит промежуточный фазовый переход в $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. Таким образом, температурные зависимости сигнала ГВГ в полученных веществах согласуются с фактом существования двух фазовых переходов в базовом веществе системы.

Интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ для $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ при комнатной температуре варьирует в пределах 2100–3800 в зависимости от условий получения, а следовательно, плотности и микроструктуры керамики. В образцах KNN-BZ q составляет 2000–2100, в то время как в образцах, модифицированных добавками ZnO и SiO_2 , интенсивность сигнала ГВГ понижена до 400–900 и 800–1500 соответственно. Таким образом, в модифицированных образцах эффект ГВГ ослабляется. Причину этого можно связать со снижением эффекта ГВГ в допированных образцах из-за экс-

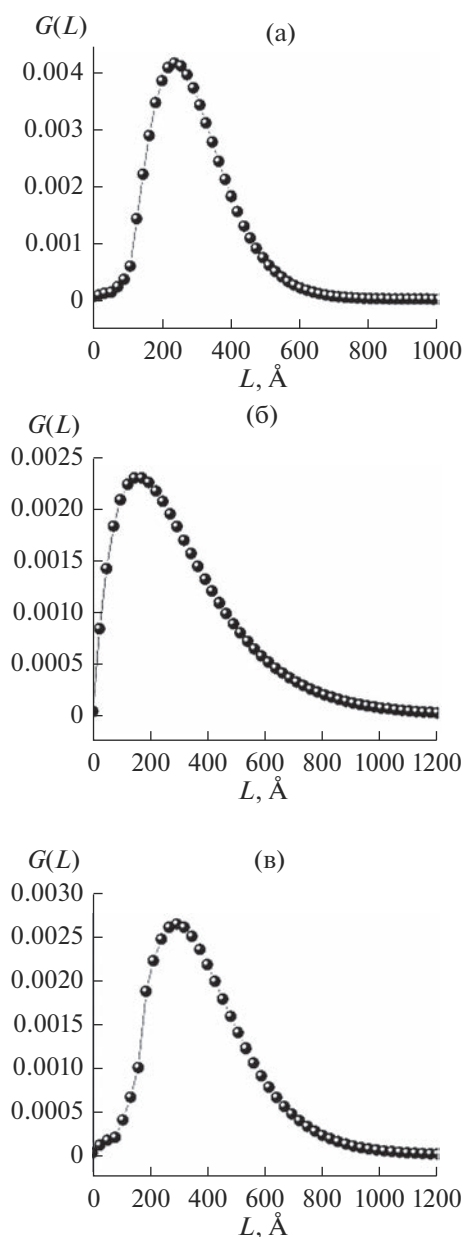


Рис. 3. Кривые распределения ОКР для твердых растворов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ (а) и их аналогов, модифицированных добавками оксидов SiO_2 (б) и ZnO (в) (рассчитанный средний размер кристаллитов изменяется от 226 (а) до 318 (б) и 403 Å (в)).

периментально установленного уменьшения зерна керамики. Как показано в [31], в порошках интенсивность ГВГ квадратично растет с размером частиц, поэтому даже небольшое, на 30–50%, уменьшение размера зерна керамики приводит к двукратному и более падению интенсивности ГВГ. При этом нельзя исключать влияние на ГВГ и других факторов, таких как изменение спонтанной поляризации, прямо связанной в сегнетоэлектриках с оптической нелинейностью второго порядка [33].

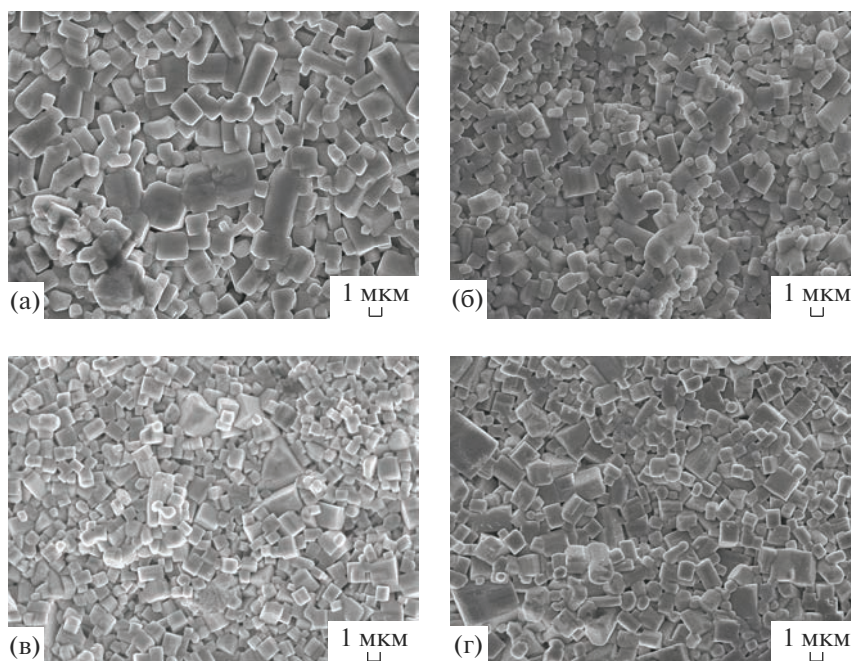


Рис. 4. Микроструктура образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ с $x = 0.01$ (а), 0.03 (б), 0.05 (в) и 0.06 (г).

В результате диэлектрических измерений (рис. 6) в интервале температур 400–450 К на зависимостях $\epsilon(T)$ выявлены ступенькообразные аномалии, соответствующие переходам между тетрагональной и ромбической сегнетоэлектрическими фазами. При более высоких температурах $T \sim 580$ –650 К наблюдаются характерные пики ϵ , индицирующие сегнетоэлектрические фазовые переходы в исследуемых материалах.

Как “низкотемпературные”, так и “высокотемпературные” аномалии ϵ монотонно уменьшаются по величине и смещаются в низкотемпе-

ратурном направлении с ростом концентрации BaZrO_3 . Это свидетельствует о понижении температур фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную и из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) при повышении содержания компонента BaZrO_3 в образцах.

В области низких температур зависимости диэлектрической проницаемости, снятые на различных частотах, сливаются (рис. 6а, 6б). В области высоких температур диэлектрическая проницаемость характеризуется сильной частотной дисперсией (рис. 6а, 6б).

На рис. 6в наблюдается описанное выше смещение пиков диэлектрической проницаемости. Аналогичная тенденция прослеживается в сериях образцов KNN-BZ , модифицированных добавками SiO_2 и ZnO .

Высокотемпературному максимуму диэлектрической проницаемости при повышении температуры для всех исследованных составов соответствует сначала ослабление, а затем и исчезновение интенсивности ГВГ (рис. 5), что указывает на постепенный переход вещества в centrosymmetric фазу. Переход в керамике $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ в области исследованных составов $x = 0$ –0.06 является полностью обратимым и по совокупности признаков классифицирован как переход сегнетоэлектриче-

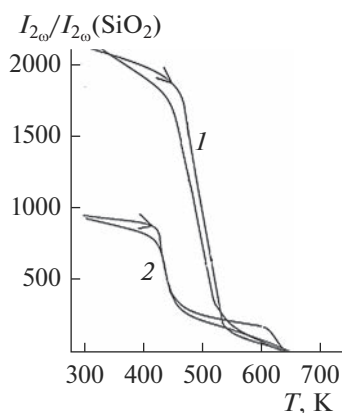


Рис. 5. Интенсивность сигнала ГВГ $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ с $x = 0.01$ без добавок (1) и модифицированных ZnO (2).

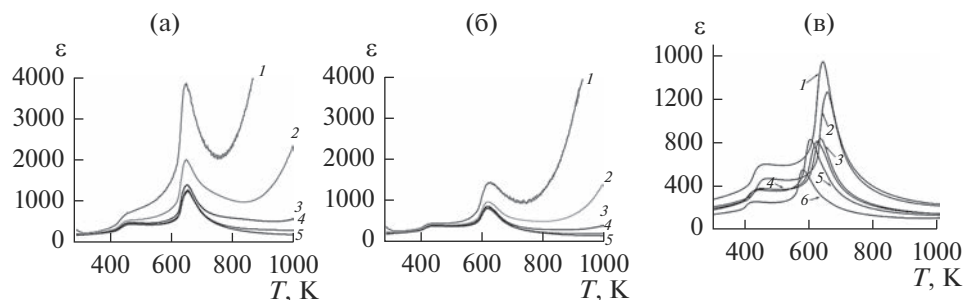


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ с $x = 0.02$ (а), 0.04 (б), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5), и образцов с $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5), 0.06 (6) при $f = 1$ МГц (в).

ской фазы в параэлектрическую аналогично переходу в сегнетоэлектрике $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [14, 16–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$ ($x = 0–0.06$), в т. ч. модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , изучены их кристаллическая структура и микроструктура. Выявлено, что введение сверхстехиометрических добавок оксидов SiO_2 и ZnO интенсифицирует процесс требуемого фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания. Установлено увеличение объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной добавки со структурой перовскита.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены температурными исследованиями диэлектрической проницаемости и ГВГ лазерного излучения. В твердых растворах на основе KNN с ростом содержания BaZrO_3 температура сегнетоэлектрического перехода закономерно понижается при одновременном размытии самого превращения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-53-12005), за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0) и госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., Thakur N. Optimization Criteria for Optimal Placement of Piezoelectric Sensors and Actuators on a Smart Structure: A Technical Review // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2010. V. 21. P. 1227–1243. <https://doi.org/10.1177/1045389X10381659>
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G. Comparison of Piezoelectric Energy Harvesting Devices for Re-charging Batteries // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2005. V. 16. P. 799–807. <https://doi.org/10.1177/1045389X05056681>
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. Estimation of Electric Charge Output for Piezoelectric Energy Harvesting // Strain. 2004. V. 40. P. 49–58. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2004.00120.x>
4. Венецев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Al-berta E.F. Manganese-Modified $\text{BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramic for High-Temperature Shear Mode Sensor // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 262904–262904-3. <https://doi.org/10.1063/1.1968419>
6. Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N. Lead Free Piezoelectric Materials // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385–392. <https://doi.org/10.1007/S10832-004-5130-Y>
7. Saito Y., Takao H., Tani I., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // Nature. 2004. V. 432. P. 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
8. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Perovskite Structures // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259–265. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9035-4>
9. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Development and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787–3801. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.-M., Granzow T., and Damjanovic D. Perspective of the Development of Lead-Free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009.

- V. 92. P. 1153–1177.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
11. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
 12. *Zhen Y.H., Li J.F.* Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 3669–3675.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01313.x>
 13. *Bernard J., Bencan A., Rojac T., Holc J., Malic B., Kosec M.* Low Temperature Sintering of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2409–2411.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
 14. *Guo Y., Kakimoto K.-I., Ohsato H.* Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4121–4123.
<https://doi.org/10.1063/1.1813636>
 15. *Ming B.Q., Wang J.F., Qi P., Zang G.Z.* Piezoelectric Properties of (Li, Sb, Ta) Modified (Na,K)NbO₃ Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 054103–054103-4.
<https://doi.org/10.1063/1.2436923>
 16. *Jiang X.P., Yang Q., Yu Z.D., Hu F., Chen C., Tu N., Li Y.M.* Microstructure and Electrical Properties of Li_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-Modified (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. P. 276–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.079>
 17. *Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W.* Dielectric and Piezoelectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ – AgSbO₃ Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 034102–034102-5.
<https://doi.org/10.1063/1.3186039>
 18. *Sun X., Chen J., Yu R., Sun C., Liu G., Xing X., Qiao L.* BiScO₃ Doped (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 130–132.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02863.x>
 19. *Hao J., Xu Z., Chua R., Zhanga Y., Li G., Yin Q.* Effects of MnO₂ on Phase Structure, Microstructure and Electrical Properties of (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO₃ Lead-Free Ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 118. № 1. P. 229–233.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.046>
 20. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Panda P.K.* Processing and Characterization of Lead-Free Ceramics on the Base of Sodium–Potassium Niobate // *J. Adv. Dielectr.* 2018. V. 8. № 1. 1850004 (8 p.).
<https://doi.org/10.1142/S2010135X18500042>
 21. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K.* Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. V. 538 P. 45–51.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
 22. *Kim J.-W., Ryu J., Hahn B.-D., Choi J.-J., Yoon W.-H., Ahn C.-W., Choi J.-H., Park D.-S.* Physical Properties of A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Ba, Sr, Ca)-Substituted Ba-TiO₃ System Grown by Using Aerosol Deposition // *J. Korean Phys. Soc.* 2013. V. 63. № 12. P. 2296–2300.
<https://doi.org/10.3938/jkps.63.2296>
 23. *Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Шварцман В.В.* Получение и свойства модифицированных керамики ниобата калия-натрия // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1156–1162.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080237>
 24. *Калева Г.М., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю.* Фазообразование, структура и диэлектрические свойства модифицированной керамики ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 10. С. 1130–1136.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20100073>
 25. *Louër D., Weigel D., Louboutin R.* Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. I. Méthode Numérique de Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1969. V. 25. P. 335–338.
<https://doi.org/10.1107/s0567739469000556>
 26. *Louboutin R., Louër D.* Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. III. Sur la Recherche de la Solution Optimale Lors de la Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1972. V. 28. P. 396–400.
<https://doi.org/10.1107/S056773947200107X>
 27. *Le Bail A., Louër D.* Smoothing and Validity of Crystal-Lite-Size Distributions from X-ray Line-Profile Analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. P. 50–55.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012662>
 28. *Zhurov V.V., Ivanov S.A.* PROFIT Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC with a Graphic User Interface // *Crystallogr. Rep.* 1997. V. 42. P. 202–206.
 29. *Maltoni P., Sarkar T., Varvaro G., Barucca G., Ivanov S.A., Peddis D., Mathieu R.* Towards bi-Magnetic Nanocomposites as Permanent Magnets through the Optimization of the Synthesis and Magnetic Properties of Sr-Fe₁₂O₁₉ Nanocrystallites // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. P. 124004–124017.
 30. *Maltoni P., Ivanov S.A., Barucca G., Varvaro G., Peddis D., Mathieu R.* Complex Correlations between Microstructure and Magnetic Behavior in SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoparticles // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 23307–23316.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-02782-2>
 31. *Kurtz S.K., Perry T.T.* A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1968.1075108>
<https://doi.org/10.1063/1.1656857>
 32. *Stefanovich S.Yu.* Second Harmonic in Reflection in Material Science of Ferroelectrics // *Eur. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94)*. Amsterdam. 1994. P. 249–250.
 33. *Jerphagnon J.* Invariants of the Third-Rank Cartesian Tensor: Optical Nonlinear Susceptibilities // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. № 4. P. 1091–1098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1091>

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ ПРЕКУРСОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Д. С. Ларионов¹, П. В. Евдокимов^{1,2}, А. В. Гаршев^{1,2}, Д. А. Козлов¹, В. И. Путляев^{1,2, *}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, с. 73, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, с. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: valery.putlayev@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Предложен подход к созданию полимеризуемых прекурсоров корундовой и оксинитридной керамики и их использованию в стереолитографическом формировании алюмосодержащей керамики. Исходя из однородности (оптической прозрачности) и легкости фотополимеризации, процента потери массы при термоллизе отобраны три прекурсора на основе хлоридов алюминия (безводного и гексагидрата), а также основного хлорида алюминия. Охарактеризовано поведение прекурсоров при обжиге в атмосфере аммиака для синтеза оксинитридной керамики и при обжиге на воздухе для изготовления корундовой керамики из гомогенных прекурсоров. Апробирована стереолитографическая 3D-печать корундовой керамики, в т. ч. с использованием разработанных прекурсоров в виде фотополимеризуемых связок, позволяющих повысить долю оксида алюминия в фотосуспензии.

Ключевые слова: керамика, оксид алюминия, оксинитриды алюминия, полимеризуемый прекурсор, алюмоксаны, стереолитографическая 3D-печать

DOI: 10.31857/S0002337X23020100, EDN: YDPISK

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления современной технической керамики активно используются методы аддитивного производства, в частности 3D-печать, позволяющая сформовать изделие любой сложной формы и внутренней архитектуры. С точки зрения пространственного разрешения и производительности практические перспективы имеет стереолитографическая 3D-печать с послойной засветкой через динамическую маску (называемая DLP, Digital Light Processing), которая характеризуется лучшим на сегодня сочетанием производительности и латерального разрешения (не хуже 50 мкм) [1, 2].

Перспективы использования полимерных прекурсоров [3] в сочетании с литографическими методами формирования керамики продемонстрированы в работе [4], в которой изготовили прототипы MEMS-устройств на основе SiCN-керамики с помощью многослойной литографии. В последние годы появляются работы, посвященные изготовлению SiOC-керамики из карбосиланов и силосанов [5, 6]. В этой связи вполне естественен интерес к формированию стереолитографической 3D-печатью алюмооксидной и алюмо(окси)нит-

ридной керамики с упорядоченной макропористой структурой из полимерных алюмосодержащих прекурсоров. Такая макропористая керамика со сложной проницаемой архитектурой может иметь разнообразное практическое использование, например в качестве биоинертных костных имплантатов [2, 7, 8].

Если кремнийорганические полимерные керамические прекурсоры интенсивно исследуются уже более полувека [3], то в отношении алюмосодержащих прекурсоров керамики известно значительно меньше работ. Для изготовления алюмооксидных материалов часто применяются концентрированные коллоидные растворы алюмоксанов (полимерных соединений, содержащих связи Al–O–Al и являющихся продуктами частичного гидролиза солей алюминия или его алкоксидов [9]). В качестве примера можно привести керамообразующую связку АЛЮМОКС на основе органоалюмоксанов $[Al(OR)_s(OR')_x(OH)_pO_q]_m$, где $R = C_nH_{2n+1}$, $R' = C(CH_3)=CHC(O)OC_nH_{2n+1}$, $n = 2–4$ [10], или алюмоксаны, содержащие лактатные и цитратные анионы, используемые в золь–гель-синтезе алюмоксидного стекла [11]. Для получения алюмонитрид-

ных фаз (в основном для AlN , но возможно и для AlON) предложены алазановые соединения вида $[R_1 > \text{N}-\text{Al} < R_2]_n$, которые синтезируют нагреванием алюмоиминов $R_1-\text{N}=\text{Al}-R_2$ [12, 13]. Алюмозоли были использованы также для синтеза $\gamma\text{-AlON}$ [14] и сиалонов (SiAlON) [15].

Следует отметить основную проблему использования предкерамических прекурсоров: большую потерю массы при их пиролизе и связанные с этим изменения объема. Например, для триакрилата алюминия $\text{Al}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (с учетом содержания акрилатных мономеров в фотополимеризуемой при 3D-печати смеси) потери запolyмеризованной массы при термообработке сформованной модели будут превышать 80%, при этом линейная усадка керамики будет достигать 70%. Эту проблему можно частично решить за счет перехода от $\text{Al}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ к основному акрилату $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ с сохранением в составе прекурсора акрилатной группы, способной к полимеризации [16]. Таким образом, среди очевидных требований, которые можно адресовать предкерамическим прекурсорам — 1) минимальная потеря массы при пиролизе, 2) сочетание высокой растворимости в фотомономере с малой вязкостью такого раствора, 3) достаточная оптическая прозрачность такого раствора, 4) наличие в составе прекурсора полимеризуемых групп (акрилатных, аллильных и др.) — наиболее важными выглядят первые два. В этой связи определенный интерес представляют концентрированные истинные растворы или золи на основе хлоридов или основных хлоридов алюминия, содержащие акрилатный мономер (например, акриламид (АА)) и сшивающий агент (например, полиэтиленгликольдиакрилат (ПЭГДА)). Такие прекурсоры могут быть использованы для формирования как алюмооксидной, так и (окси)нитридной керамики в зависимости от условий обжига. Обжиг в окислительной атмосфере приведет к образованию алюмооксидной керамики, в то время как обжиг в атмосфере азота или газообразного аммиака (т.е. в условиях восстановительного азотирования [12, 13]) может дать нитрид и оксинитриды алюминия.

Целью данной работы стала разработка подходов к созданию полимеризуемых прекурсоров корундовой и оксинитридной керамики и их использование в стереолитографическом формировании алюмосодержащей керамики. Исходя из однородности (оптической прозрачности) и легкости фотополимеризации, а также процента потери массы при термолизе отобраны три прекурсора на основе хлоридов алюминия (безводного и гексагидрата), а также основного хлорида алюминия. Охарактеризовано поведение прекурсоров при обжиге в атмосфере аммиака для синтеза оксинитридной керамики и при обжиге на воздухе

для изготовления корундовой керамики из гомогенных прекурсоров. Апробирована стереолитографическая 3D-печать корундовой керамики, в т. ч. с использованием разработанных прекурсоров в виде фотополимеризуемых связок, позволяющих повысить долю оксида алюминия в фотосuspензии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсора на основе основного хлорида алюминия. В высокий стакан с 5.81 г дистиллированной воды небольшими порциями при постоянном перемешивании добавляли порошок алюминия (0.54 г, СУАЛ-ПМ). Далее по каплям вносили 1.5 г концентрированной соляной кислоты (Сигма Тек, 14261-77); при перемешивании и нагревании до 50°C в течение 6 ч в полученную суспензию добавляли необходимое количество воды для достижения заданной массовой доли алюминия в растворе (9 мас. %). Полученный прозрачный раствор основного хлорида демонстрирует конус Тиндала, данные динамического светорассеяния (ДСР) указывают на начинающуюся агрегацию первичных частиц золя менее 10 нм в образовании с размерами до 1 мкм (рис. 1). Раствор имеет pH 3–4; с учетом доли алюминия в растворе это означает, что его основность (отношение OH/Al) близка к 0.5, т.е. основной хлорид имеет алюмоксановое строение и брутто-состав, близкий к $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [9]. При увеличении доли алюминия выше 14 мас. % происходит обратимое гелеобразование, описанное также в [9, 11]. Далее в раствор вносили 1.4 г АА (2L003106) и после полного растворения добавляли 0.14 г ПЭГДА (Sigma-Aldrich, 45508-500ML) и 0.016 г коммерческого фотоинициатора CPS TPO-Li. Полученную смесь оставляли перемешиваться в течение 12 ч, а затем разливали в силиконовые формы (цилиндр диаметром 5.2 мм), после чего проводили обработку раствора УФ-излучением с длиной волны 405 нм в течение 1 мин. Полученные цилиндры вынимали из формы и повторно обрабатывали УФ-излучением в течение 5 мин для окончательного затвердевания. Приготовленные образцы оставляли сушиться в течение 5 сут при комнатной температуре для удаления избыточной воды.

Синтез прекурсора на основе $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 2.43 г гексагидрата хлорида алюминия (“ос. ч.”) вносили небольшими порциями и полностью растворяли в 1.9 г дистиллированной воды. Затем вносили 0.7 г АА (2L003106) и после полного растворения добавили 0.07 г ПЭГДА (Sigma-Aldrich, 45508-500ML) и 0.008 г CPS TPO-Li. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч. Полимеризация и сушка проведены аналогично предыдущему образцу.

Синтез прекурсора на основе AlCl_3 . 1.33 г синтезированного безводного хлорида алюминия не-

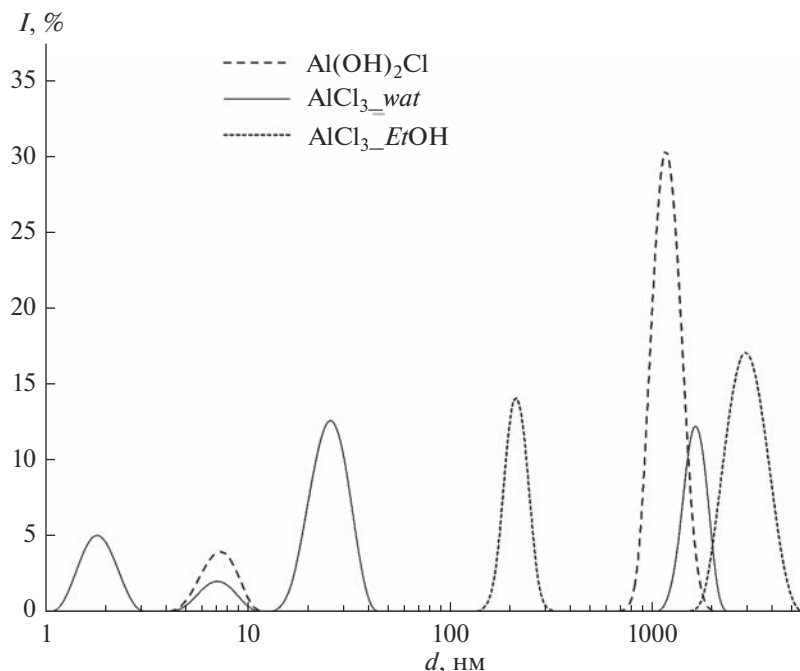


Рис. 1. Данные ДСР для прекурсоров $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{AlCl}_3\text{_{wat}}$ и $\text{AlCl}_3\text{_{EtOH}}$.

большими порциями вносили в 1 мл абсолютизированного этилового спирта и интенсивно перемешивали до окончания остывания полученной смеси. Для получения равномерной суспензии доводили общий объем этилового спирта до 2 мл. В полученную полупрозрачную суспензию желтого цвета добавляли 1.6 г АА (2L003106), после чего последовательно добавляли 0.16 г ПЭГДА (Sigma-Aldrich, 45508-500ML) и 0.017 г коммерческого фотоинициатора Irgacure 819. Итоговую смесь оставляли перемешиваться в течение 12 ч. Полимеризация и сушка проведены аналогично первому образцу.

Стереолитографическая 3D-печать. Для стереолитографической печати был использован 3D-принтер Ember (Autodesk, США) со светодиодным источником с максимумом в спектре при 405 нм. В качестве геометрии модели использовался односторонний гироид. Для определения параметров трехмерной стереолитографической печати были построены зависимости глубины полимеризации C_d от дозы облучения E_0 .

С использованием уравнения Джейкобса

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right), \quad (1)$$

где D_p — фоточувствительность суспензии, E_0 — энергия (интенсивность) УФ-излучения, E_c — критическая энергия полимеризации, были определены фоточувствительность суспензий и их критическая энергия полимеризации.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемка осуществлялась в режиме на отражение (геометрия Брегга—Брентано) в кварцевых кюветках без усредняющего вращения с использованием CuK_{α} -излучения. Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Распределение частиц по размерам определяли методом ДСР на приборе Zetasizer Nano ZS в диапазоне 0.3 нм—10 мкм, а также на приборе лазерной дифракции Fritsch Analysette-22 в диапазоне 0.2—100 мкм.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проведены на растровых электронных микроскопах с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 2—21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 200000×. Для оценки однородности распределения фаз и элементного состава образцов проводили РСМА при помощи электронного микроскопа Leo SUPRA 50VP, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющих напряжениях 15—21 кВ.

Дифференциальный термический (ДТА) и термogravиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов

Таблица 1. Возможные химические реакции, протекающие при восстановительном обжиге прекурсоров

№	Химическая реакция
(1)	$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 3\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{NH}_3_{\text{г}} = 2\text{AlN}_{\text{кр}} + 3\text{CO}_{\text{г}} + 3\text{H}_2_{\text{г}}$
(2)	$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 4.5\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{NH}_3_{\text{г}} = 2\text{AlN}_{\text{кр}} + 3\text{CO}_{\text{г}} + 1.5\text{CH}_4_{\text{г}}$
(3)	$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 2\text{NH}_3_{\text{г}} = 2\text{AlN}_{\text{кр}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
(4)	$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 3\text{C}_{\text{графит}} + \text{N}_2_{\text{г}} = 2\text{AlN}_{\text{кр}} + 3\text{CO}_{\text{г}}$
(5)	$\text{AlCl}_3_{\text{кр}} + \text{NH}_3_{\text{г}} = \text{AlN}_{\text{кр}} + 3\text{HCl}_{\text{г}}$
(6)	$11.5 \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 7.5\text{C}_{\text{графит}} + 2.5\text{N}_2_{\text{г}} = \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5_{\text{кр}} + 7.5\text{CO}_{\text{г}}$
(7)	$11.5 \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 7.5\text{C}_{\text{графит}} + 2.5\text{NH}_3_{\text{г}} = \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5_{\text{кр}} + 7.5\text{CO}_{\text{г}} + 3.75\text{H}_2_{\text{г}}$
(8)	$23\text{AlCl}_3_{\text{кр}} + 27\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} + 5\text{NH}_3_{\text{г}} = \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5_{\text{кр}} + 69\text{HCl}_{\text{г}}$

STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в атмосфере воздуха или аммиака в интервале температур от комнатной до 1300°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Навески образцов составляли до 100 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование прекурсоров для получения нитридной и оксинитридной керамики. Предварительно была изучена возможность использования прекурсоров, содержащих концентрированные растворы AlX_3 (где X — изопропилатная, формиатная или акрилатная группы, хлор; или продукты гидролиза этих соединений) в воде или абсолютном спирте. В качестве азотосодержащего компонента использовался или только АА (который вместе с ПЭГДА присутствовал в составе любого образца), или в состав прекурсора дополнительно вводили аллиламин либо этилендиамин. Исходя из соображений потери массы при термообработке (зависит от молекулярной массы группы X и концентрации AlX_3 в растворе); оптической прозрачности прекурсора (визуальная оценка); легкости фотополимеризации (время гелеобразования не более 5 мин) для дальнейшей работы были отобраны три следующих образца с АА в качестве азотосодержащего компонента: на основе водного коллоидного раствора основного хлорида алюминия (обозначение $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$), на основе водного раствора гексагидрата хлорида алюминия (обозначение $\text{AlCl}_3_{\text{wat}}$), на основе спиртового раствора безводного AlCl_3 (обозначение $\text{AlCl}_3_{\text{EtOH}}$); процесс их приготовления описан выше.

Термодинамический анализ. Для понимания возможностей синтеза нитридной и оксинитридной керамики с использованием предложенных прекурсоров в атмосфере азота или аммиака были построены диаграммы Эллингхама ($\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$) для целого ряда реакций, представленных в табл. 1 и на рис. 2. Для $\text{AlN}_{\text{кр}}$ взяты

рекомендуемые NIST [17] значения $\Delta_f H_{298}^\circ = -317.98$ кДж/моль, $S_{298}^\circ = 20.14$ Дж/(моль К). Для шпинели $\gamma\text{-AlON}$ (состава $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$) использованы значения $\Delta_f H^\circ = -16339$ кДж/моль, $S^\circ = 3045$ Дж/(моль К) [18, 19], которые близки данным Кауфмана [20]. Реакция $2\text{AlCl}_3_{\text{кр}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}} + 6\text{HCl}_{\text{г}}$ ($\Delta_r H_{298}^\circ = -93$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = 387$ Дж/К) термодинамически вероятна при любой температуре; в реальности протекает уже при температуре выше 170°C [21]. Следовательно, в случае водосодержащих прекурсоров $\text{AlCl}_3_{\text{wat}}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ восстановлению подвергается оксид алюминия. Применительно к задачам данной работы можно сделать следующие выводы.

1. Более отрицательные энергии Гиббса реакций с образованием $\gamma\text{-AlON}$ по сравнению с AlN говорят о том, что $\gamma\text{-AlON}$ может рассматриваться как полупродукт при образовании нитрида алюминия. В безводном прекурсор ($\text{AlCl}_3_{\text{EtOH}}$), где в качестве алюмосодержащего компонента выступает безводный хлорид алюминия, равновесие в реакциях образования нитрида и оксинитрида достигается при температурах более низких, чем в случае использования оксида алюминия. Следует, однако, иметь в виду, что существует консенсус относительно термодинамической неустойчивости $\gamma\text{-AlON}$ ниже 1600–1700°C [18, 19, 22] (согласно [18], это зависит и от $p(\text{N}_2)/p(\text{O}_2)$).

2. Использование аммиака в качестве атмосферы обжига оправдано его хорошими восстановительными свойствами (в т. ч. за счет энтропийного фактора соответствующих реакций); его способностью удалять излишки углерода (в противовес обжигу в атмосфере азота), поскольку для реакции $\text{C}_{\text{графит}} + 4/3\text{NH}_3_{\text{г}} = \text{CH}_4_{\text{г}} + 2/3\text{N}_2_{\text{г}}$ $\Delta_r H_{298}^\circ = -13.27$ кДж (<0), $\Delta_r S_{298}^\circ = 56.92$ Дж/К (>0), т.е. $\Delta_r G_T^\circ < 0$ для любых T . Следует подчеркнуть, что полное удаление углеродного пиролизованного остатка не требуется, т.к. углерод расходуется в реакциях типа (1), (2), (4), (6), (7) (табл. 1).

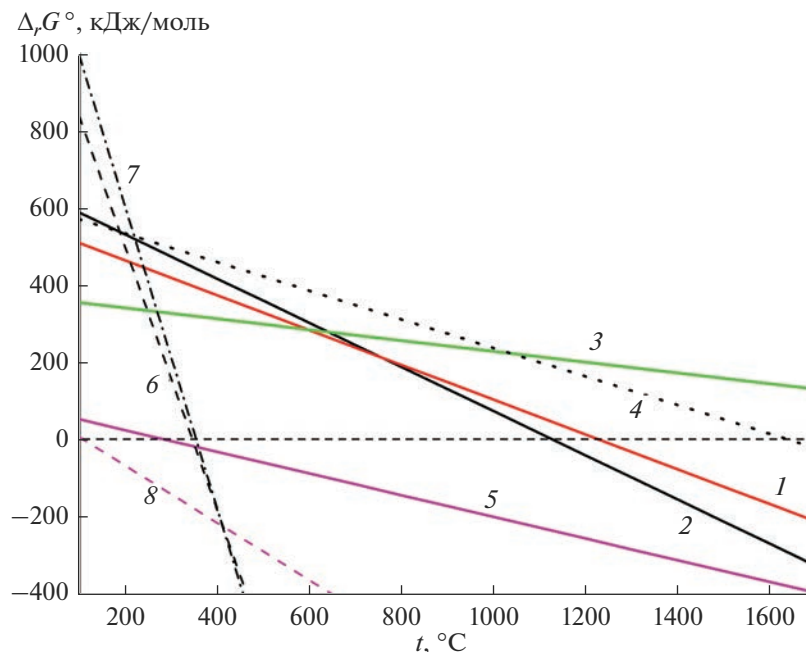


Рис. 2. Диаграммы Эллингама для реакций (1)–(8) (см. табл. 1) в интервале температур 100–1700°C.

С точки зрения термодинамики, для образования нитридной фазы в реакциях типа (1) и (2) (табл. 1, рис. 2) температура обжига в аммиаке должна быть не ниже 1100°C.

Синхронный термический анализ (СТА) прекурсоров в атмосфере NH_3 . Наиболее сильно отличались по термическому поведению прекурсоры $Al(OH)_2Cl$ и $AlCl_3 \cdot EtOH$. В диапазоне до 1300°C разложение прекурсоров протекает в три заметных стадии.

1-я стадия — до 300°C для $Al(OH)_2Cl$ и до 200°C для $AlCl_3 \cdot EtOH$ — связана с удалением хемосорбированной воды или спирта. Меньше всего массы теряется на этой стадии у прекурсора $Al(OH)_2Cl$ (до 15%) и более всего у прекурсора $AlCl_3 \cdot wat$ (до 50%).

2-я стадия — до 500°C, это в основном пиролиз полимера и пирогидролит с удалением HCl/NH_4Cl . На данной стадии теряется 40–45% массы, больше для прекурсора $AlCl_3 \cdot wat$, меньше — для $Al(OH)_2Cl$.

3-я стадия — до 1100°C, связана с восстановлением оксида алюминия и нитридизацией. На этой стадии инвариантно теряется до 15% массы прекурсора.

Следует обратить внимание на увеличение содержания водорода в отходящих газах после 600°C за счет заметного разложения аммиака и его уменьшение (равно как и основного потока аммиака) за счет вступления в реакции восстановления/нитридизации после 850°C с одновременным ростом CO (см. реакции (1), (2), а также термодинамиче-

ский анализ). Кривые СТА для прекурсора $Al(OH)_2Cl$ представлены на рис. 3.

Обжиг сформированных прекурсоров в атмосфере NH_3 . Были проведены три отжига указанных трех прекурсоров при температурах 1000°C (1 ч), 1100°C (1 ч) и 1300°C (после термоанализа). Образцы после отжига при 1000°C имели серо-черный цвет, что говорит о большом количестве оставшегося углерода. Несмотря на значительную усадку (табл. 2), наилучшую сохранность формы после обжигов показали образцы прекурсора $Al(OH)_2Cl$. Мы связываем этот факт с золь–гель-переходом [9, 11], который протекает при сушке (концентрировании) алюмоксанового золя, составляющего данный прекурсор. По сравнению с ним образец $AlCl_3 \cdot wat$ с наименьшей усадкой очень пористый, ломкий; не все образцы этого прекурсора сохранили свою форму после обжига. Образцы после обжига при 1100°C более светлые, с чуть заметным серым или желтым оттенком ($Al(OH)_2Cl$); образцы после обжига при 1300°C практически белые, что подтверждает декарбонизацию в атмосфере аммиака с повышением температуры.

РСМА, РЭМ и РФА обожженных образцов прекурсоров. РСМА образцов обожженных прекурсоров (табл. 3) указывает на наибольшее содержание азота в образце $AlCl_3 \cdot EtOH$, где, как предполагается, содержится льюисов аддукт хлорида алюминия с акриламидом, в котором азотсодержащая молекула удерживается в координационной сфере хлорида более прочно по сравнению с другими прекурсорами. Увеличение содержания азота с увеличением

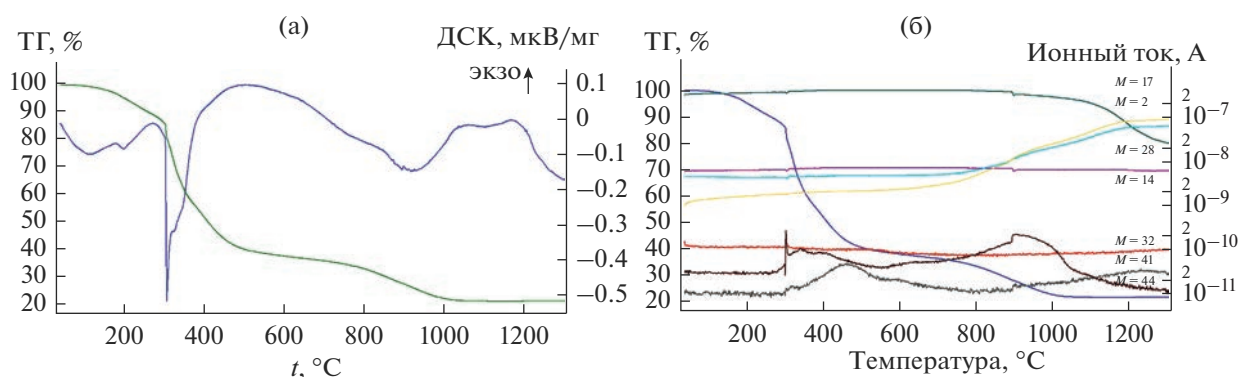


Рис. 3. Результаты СТА для прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в токе аммиака: кривые ТГ/ДСК (а), кривая ТГ и значения ионных токов при параллельном масс-спектрометрическом исследовании отходящих газов (цифрами указаны массовые числа: $M = 17$ (аммиак), $M = 14$ (азот), $M = 2$ (водород), $M = 28$ (СО)) (б).

температуры отжига не вполне очевидно, по крайней мере для прекурсоров AlCl_3_wat и $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Для прекурсора AlCl_3_EtOH заметно нарастание доли азота (по N/Al и O/N) с повышением температуры; причем этот прекурсор содержит больше остаточного углерода, чем остальные, что говорит о принципиальной возможности протекания более глубокой нитридации при повышении температуры обжига. Максимальное содержание азота в этом обожженном прекурсоре не превышает 9 ат. %. Большое содержание кислорода в используемых для фотополимеризации акрилатных мономеров приводит к тому, что при высоких температурах образцы содержат определенное количество оксида алюминия, для перевода которого в (окси)нитрид требуется карбонитридизация в среде аммиака или азота при более высоких температурах. С учетом неизбежности проведения этой стадии прекурсор $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ на основе золя основного хлорида алюминия выглядит приемлемо с точки зрения сохранности формы изделий после обжига.

Микроструктура обожженных образцов прекурсоров $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и AlCl_3_EtOH представлена на рис. 4а. Образец $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ имеет небольшое количество трещин, что связано с его большой усадкой; на остальных участках он выглядит достаточно плотным, образованным субмикронными частицами. Образец AlCl_3_EtOH содержит большое количество пор с размерами 1–2 мкм и выглядит более аморфным по сравнению с предыдущим прекурсором. По данным РФА, образцы прекурсоров, обожженных при 1000°C, представляют собой нанокристаллические тела с очень широкими налагающимися пиками (рис. 4б). Точная фазовая идентификация в данном случае вряд ли возможна, однако центры широких перекрывающихся линий можно соотнести как с корундом, так и с (окси)нитридами. Можно заключить, что прекурсоры представляют собой плохо закристаллизованные оксинитридные фазы с малым содержанием азота. С повышением температуры начинается кристаллизация фаз (по-видимому, с расслоением

Таблица 2. Усадка ($\pm 2\%$) и состав образцов прекурсоров после сушки и обжига

Прекурсор	AlCl_3_wat	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	AlCl_3_EtOH
Усадка после сушки, %	14	29	10
Усадка после обжига при 1100°C, %	11	49	38
Общая усадка, %	23	64	44

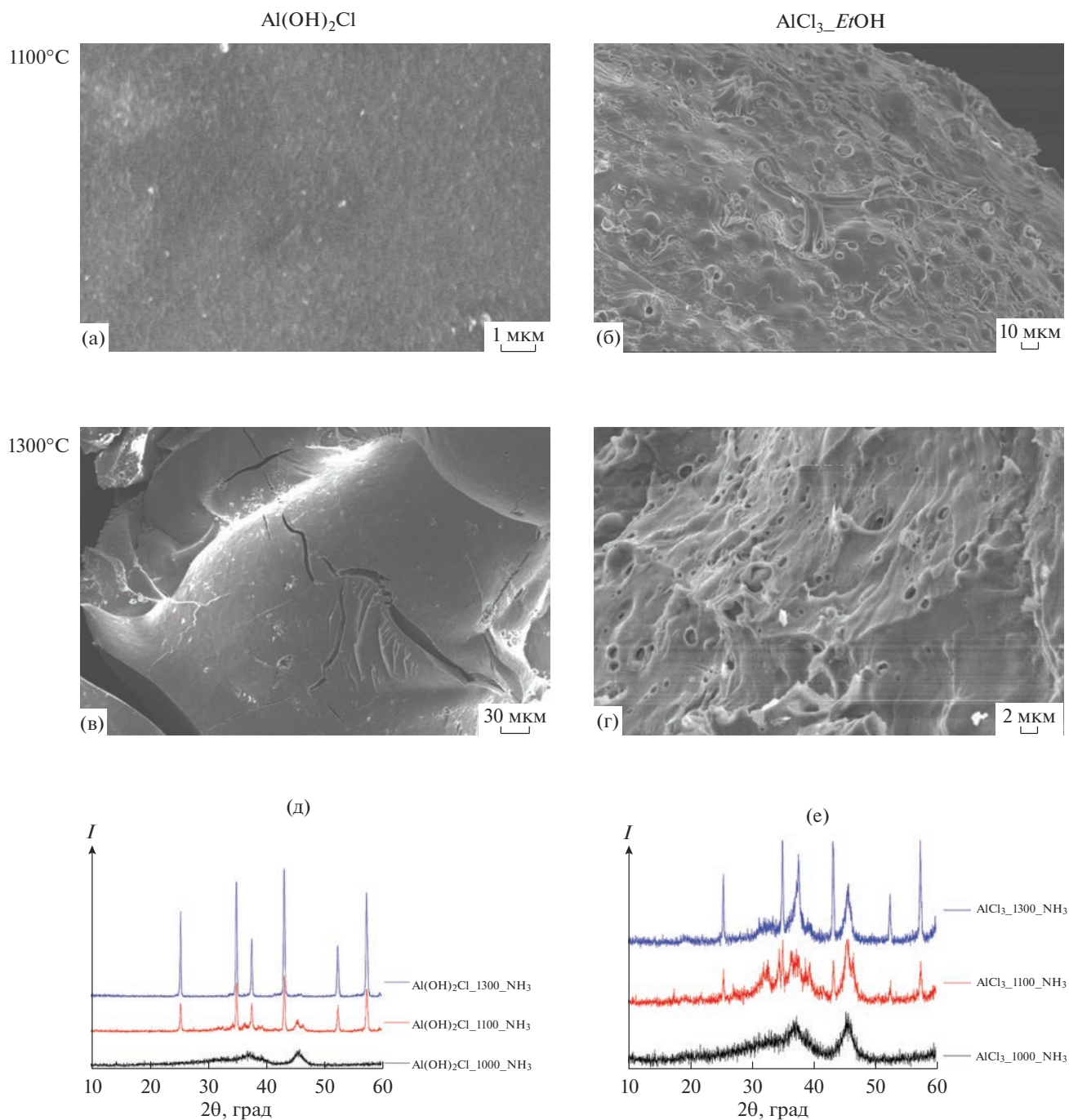
Таблица 3. Состав обожженных образцов по данным РСМА

Температура, °C	C/Al	N/Al	O/N	C/Al	N/Al	O/N	C/Al	N/Al	O/N
	AlCl_3_wat			$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$			AlCl_3_EtOH		
1000	0.3	0.1	25.7	0.2	0.2	25.9	0.3	0.1	23.5
1100	0.3	0.1	27.0	0.2	0.1	38.5	0.5	0.2	17.9
1300	0.3	0.1	26.1	0.2	0.1	30.8	0.3	0.3	10.8

Примечание. В $\gamma\text{-AlON} = \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ $N/\text{Al} = 0.22$, $O/N = 5.4$; в $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ $N/\text{Al} = 0.33$, $O/N = 3$.

Таблица 4. Параметры печати для исследуемых суспензий

Суспензия	E_c , мДж/см ²	D_p , мкм
Золь $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	11.5	2476 ± 135
Золь $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{E104}$	29.4	377 ± 17
Золь $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{E104}$	40.7	291 ± 44

**Рис. 4.** Микроструктура (а–г) и дифрактограммы (д, е) обожженных в атмосфере аммиака запolyмеризованных прекурсоров.

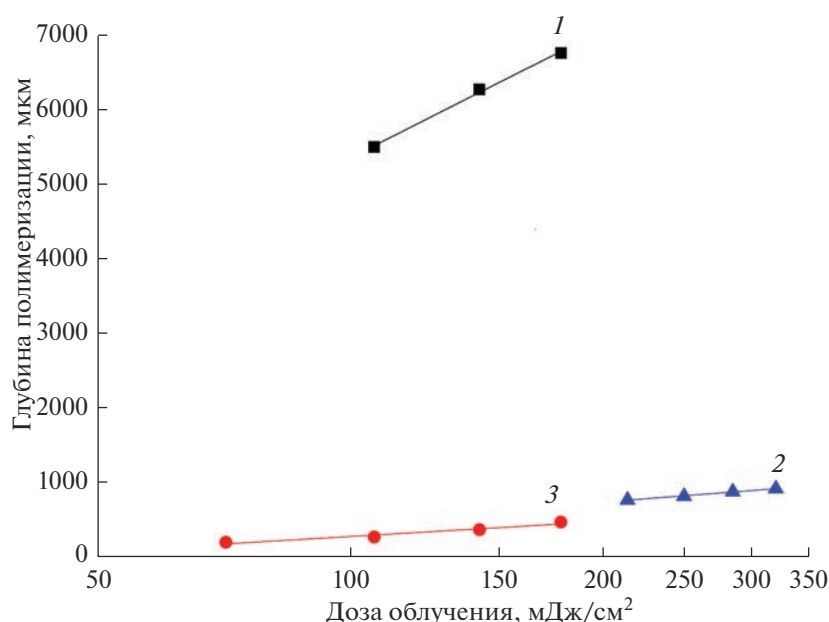


Рис. 5. Зависимости глубины полимеризации от дозы облучения для суспензий на основе прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (1), прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с добавлением красителя E104 (2), прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с добавлением 20 об. % оксида алюминия и красителя E104 (3).

рентгеноаморфной оксинитридной фазы); становится заметна фаза корунда, а при 1300°C , по крайней мере для прекурсора $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{EtOH}$, становятся заметными и линии оксинитрида.

Таким образом, в процессе обжига прекурсоров при более высоких температурах в атмосфере аммиака (или азота) потенциально могут образовываться фазы нитрида и оксинитридов алюминия, что не противоречит известным данным (например, [12, 18, 19]). Обжиг на воздухе исследованных прекурсоров позволяет сформировать корундовую керамику, в т. ч. сложной формы, с использованием приемов 3D-печати. С учетом сохранности формы образца наибольший интерес представляет прекурсор $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, на котором и был сделан акцент во второй части данной работы.

Отработка режимов стереолитографической печати корундовой керамики из прекурсоров

Исследование фоточувствительности суспензий для стереолитографической 3D-печати. Среда на основе золя основного хлорида алюминия демонстрирует высокие значения фоточувствительности и низкую критическую энергию полимеризации (табл. 4), т.к. является прозрачным раствором с характерным размером частиц золя на два порядка меньше длины волны излучения, которое используется для полимеризации. Такая высокая фоточувствительность не позволяет напрямую использовать данную суспензию для стереолитографической печати, в которой характерные тол-

щины полимеризуемого слоя составляют от 50 до 200 мкм. Для уменьшения фоточувствительности был использован водорастворимый краситель E104 (хинолиновый желтый), его использование позволило снизить фоточувствительность до 377 мкм. При использовании порошка оксида алюминия в качестве наполнителя (высокоочищенный порошок корунда марки TCPLSDBM, Baikowski®, Франция) критическая энергия полимеризации возрастает до 40.7 мДж/см^2 , что связано с рассеянием света на частицах Al_2O_3 со средним размером 400 нм; это сопоставимо с длиной волны источника, который используется в примененном стереолитографическом принтере Ember.

На основе данных о фоточувствительности суспензий (табл. 4, рис. 5) было выбрано итоговое значение толщины слоя для полимеризации в 200 мкм. В результате стереолитографической печати были получены модели с заданной трехмерной архитектурой типа гироид с размером пор 1 мм и долей пор 70% (рис. 6а, 6б). На рис. 6а представлены предкерамические композиты, которые были получены из суспензии на основе золя основного хлорида алюминия и суспензии на основе золя, дополнительно наполненной порошком оксида алюминия (20 об. %). На рис. 6б представлены предкерамические композиты на основе золя до и после температурной обработки при 1200 и 1700°C на воздухе, которая проводилась по специально разработанному термическому режиму для плавного удаления полимерной составляющей.

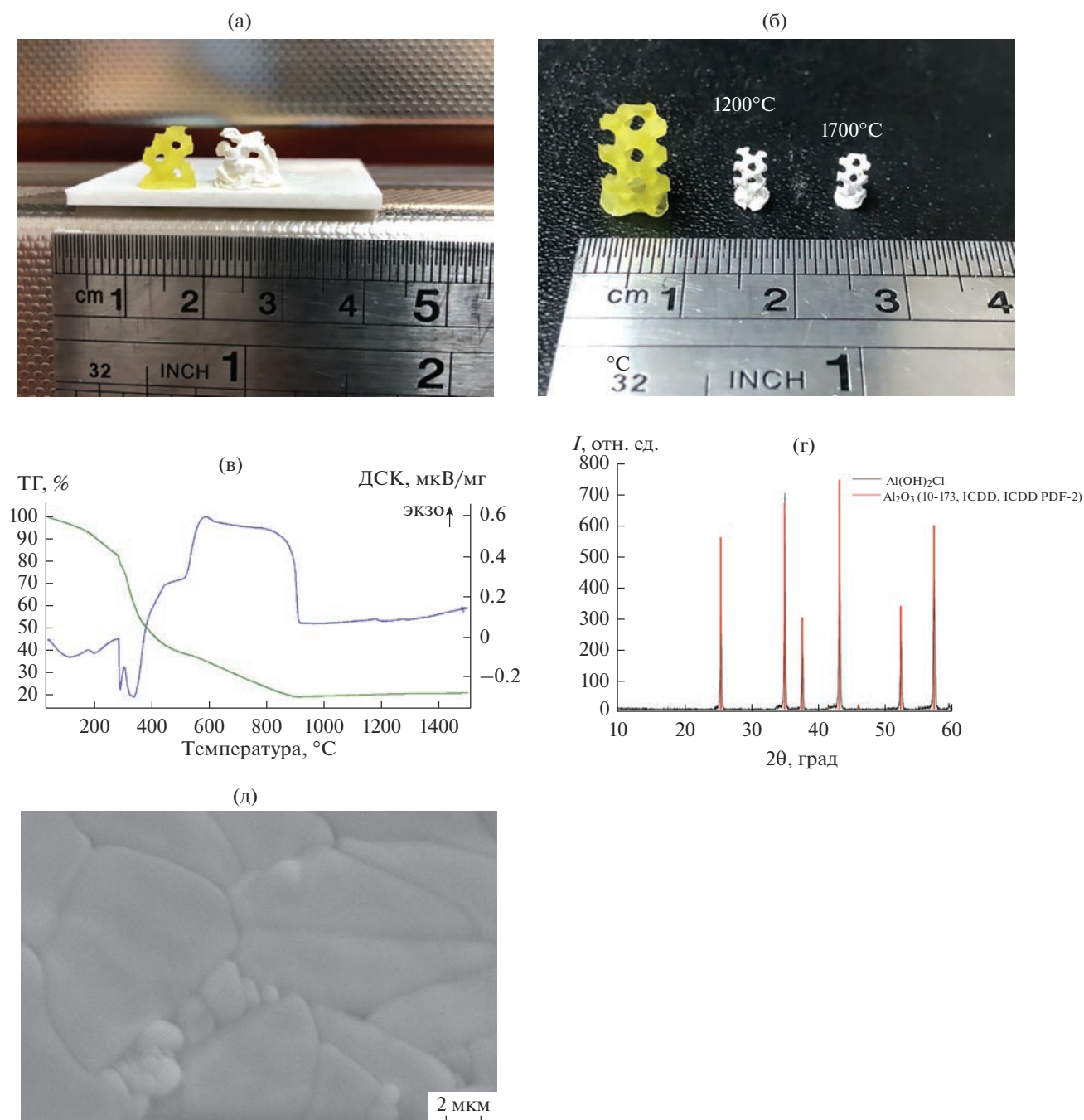


Рис. 6. Композиты на основе прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (слева) и прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, наполненного частицами оксида алюминия (справа), изготовленные стереолитографической 3D-печатью (а); композит на основе прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ после 3D-печати (слева), керамика после термической обработки на воздухе при 1200°C (по центру) и 1700°C (справа) (б); результаты ТГ/ДСК-анализа прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ на воздухе (в); дифрактограмма корундовой керамики, полученной из прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ обжигом при 1700°C в токе воздуха (штрих-диаграмма соответствует карточке № 10-173 ICDD PDF-2) (г); микроструктура корундовой керамики, полученной из прекурсора $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, наполненного частицами оксида алюминия (обжиг на воздухе при 1700°C) (д).

Обжиг напечатанных моделей. В соответствии с данными ТГ/ДСК/масс-спектрометрии (рис. 6в) отпечатанные модели нагревали на воздухе со скоростью 5°C/мин до 1200°C с изотермическими выдержками в интервалах интенсивной потери

массы (300 и 700°C) в течение 1 ч. Спекание осуществлялось при 1200 и 1700°C в течение 3 ч. По данным РФА, обожженные после 1500°C образцы представляют собой хорошо закристаллизованный корунд (рис. 6г). Спеченные при 1700°C об-

разцы достаточно прочные, в то время как обожженные при 1200°C требуют осторожности при манипуляции с ними. Микроструктура керамики, спеченной при 1700°C, из суспензии прекурсора с порошком корунда имеет бимодальный характер с зернами 1–2 и 5–7 мкм (рис. 6д). Это говорит о необходимости оптимизации условий спекания, поскольку частицы оксида алюминия, введенные первоначально для наполнения прекурсора и возникшие при термолизе предкерамической алюмооксидной связки, могут иметь различную кинетику роста. Вместе с тем бимодальная микроструктура может представлять определенный интерес в плане улучшения трещиностойкости керамики [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве гомогенных предкерамических прекурсоров для изготовления алюмооксидной и оксинитридной керамики предложены растворы солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3$ (водный и спиртовой раствор соответственно), а также коллоидный раствор алюмооксидного гидроксохлорида $Al(OH)_{3-x}Cl_x$ ($x \sim 0.5$), содержащие растворимые мономер (акриламид, одновременно выполняющий функцию азотсодержащего вещества) и сшивающий агент (диакрилат полиэтиленгликоля). Несмотря на значительную потерю массы при термообработке (до 80%), прекурсор на основе $Al(OH)_{3-x}Cl_x$ сохраняет исходную форму и обладает перспективой для использования в качестве фотополимеризуемой связки при наполнении его дисперсным порошком оксида алюминия.

Термолиз прекурсоров в атмосфере аммиака протекает в три стадии, причем сохранность формы изделия определяет потеря массы на первой стадии – до 300°C (меньше всего массы теряется на этой стадии у прекурсора $Al(OH)_{3-x}Cl_x$ и более всего у прекурсора на основе $AlCl_3 \cdot 6H_2O$); в то время как стадия, связанная с восстановлением оксида алюминия и нитридизацией, протекает выше 800°C. Наибольшее количество азота содержит нитридизованный прекурсор на основе спиртового раствора $AlCl_3$ вследствие более сильной связи Al–N в аддукте.

На гомогенной алюмооксидной связке $Al(OH)_{3-x}Cl_x$ методом стереолитографической печати сформована корундовая керамика из суспензии, содержащей 20 об. % порошкового корунда и до 5% оксида алюминия, содержащегося в алюмооксидной связке. Обжиг такого изделия на воздухе при температурах выше 1200°C позволяет сформировать корундовую керамику с бимодальной микроструктурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ № 19-03-00940 и 19-38-60063.

Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 7. P. 1983–2001.
<https://doi.org/10.1111/jace.13700>
2. Ievlev V.M., Putlyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V. Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 13. P. 1295–1313.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>
3. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 7. P. 1805–1837.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
4. Liew L.A., Liu Y., Luo R., Cross T., An L., Bright V.M., Dunn M.L., Daily J.W., Raj R. Fabrication of SiCN MEMS by Photopolymerization of Preceramic Polymer // *Sens. Actuators, A.* 2002. V. 95. № 2–3. P. 120–134.
<https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2002.984340>
5. Heimann R.B. Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application // *Ceramics.* 2021. V. 4. P. 208–223.
<https://doi.org/10.3390/ceramics4020016>
6. Rey C., Combes C., Drouet C. Bioinert Ceramics: State-of-the-Art // *Key Eng. Mater.* 2017. V. 758. P. 3–13.
[doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.758.3](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.758.3)
7. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A. Additive Manufacturing Of Polymer-Derived Ceramics // *Science.* 2016. V. 351. № 6268. P. 58–62.
<https://doi.org/10.1126/science.aad2688>
8. De Hazan Y., Penner D. SiC and SiOC Ceramic Articles Produced by Stereolithography of Acrylate Modified Polycarbosilane Systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 16. P. 5205–5212.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021>
9. Новаков И.А., Радченко Ф.С. Наноразмерные алюмооксидные частицы-прекурсоры органо-неорганических гибридных полимерных композиций // *Изв. ВолгГТУ.* 2013. № 4 (107). С. 5–20.
10. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. Органоалюмосиликаты и бескремнеземное связующее на их основе // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 3. С. 373–382.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19100130>
11. He J., Avnir D., Zhang L. Sol–Gel Derived Alumina Glass: Mechanistic Study of Its Structural Evolution //

- Acta Mater. 2019. V. 174 P. 418–426.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.062>
12. *Baixia L., Yinkui L., Yi L.* Preparation of Aluminium Nitride from Organometallic/Polymeric Precursors // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 2. P. 117–127.
<https://doi.org/10.1039/JM9930300117>
 13. *Jensen J.A.* Organoaluminum Precursor Polymers for Aluminum Nitride Ceramics // Inorganic and Organometallic Polymers II. ACS Symposium Series, Ch. 32. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1994. P. 428–439.
<https://doi.org/10.1021/bk-1994-0572.ch032>
 14. *Naderi-beni B., Alizadeh A.* Preparation of Single Phase AlON Powders Aided by the Nitridation of Sol-Gel-Derived Nanoparticles // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 7537–7543.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.047>
 15. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Климашин А.А., Каргин Ю.Ф.* Синтез оксонитридоалюмосиликатов золь-гель методом // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1614–1625.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
 16. *Орлов Н.К., Евдокимов П.В., Милькин П.А., Тихонов А.А., Тихонова С.А., Климашина Е.С., Зуев Д.М., Капитанова О.О., Путляев В.И.* Синтез прекерамического прекурсора на основе органических солей алюминия для стереолитографической 3D-печати корундовой керамики // Перспективные материалы. 2021. № 4. С. 67–80.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-4-67-80>
 17. *Chase M.W.* NIST–JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998. P. 1–1951.
 18. *Willems H.X., Hendrix M.M.R.M., Metselaar R., de With G.* Thermodynamics of Alon I: Stability at Lower Temperatures // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 10. P. 327–337.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90088-U](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90088-U)
 19. *Corbin N.D.* Aluminum Oxynitride Spinel: a Review // J. Eur. Ceram. Soc. 1989. V. 5. P. 143–154.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90030-7)
 20. *Kaufman L.* Calculation of Quasibinary and Quasiternary Oxynitride Systems – III // Calphad. 1979. V. 3. P. 275–291.
 21. *Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Самохин А.В., Синайский М.А., Михайлова А.Б., Куцев С.В., Гольдберг М.А.* Физико-химические исследования процесса термогидролиза хлорида алюминия // Перспективные материалы. 2016. № 1. С. 64–73.
<https://doi.org/10.1134/S2075113316050269>
 22. *Tabary P., Servant C.* Thermodynamic Reassessment of the AlN–Al₂O₃ System // Calphad. 1999. V. 22. № 2. P. 179–201.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(98\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(98)00023-6)
 23. *Becher P.* Microstructural Design of Toughened Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 2. P. 255–269.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06872.x>

УДК 615.453.3

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛОХО ОКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА, ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛАТИНА

© 2023 г. А. П. Солоненко¹ *, А. Е. Шевченко¹, Д. А. Полонянкин²

¹Омский государственный медицинский университет, ул. Ленина, 12, Омск, 644099 Россия

²Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: annsolonenko@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

По суспензионной технологии из синтетических керамических порошков с варьируемой в широком диапазоне пропорцией плохо окристаллизованного карбонатгидроксиапатита и гидросиликата кальция, а также связующего полимера (желатина) получены сферические гранулы. Показано, что в условиях экспериментов формируются полидисперсные образцы, включающие частицы с диаметром от 500 мкм до 5 мм и открытой пористостью порядка 40–60%. Гранулированные материалы содержат 19–29 мас. % желатина и 60–75 мас. % неорганических солей.

Ключевые слова: пористые сферические гранулы, фосфаты кальция, силикаты кальция, биоматериалы

DOI: 10.31857/S0002337X23020148, **EDN:** YEYSVP

ВВЕДЕНИЕ

В качестве компонентов биоматериалов, предназначенных для восстановления дефектов твердых тканей, наряду с широко распространенными кристаллическими модификациями трикальция фосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и гидроксиапатита (ГА , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) могут использоваться плохо окристаллизованные формы веществ с высоким потенциалом биоактивности и совместимости с костной тканью. К таковым относятся, например, карбонатгидроксиапатит (**КГА**) и гидросиликаты кальция (**ГСК**, $r\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Первый рассматривается как аналог минеральной составляющей костной ткани [1] с более высокой растворимостью по сравнению с незамещенным стехиометрическим апатитом, тогда как ГСК, ввиду наличия в их составе кремния, могут принимать активное участие в репаративных процессах костной системы [2]. Названные важные свойства данных веществ и их компонентов обуславливают потенциальную перспективность создания композитных материалов на их основе.

Известны исследования, касающиеся разработки плотных и пористых керамик [3, 4], покрытий [5], цементов [6], гранул [7, 8] на основе КГА. Изучается применимость 3D-матрикс-ов из ГСК в качестве биоматериалов [9, 10]. Публикации, по-

священные получению композитов апатита и ГСК, немногочисленны. Так, в работах [11, 12] получали цементы, в результате твердения которых образовывались композиты КГА и ГСК. Авторами данных исследований отмечено, что присутствие в составе материалов аморфного силиката кальция улучшает биологическую активность цементов *in vitro* и *in vivo* и усиливает пролиферацию клеток на их поверхности.

Важно, что для формирования смесей КГА и ГСК не применимы методики, включающие стадию термической обработки, ввиду нестабильности данных солей при воздействии высоких температур. Объемные материалы на их основе могут быть получены только “мягкими” способами.

Цель данной работы – получение по суспензионной технологии сферических пористых гранул с варьируемой пропорцией плохо окристаллизованного КГА и ГСК, включающих связующий биосовместимый полимер желатин, и их физико-химическое исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза гранул использовали синтетические керамические порошки, представляющие собой композиты плохо окристаллизованного КГА и ГСК ($\text{Ca/Si} = 1$) с при-

Таблица 1. Состав исходных керамических порошков

КГА/ГСК, мас. %	<i>W</i> , мас. %			<i>D_{median}</i> , мкм	<i>S_{уд}</i> , м ² /г
	Ca	P	Si		
100/0	40.2 ± 0.9	18.6 ± 0.3	—	94.3	90
80/20	37.6 ± 0.6	14.5 ± 0.2	3.7 ± 0.2	68.9	67
60/40	35.3 ± 0.2	9.9 ± 0.1	8.8 ± 0.2	63.5	101
40/60	33.6 ± 0.7	6.8 ± 0.1	12.7 ± 0.4	88.1	117
20/80	31.4 ± 0.4	3.3 ± 0.1	17.0 ± 0.3	99.3	123
0/100	26.7 ± 0.5	—	18.8 ± 0.7	62.2	101

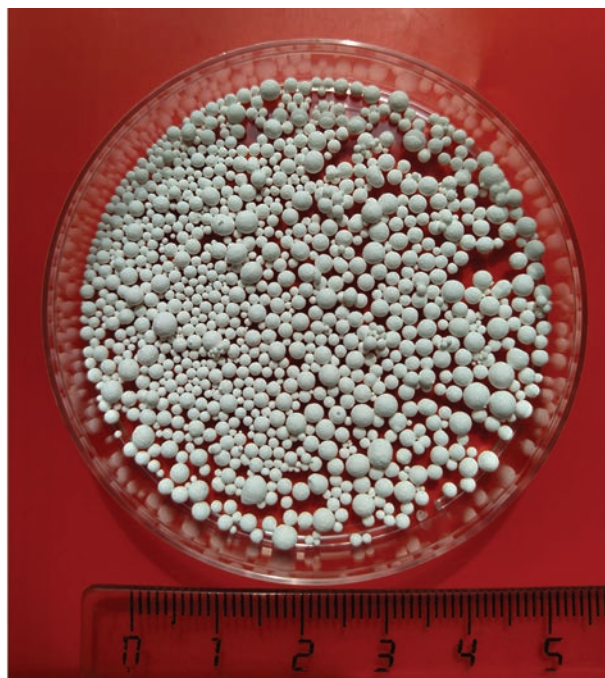
месью кальцита, способ получения, состав и некоторые свойства которых приведены в статье [13] и табл. 1. Гранулы получали по суспензионной технологии, основанной на принципе несмешивающихся жидкостей [1]. Для этого синтетический порошок с заданным соотношением КГА/ГСК (см. табл. 1) массой 1 г смешивали с 2–3 мл 15%-ного раствора желатина (марки П-11, РусХим), разогретого до 40°C, и быстро перемешивали до образования однородной массы. Приготовленную сметанообразную суспензию вводили по каплям в растительное масло и перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 1000 об./мин. Образовавшиеся гранулы охлаждали на ледяной бане, отфильтровывали, отмывали от масла 95%-ным этиловым спиртом и сушили на воздухе. Далее образцы высушивали при 100°C в муфельной печи ЭКПС-5 (Смоленское СКТБ СПУ) в течение 2 ч и исследовали.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Расшифровку дифрактограмм проводили в программном комплексе Sleve+ с использованием базы данных ICDD PDF-4+ 2022 г. ИК-спектры поглощения гранул регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (Simex) с помощью программы ZaiR 3.5 (Simex). Образцы готовили прессованием в таблетки с KBr. Запись ИК-спектров проводили в области от 4000 до 500 см⁻¹. Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-449C (NETZSCH). Образцы прокаливали на воздухе со скоростью нагрева 10°C/мин. Морфологию поверхности и внутреннюю структуру гранул изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JCM-5700 (JEOL) с беззотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром для элементного анализа.

Для оценки распределения гранул по размерам образцы материалов рассеивали на серии лабораторных сит с размерами ячеек от 0.5 до 4 мм и взвешивали полученные фракции на аналитических весах AGN100 (AXIS). Открытую пористость устанавливали пикнометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы получены гранулы с различным массовым соотношением КГА/ГСК (табл. 1). Они имеют белый цвет с желтоватым оттенком. Форма гранул близка к сферической (рис. 1). Размеры

**Рис. 1.** Общий вид гранул в чашке Петри.

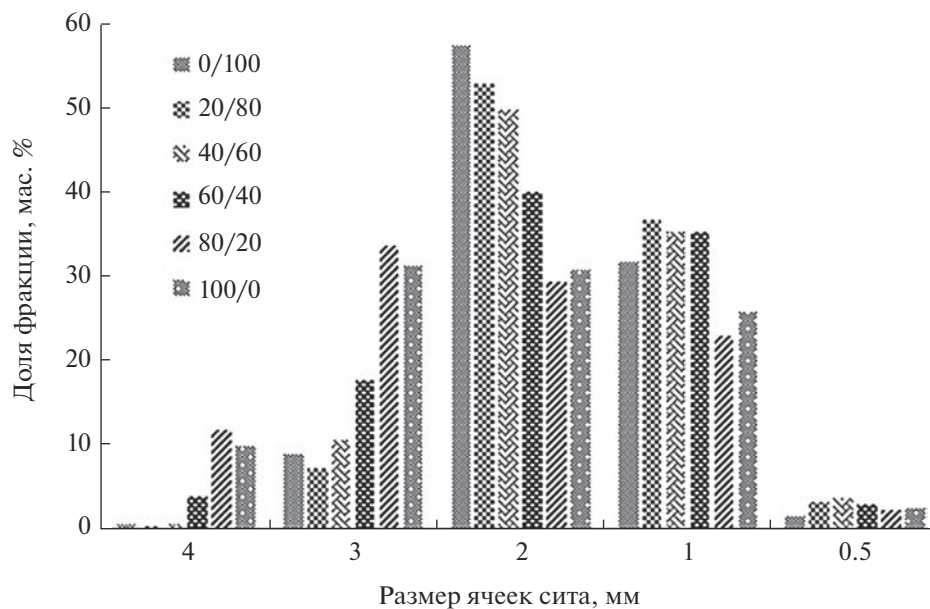


Рис. 2. Диаграмма распределения по размерам гранул с различной пропорцией КГА/ГСК.

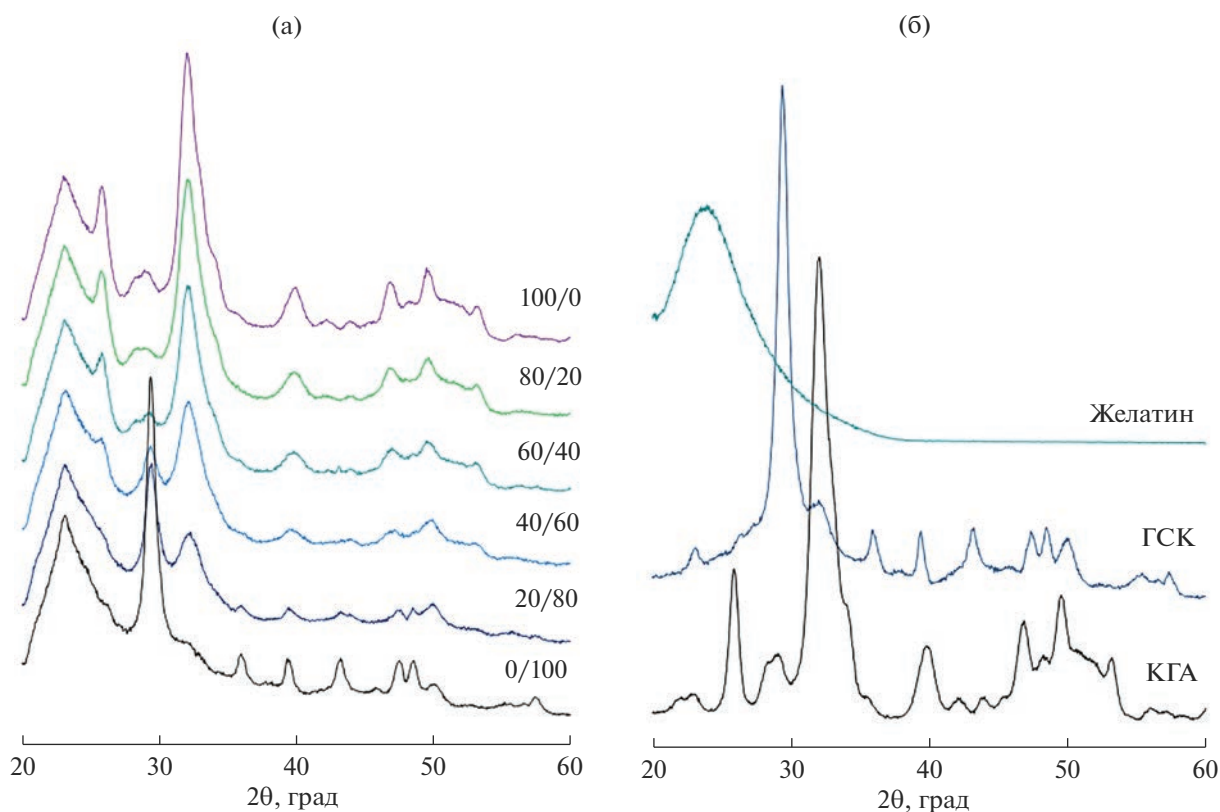


Рис. 3. Дифрактограммы гранул с различной пропорцией КГА/ГСК (а) и чистых исходных компонентов гранул (б).

частиц варьируют от 500 мкм до 5 мм (рис. 2). Основной объем материалов (до 60 мас. %) представлен гранулами с диаметрами 1–3 мм.

Гранулы и их исходные компоненты исследованы методом РФА (рис. 3). На дифрактограммах всех полученных материалов имеется пологий

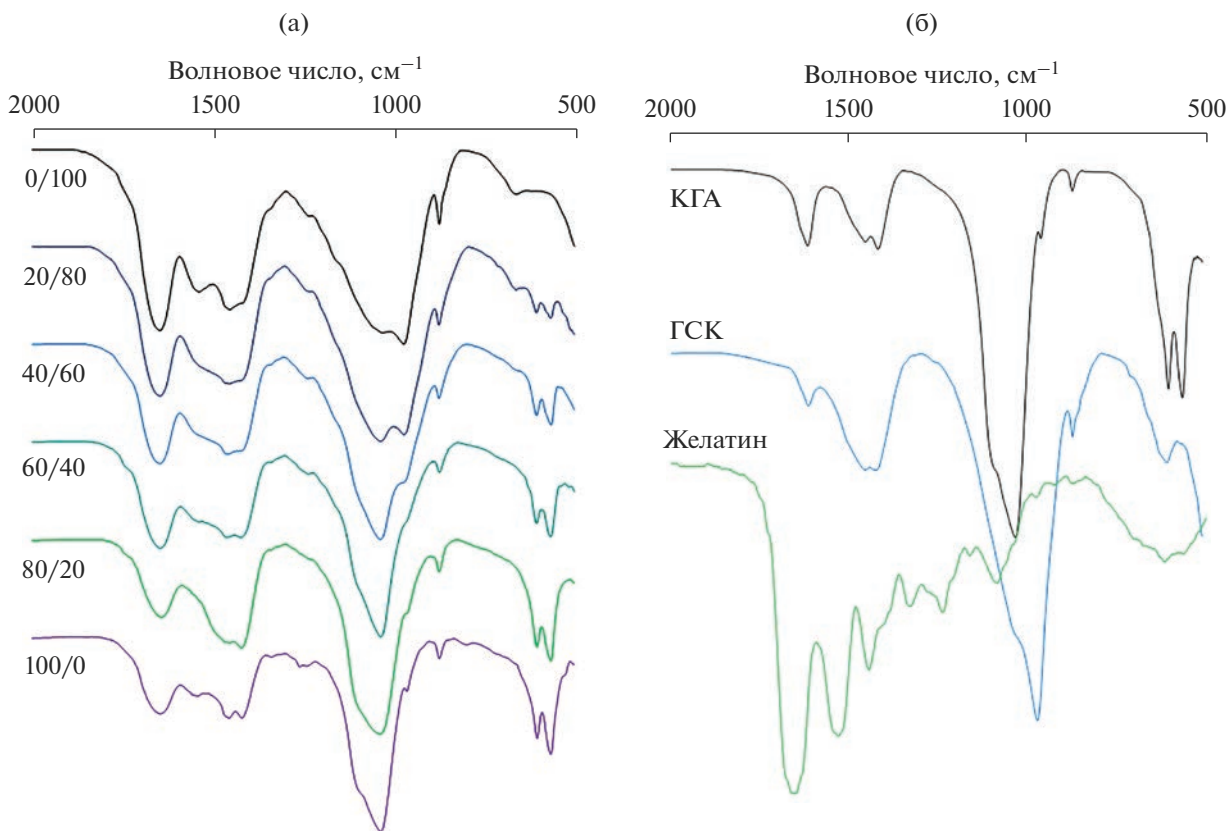
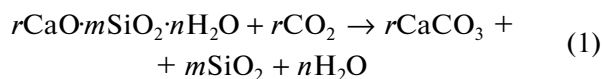


Рис. 4. ИК-спектры гранул с различной пропорцией КГА/ГСК (а) и чистых исходных компонентов гранул (б).

пик в области 20°–27° по 2θ (рис. 3а), обусловленный наличием желатина в их составе (подобное гало присутствует и на дифрактограмме желатина, рис. 3б).

Пики, соответствующие фазе апатита (25.9°, 31.8°, 39.8°, 46.7°, 49.5°, 53.1° по 2θ согласно карточке № 01-085-3476 ICDD PDF-4+), присутствуют на дифрактограммах образцов, полученных из порошков, содержащих КГА. Слабое разрешение рефлексов в области 30°–35° указывает на невысокую степень кристалличности фосфата кальция (ФК). Также отмечено закономерное снижение интенсивности пиков апатита по мере уменьшения его доли в исходном керамическом порошке.

На дифрактограмме ГСК (рис. 3б) четко различимы пики при 23.1°, 29.5°, 36.0°, 39.5°, 43.3°, 47.6°, 48.6°, 50.2°, соответствующие кальциту (CaCO₃, карточка № 01-083-4606 ICDD PDF-4+), а также пологий пик небольшой интенсивности в области 30°–35°, характерный для ГСК со структурой, близкой к аморфной [14]. Согласно результатам [15, 16], CaCO₃ является естественной примесью ГСК, получаемого осаждением на воздухе. Образующийся по реакции



кристаллический кальцит дает четкие пики на дифрактограммах, тогда как аморфный СК методом РФА фактически не определяется.

Присутствие ГСК в составе материалов однозначно фиксируется методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 4). Спектры данного образца (рис. 4б) и гранул (рис. 4а) содержат полосы поглощения связей в силоксановых мостиках Si–O–Si (670 см⁻¹) и группировках Si–O (970 и 1060 см⁻¹), а также моды деформационных колебаний связей Н–О–Н молекул воды (1645 см⁻¹), входящих в структуру ГСК [17]. Интенсивность названных полос поглощения на ИК-спектрах гранул закономерно уменьшается при снижении доли СК в керамических порошках, использованных для получения объемных материалов (рис. 4а). Примесь карбоната кальция в образце ГСК (рис. 4б) обнаруживается по полосам, соответствующим модам колебаний связей С–О в ионах CO₃²⁻ (875, 1420, 1460 см⁻¹) из состава CaCO₃ [18].

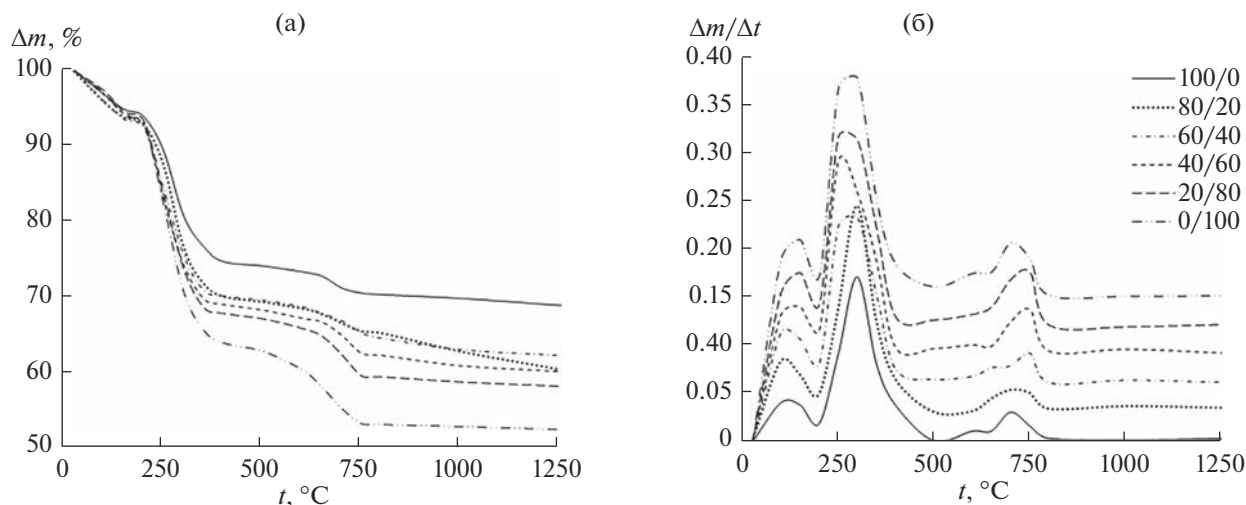


Рис. 5. ТГ- (а) и ДТГ-кривые (б), полученные для гранул с различной пропорцией КГА/ГСК.

Апатит в спектрах гранул идентифицируется по пикам при 565 и 605 см^{-1} , вызванным валентными колебаниями $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, и 962 , 1030 и 1060 см^{-1} , обусловленным симметричными деформационными колебаниями связей $\text{P}-\text{O}$ в PO_4 -тетраэдрах [19]. Слабое разрешение максимумов в области $1030\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ указывает на невысокую степень кристалличности ГА, что согласуется с данными РФА (рис. 3). В спектре ФК (рис. 4б) также регистрируются моды колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ (875 , 1420 , 1460 см^{-1}) в ионах CO_3^{2-} , которые частично замещают позиции PO_4 -тетраэдров в апатите.

Пики карбонат-ионов из структуры КГА в спектрах гранул (рис. 4а) перекрываются с поглощением функциональных группировок, входящих в состав желатина. Так, полосы в области $1260\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ вызваны колебаниями карбоксильных группировок в желатине I типа; максимум при 1550 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ в амиде II, а поглощение в области $3270\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$; при 1650 см^{-1} проявляются полосы деформационных колебаний связей $\text{N}-\text{H}$ и валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ [20].

Таким образом, данные ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают поликомпонентный состав гранул, а именно: совместное присутствие в материалах плохо окристаллизованного КГА, ГСК и желатина. Это в свою очередь указывает на неизменность исходных компонентов материалов при их формовании и отсутствие побочных реакций в ходе синтеза.

Согласно данным ТГА (рис. 5), при прокаливании гранул на воздухе по мере повышения тем-

пературы происходит непрерывное уменьшение массы материалов в результате последовательного протекания процессов удаления химически не связанной воды (до 200°C), пиролиза желатина ($200\text{--}450^\circ\text{C}$), а также выхода из состава ГСК кристаллизационной воды, диссоциации кальцита и потери КГА карбонат-ионов ($550\text{--}800^\circ\text{C}$) [20–23]. Наибольшее изменение массы образцов наблюдается на этапе разложения органической составляющей. В табл. 2 приведены рассчитанные по результатам ТГА содержания желатина и минеральной составляющей (суммарно КГА и ГСК) в гранулах различного состава. Видно, что гранулы состоят преимущественно из неорганических солей (на $60\text{--}75$ мас. %). Содержание желатина в образцах варьирует в диапазоне $19\text{--}29$ мас. % и

Таблица 2. Состав гранул

КГА/ГСК, мас. %	$W_{\text{жел}}$, мас. %	$W_{\text{МС}}$, мас. %
100/0	19.4 ± 0.7	74.6 ± 0.6
80/20	22.3 ± 1.0	70.0 ± 0.8
60/40	22.4 ± 0.1	70.0 ± 0.1
40/60	23.7 ± 0.3	69.3 ± 0.1
20/80	25.1 ± 0.3	68.3 ± 0.3
0/100	29.4 ± 0.3	63.5 ± 0.2

Примечание. $W_{\text{жел}}$ — массовая доля желатина в образце, $W_{\text{МС}}$ — массовая доля минеральной составляющей (КГА и ГСК суммарно) в образце, остальное до 100 мас. % — остаточная влажность.

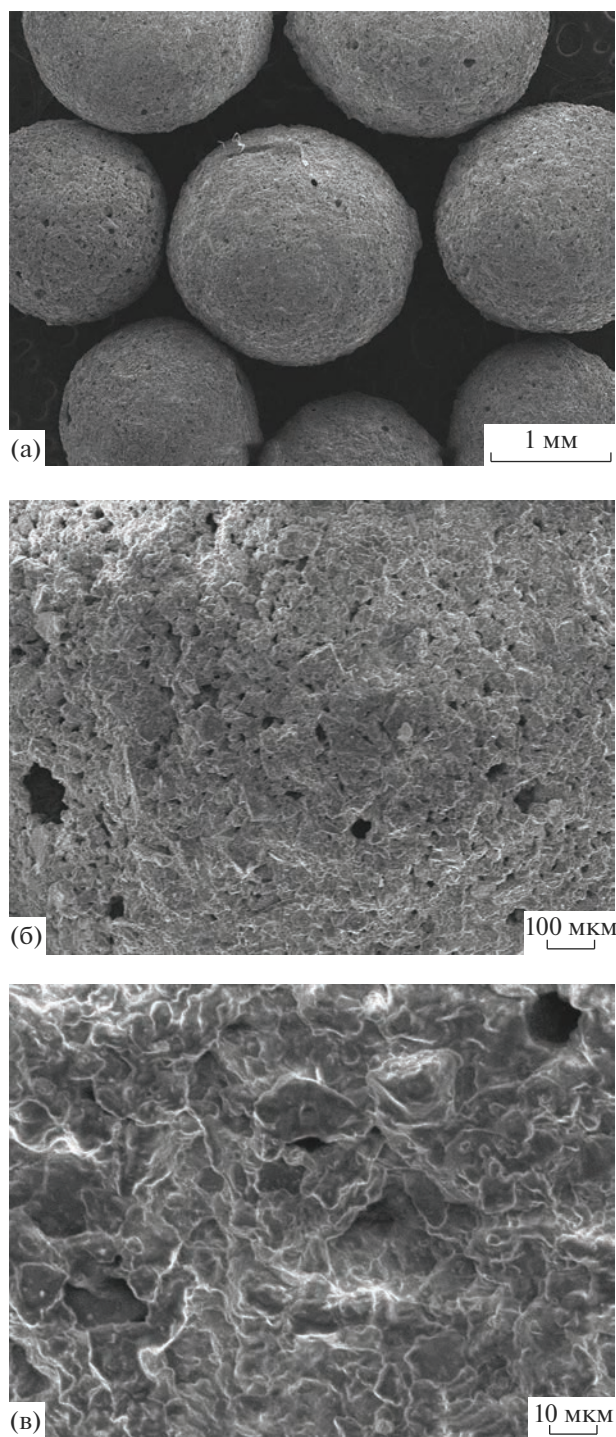


Рис. 6. Общий вид (а) и микрофотографии поверхности (б, в) гранул с пропорцией КГА/ГСК 40/60.

возрастает при повышении доли ГСК в исходном керамическом порошке.

Помимо химического состава материалов, предназначенных для восстановления твердых тканей, важное значение имеют их микроструктура и пористость. На рис. 6а видно, что гранулы имеют форму, близкую к сферической. На их поверхности различимы устья пор различных размеров и формы, появившихся в результате высыхания геля желатина (рис. 6а, 6б). Материалы имеют шероховатую поверхность с углублениями и выступами различной высоты, которые сложены кристаллическими агломератами исходного керамического порошка, склеенными полимером-связкой (рис. 6в). Границы частиц КГА и ГСК сглажены покрывающим их слоем желатина. Этим обусловлено высокое содержание углерода (до 50 мас. %) на поверхности гранул, обнаруживаемое методом энергодисперсионной спектроскопии (рис. 7а).

При элементном анализе (мас. %) среза композитных сфер идентифицируются Ca, P, Si, O и C (рис. 7б). При этом количества Ca, P и Si имеют тот же порядок величины, что и C, поскольку исследуемая область (скол гранул) включает как разломы керамических частиц, так и пограничные слои органического связующего.

На срезе гранул (рис. 8) видна пористая внутренняя структура материалов. Между керамическими частицами (на рис. 8а светлые области) различимы каналы и щели с размерами от единиц до сотен микрон, одиночные или сливающиеся в большие по объему полости. Поры расположены как в приповерхностной, так и во внутренней части гранул. Они распределены в теле материала хаотично, без организации какой-либо специфической пространственной структуры.

Оценка пористости экспериментальных материалов показала, что все образцы имеют открытую пористость от 40 до 60% (табл. 3). Исключением являются гранулы с отношением КГА/ГСК 80/20 мас. % с минимальным значением открытой пористости — 26.4%. Вероятно, это связано с тем, что исходный порошок с данной пропорцией КГА/ГСК характеризуется наименьшей удельной площадью поверхности (табл. 1).

Таблица 3. Пористость гранул

КГА/ГСК, мас. %	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
П, %	40.3 ± 1.6	26.4 ± 2.6	48.8 ± 1.2	57.4 ± 1.1	49.4 ± 2.4	58.4 ± 2.0

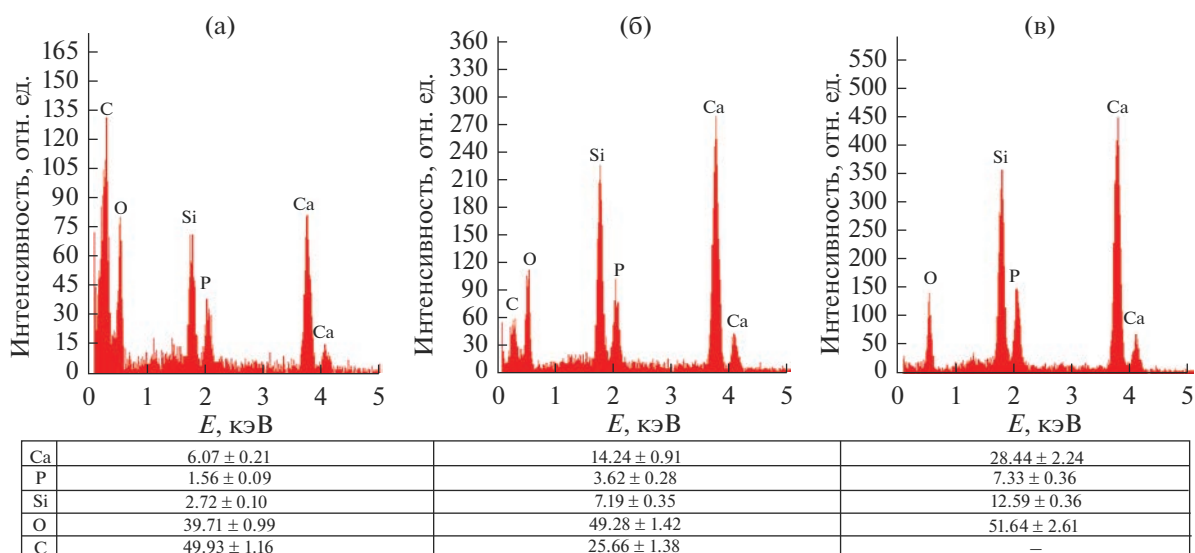


Рис. 7. Результаты энергодисперсионной спектроскопии поверхности (а), скола (б) гранул с пропорцией КГА/ГСК 40/60 и области А на рис. 8б (в).

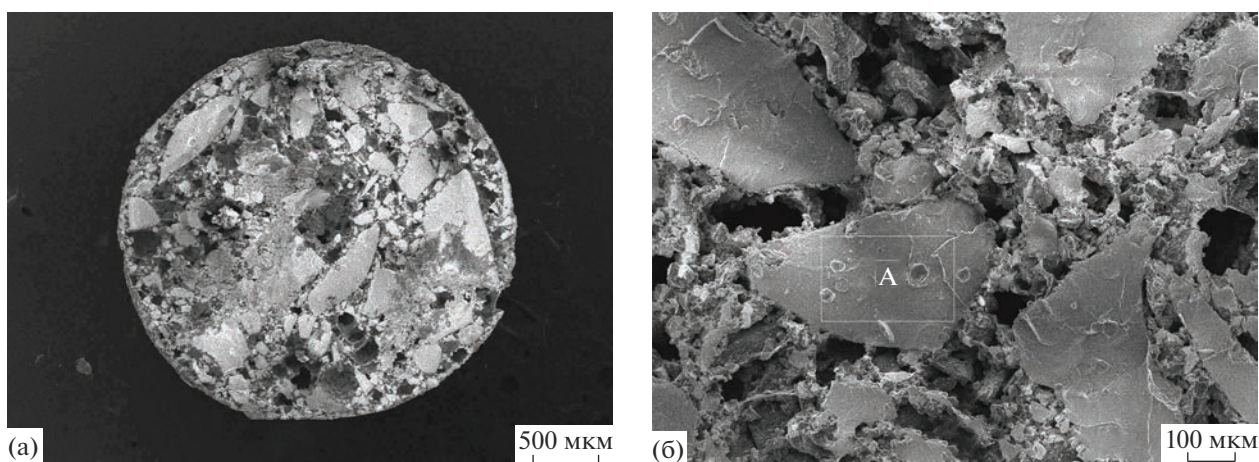


Рис. 8. Микрофотографии внутренней структуры гранул с пропорцией КГА/ГСК 40/60.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По суспензионной технологии получена серия сферических гранул, включающих биосовместимый полимер желатин (до 20 мас. %) и керамические композитные частицы, сложенные плохо окристаллизованным КГА и ГСК в пропорциях от 100/0 до 0/100 мас. % соответственно. Показано, что в условиях эксперимента формируются полидисперсные образцы гранул с преобладающей фракцией 1–3 мм в диаметре. Все материалы имеют пористую структуру и открытую пористость до 60%. Наличие в составе гранул биосовместимых резорбируемых компонентов, а также высокая пористость обуславливают перспективность их применения в костнопластических опе-

рациях и в качестве систем доставки лекарственных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринев С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
2. *Гроссер А.В., Матело С.К., Купец Т.В.* Микроэлементы и микроэлементозы: кремний, фтор, йод (часть 1) // Профилактика сегодня. 2009. № 10. С. 6–14.
3. *Ortali C., Julien I., Vandenhende M., Drouet C., Champion E.* Consolidation of Bone-Like Apatite Bioceramics by Spark Plasma Sintering of Amorphous Carbonated Calcium Phosphate at Very Low Temperature // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 2098–2109. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.051>

4. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю., Божкова С.А., Лабутин Д.В., Баринов С.М.* Пористая карбонатгидроксипатитовая керамика, полученная по оригинальному методу “керамического бисквита”, для медицины // Перспективные материалы. 2018. № 4. С. 24–30.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-4-24-30>
5. *Li S., Yu W., Zhang W., Zhang G., Yu L., Lu E.* Evaluation of Highly Carbonated Hydroxyapatite Bioceramic Implant Coatings with Hierarchical Micro-/Nanorod Topography Optimized for Osseointegration // *Int. J. Nanomed.* 2018. V. 13. P. 3643–3659.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S159989>
6. *Cahyanto A., Maruta M., Tsuru K., Matsuya S., Ishikawa K.* Fabrication of Bone Cement that Fully Transforms to Carbonate Apatite // *Dent. Mater. J.* 2015. V. 34. № 3. P. 394–401.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2014-328>
7. *Hayashi K., Tsuchiya A., Shimabukuro M., Ishikawa K.* Multiscale Porous Scaffolds Constructed of Carbonate Apatite Honeycomb Granules for Bone Regeneration // *Mater. Design.* 2022. V. 215. P. 110468.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110468>
8. *Tas A.C.* Preparation of Self-Setting Cement-Based Micro- and Macroporous Granules of Carbonated Apatitic Calcium Phosphate // *Advances in Bioceramics and Biocomposites II, Ceramic Engineering and Science Proc.* 2007. V. 27. P. 49–60.
9. *Lin Y.-H., Chiu Y.-C., Shen Y.-F., Wu Y.-H.A., Shie M.-Y.* Bioactive Calcium Silicate/poly-ε-caprolactone Composite Scaffolds 3D Printed under Mild Conditions for Bone Tissue Engineering // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2018. V. 29. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1007/s10856-017-6020-6>
10. *Mansur A.A.P., Mansur H.S.* Preparation, Characterization and Cytocompatibility of Bioactive Coatings on Porous Calcium-Silicate-Hydrate Scaffolds // *Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 30. P. 288–294.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.004>
11. *Huan Z., Chang J.* Calcium–Phosphate–Silicate Composite Bone Cement: Self-Setting Properties and in vitro Bioactivity // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2009. V. 20. P. 833–841.
<https://doi.org/10.1007/s10856-008-3641-9>
12. *Guo H., Wei J., Yuan Y., Liu C.* Development of Calcium Silicate/Calcium Phosphate Cement for Bone Regeneration // *Biomed. Mater.* 2007. V. 2. P. S153–S159.
<https://doi.org/10.1088/1748-6041/2/3/s13>
13. *Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A.* Poorly Crystallized Hydroxyapatite and Calcium Silicate Hydrate Composites: Synthesis, Characterization and Soaking in Simulated Body Fluid // *Mater. Charact.* 2020. V. 161. P. 110158.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110158>
14. *Maddalena R., Li K., Chater P.A., Michalik S., Hamilton A.* Direct Synthesis of a Solid Calcium–Silicate–Hydrate (C–S–H) // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 223. P. 554–565.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.024>
15. *Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A.* Synthesis and Physicochemical Investigation of Calcium Silicate Hydrate with Different Stoichiometric Composition // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1210. P. 012132.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1210/1/012132>
16. *Yarusova S.B., Somova S.N., Kharchenko U.V., Gordienko P.S., Beleneva I.A.* Effect of the Conditions of the Synthesis of Calcium Silicates on the Kinetics of Microbiological Treatment of Aqueous Media // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 8. P. 1135–1140.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080313>
17. *Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F., Cong X.* Structure of Calcium Silicate Hydrate (C–S–H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 3. P. 742–748.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x>
18. *Andersen F.A., Brecevic L.* Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate // *Acta Chem. Scand.* 1991. V. 45. P. 1018–1024.
<https://doi.org/10.1002/CHIN.199209005>
19. *Rey C., Marsan O., Combes C., Drouet C., Grossin D., Sarda S.* Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies // *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials, Springer Series in Biomaterials Science and Engineering.* Berlin: Springer, 2014. V. 2. P. 229–266.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0_8
20. *Hossana M.J., Gafurb M.A., Kadirb M.R., Karima M.M.* Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering // *IJET-IJENS.* 2014. V. 14. № 1. P. 24–32.
21. *Karunadasa K.S.P., Manoratne C.H., Pitawala H.M.T.G.A., Rajapakse R.M.G.* Thermal Decomposition of Calcium Carbonate (Calcite Polymorph) as Examined by in-situ High-Temperature X-ray Powder Diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* 2019. V. 134. P. 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>
22. *Maruta M., Arahira T., Tsuru K., Matsuya S.* Characterization and Thermal Decomposition of Synthetic Carbonate Apatite Powders Prepared Using Different Alkali Metal Salts // *Dent. Mater. J.* 2019. V. 38. № 5. P. 750–755.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2018-213>
23. *Wan X., Chang C., Mao D., Jiang L., Li M.* Preparation and in vitro Bioactivities of Calcium Silicate Nanophase Materials // *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. V. 25. P. 455–461.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.003>

УДК 537.31

ОСОБЕННОСТИ ЧАСТОТНО-ЗАВИСИМОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН/НАНО-NiO

© 2023 г. Л. Ю. Федоров^{1, 2}, А. В. Ушаков^{1, 2}, И. В. Карпов^{1, 2, *}, Е. А. Гончарова^{1, 2}

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

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 23.11.2022 г.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрофизические характеристики композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с осажденными на его гранулах наночастицами NiO. Это позволило изучить электротехнические свойства ансамбля равномерно распределенных наночастиц в полимерной матрице. Вычислены значения диэлектрической проницаемости, емкости, тангенса угла диэлектрических потерь полимерного композита. Определены частотные зависимости активной и реактивной компонент комплексной проводимости. Установлено преобладание прыжкового механизма проводимости композита до частоты 1 МГц, который затем сменяется релаксационным. Обсуждается связь структурных особенностей композита с процессами переноса зарядов.

Ключевые слова: вакуумный дуговой разряд, нанокompозиты, оксид никеля, импеданс, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020057, EDN: YDESLH

ВВЕДЕНИЕ

При создании полимерных композиционных материалов добавление различных компонентов позволяет придать им специфические электрофизические характеристики, требуемые в практических применениях. Например, добавление в полимерную матрицу электропроводящих материалов (металлы, углеродные нанотрубки (УНТ)) вызывает существенное увеличение диэлектрической проницаемости при сохранении низкого уровня диэлектрических потерь [1]. Кроме того, помимо электротехнических устройств такие гетерогенные системы, в которых различные по природе компоненты стабилизированы в объеме полимерной матрицы, могут выступать модельными материалами в фундаментальных исследованиях.

Диэлектрические характеристики полимеров при введении в их структуру различных наночастиц были рассмотрены достаточно подробно как теоретически [2], так и экспериментально. Можно отметить работы, в которых исследованы композиты с полимерной матрицей со стабилизированными в объеме наночастицами металлов и УНТ

[3, 4]. Резистивно-емкостные свойства в подобных системах в значительной степени определяются локальными процессами вблизи введенных неоднородностей, а также механизмами транспорта между такими неоднородностями. Процессы, вызываемые использованием компонентов с отличающимися значениями диэлектрической проницаемости и проводимости, хорошо описываются с применением модели Максвелла–Вагнера [5].

Использование в качестве наполнителя УНТ или наночастиц металлов, обладающих высокой проводимостью, может привести к протеканию тока по всей толщине образца вследствие их непосредственного контакта друг с другом. При этом образуется активное сопротивление, которое в свою очередь количественно зависит от концентрации наполнителя, степени его диспергирования по объему композита, плотности контакта частиц наполнителя и т.д. Само по себе введение УНТ в полимер — сложная задача, поскольку они легко агломерируются и трудно добиться их однородного распределения в структуре полимера. Это вызывает непредсказуемое поведение сквозной проводимости. В то же время емкостное поведе-

ние материала имеет свои особенности. На границах включений происходит накопление зарядов, что искажает внутреннее электрическое поле с образованием неравномерной объемной поляризации. Вследствие хорошей собственной проводимости включений в переменном электрическом поле накопление и перераспределение зарядов наиболее эффективно происходят в области низких частот, но в некоторых случаях и вплоть до сотен кГц [6].

Неравновесное перераспределение объемных зарядов происходит и при добавлении в полимер оксидов металлов, которые проявляют полупроводниковые свойства, но исследованию таких композитов посвящено весьма ограниченное количество работ [7, 8]. Особенностью таких композитов является существование прыжкового или релаксационного механизма проводимости как внутри оксидной частицы, так и между соседними частицами.

Проведенные ранее исследования электрофизических характеристик оксида меди [9, 10] и оксида никеля [11] показали существование прыжковой или поляронной проводимости с участием ионов металла. Поэтому представляется интересным оценить поведение наночастиц оксида никеля в полимерном композите.

Целью настоящей работы является установление связи структурных особенностей композита на основе стабилизированных в матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) наночастиц оксида никеля с механизмами переноса зарядов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы материалы исходного СВМПЭ и образцы с нанесенными на поверхность микрогранул наночастицами NiO с временем напыления 40 мин. Исходный СВМПЭ представляет собой порошок с частицами неправильной формы размером 50–150 мкм. Основные параметры режима синтеза наночастиц: ток дугового разряда 90 А, давление в камере 60 Па, соотношение смеси газов $Ar/O_2 = 80/20\%$.

Формирование и осаждение наночастиц на полимер происходили в едином технологическом цикле. Порошок СВМПЭ располагался на вращающейся ($\omega = 10$ об./мин) чаше из нержавеющей стали диаметром 300 мм в плоскости, лежащей на 100 мм ниже плоскости катода; расстояние от края чаши до торца катода — 300 мм. Технология синтеза наночастиц и нанесения их на поверхность микрогранул полимера более подробно описана в [12].

СЭМ-изображения получены на микроскопе Hitachi TM-3000. Исследования электрофизических свойств выполнены методом импедансной спектроскопии с использованием векторного ана-

лизатора цепей E5061B (Agilent Technology) в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц. Измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор с графитовыми электродами для уменьшения переходного сопротивления. Образцы имели форму диска диаметром 16 и толщиной 1 мм и были изготовлены методом горячего прессования при давлении 6 МПа и температуре 160°C.

Непосредственно из измерений были получены значения модуля импеданса $|Z|$ и фазы ϕ . Далее из этих данных рассчитываются действительная $Z'(f) = |Z|\cos\phi$ и мнимая $Z''(f) = |Z|\sin\phi$ компоненты импеданса, а также искомые компоненты диэлектрической проницаемости и удельной проводимости с использованием следующих формул:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{\omega C_0 (Z'(\omega))^2}, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega C_0 (Z'(\omega))^2}, \quad (1)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{Z'(\omega)} \frac{d}{S}, \quad \sigma''(\omega) = \frac{1}{Z''(\omega)} \frac{d}{S}, \quad (2)$$

где ω — круговая частота; C_0 , d , S — геометрическая емкость, толщина и площадь пластин измерительной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микрофотография гранул СВМПЭ с нанесенными на их поверхность наночастицами NiO по технологии, подробно описанной в предшествующих работах. Видно, что нанодисперсные частицы (светлые области) распределяются равномерно по всей поверхности микрочастиц полимерных гранул. После обработки в реакционной камере и нанесения наночастиц структура полимера не претерпевает видимых изменений. Не наблюдаются оплавленные или поврежденные от воздействия низкотемпературной плазмы микрогранулы. Это свидетельствует об отсутствии деструкционных изменений в полимере [13].

Таким образом, полученный композит можно рассматривать как систему, состоящую из пространственно разделенных наночастиц полупроводника NiO в диэлектрической матрице неполярного полимера СВМПЭ. При этом, по нашим оценкам, концентрация наночастиц не превышает 1%.

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ использованного в работе СВМПЭ и композита, содержащего нанонаполнитель NiO. Можно заметить, что ϵ' нанокompозита незначительно изменяется как при сравнении с исходным СВМПЭ ($\epsilon' = 2.3$), так и при увеличении частоты и составляет около 2.4. Таким образом, наполнитель практически не оказывает влияния на значение диэлектрической проницаемости во всем рассматриваемом диапазоне частот.

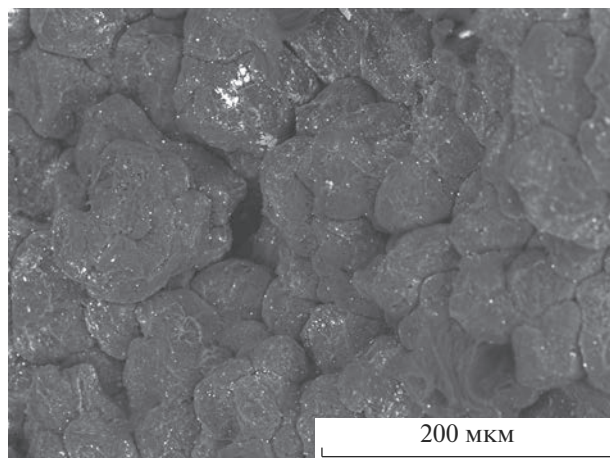


Рис. 1. СЭМ-снимок гранул СВМПЭ с нанесенными наночастицами NiO (светлые области).

В свою очередь рост диэлектрических потерь в композите, начинающийся с 1 МГц, при неизменном значении диэлектрической проницаемости, очевидно, связан с возникновением проводимости, обусловленной наночастицами оксида никеля.

Собственное значение активной компоненты диэлектрической проницаемости нанопо-

рошка NiO составляло 0.75 в частотном диапазоне $f = 10$ Гц–100 МГц [10]. Такое поведение объясняется колебанием диполей в электрическом поле. Таким образом, следовало ожидать большого влияния добавок NiO на диэлектрические свойства рассматриваемой системы по механизму Максвелла–Вагнера, наиболее часто используемому для подобных гетерогенных систем. Однако, как приведено выше, изменения диэлектрической проницаемости были незначительными. Вероятно, причина этого в низкой концентрации наночастиц в композите.

На рис. 3 приведены частотные зависимости модуля импеданса и фазы ϕ . Линейное уменьшение модуля $|Z|$ с ростом частоты от $\sim 10^8$ Ом при 100 Гц до 10^3 Ом при 100 МГц подчиняется зависимости $1/\omega C$. Отклонение фазового угла от -90° говорит о появлении в данном композите не только реактивной, но и активной компоненты тока в области высоких частот.

При этом поведение реактивной компоненты импеданса Z'' (рис. 3) подчиняется закону $1/\omega C$, а значение емкости C (рис. 4) не изменяется с частотой и составляет порядок 1.6 пФ. Однако обнаружено, что поведение действительной компоненты импеданса, отвечающей за внутреннее со-

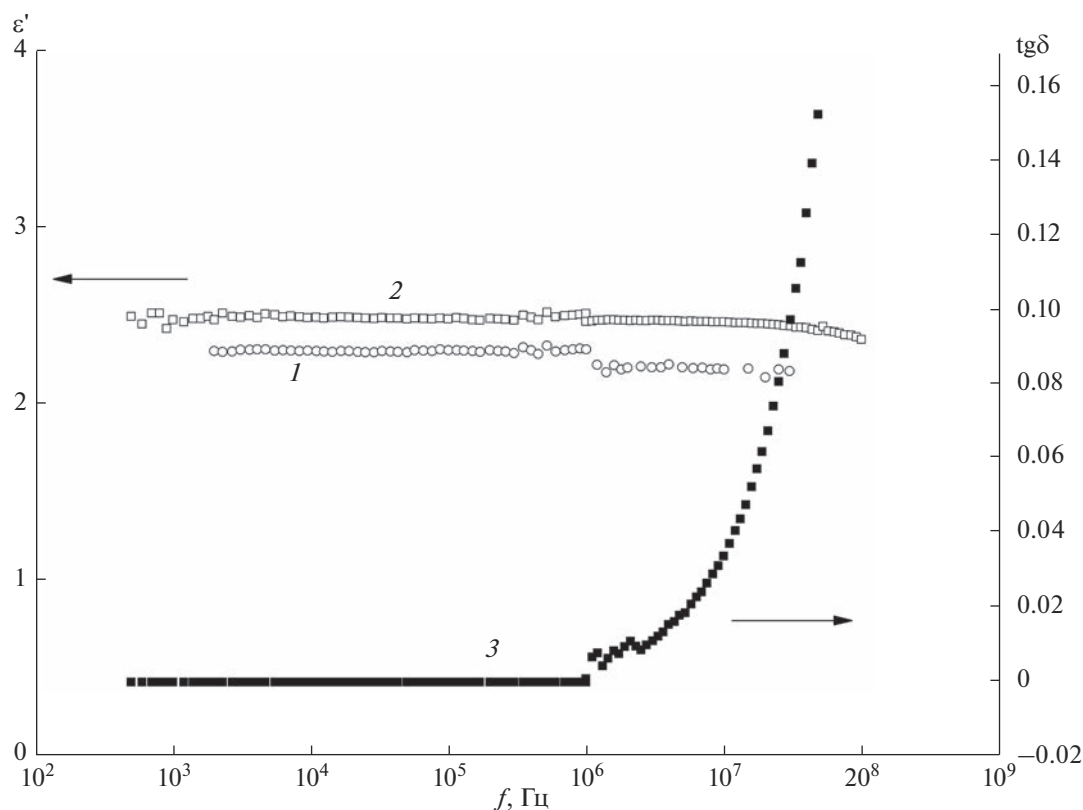


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость ϵ' исходного СВМПЭ (1), полимерного композита (2) и тангенс угла диэлектрических потерь полимерного композита $\text{tg}\delta$ (3).

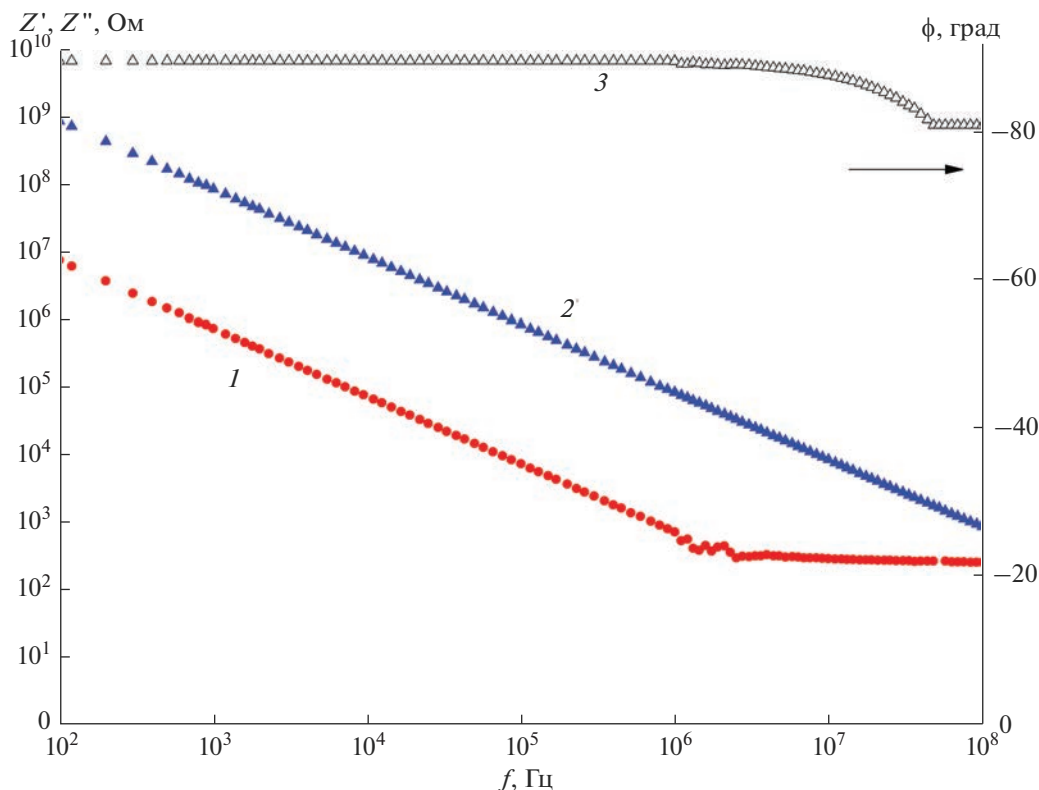


Рис. 3. Вещественный компонент импеданса Z' (1), мнимый компонент импеданса Z'' (2), фазовый угол ϕ (3) образца полимерного композита.

противление образца (а соответственно, и за его проводимость) не характерно для системы СВМПЭ с малыми добавками оксида металла, не превышающими перколяционного порога. В области высоких частот сопротивление принимает значения 1–10 кОм.

В свою очередь резкое изменение активной компоненты импеданса Z' вызывает соответствующее значительное возрастание тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ от 0.2×10^{-3} до 0.14. На рис. 3 этот вклад отражается на изменении фазы ϕ , которое начинается с 1 МГц.

Особенностью неупорядоченных материалов (проводящие полимеры, легированные полупроводники, и т.д.), в которых носители зарядов в электрическом поле неоднородно распределяются по объему, является образование локальных областей накопления зарядов. Оно может происходить в приэлектродной области или вблизи неоднородных по проводимости структур. Для определения частотной зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(\omega) = \text{Re}(\sigma)$ используется следующее выражение [14]:

$$\sigma'(\omega) = C_0 \omega^n, \quad (3)$$

где показатель степени n определяет характер механизма проводимости. При $n < 1$ наиболее вероят-

ной причиной роста проводимости является прыжковый механизм переноса заряда. Если же $n > 1$, то возрастание проводимости с ростом частоты можно связать с релаксационными процессами, обусловленными активной составляющей поляризационного тока. Это вызвано отставанием по фазе смещения электрических зарядов из положения равновесия при увеличении частоты электрического поля.

На рис. 4 приведены частотные зависимости активной (σ'), реактивной (σ'') компонент комплексной проводимости и емкости (C) нанокомпозита СВМПЭ/NiO. Пунктирной линией изображена аппроксимация зависимости $C_0 \omega^n$ с произвольным значением коэффициента C_0 . Таким образом, в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц можно говорить о неявном преобладании прыжкового механизма для активной компоненты проводимости, которая осуществляется с участием ионов Ni^+ .

Начиная же с 1 МГц проводимость более точно описывается степенной зависимостью ω^n с показателем $n = 1.8$ (рис. 4). Физические процессы в рассматриваемом композите при таких условиях можно представить следующим образом. С возрастанием частоты диполи, которые, по-видимому, существуют в NiO, поскольку СВМПЭ явля-

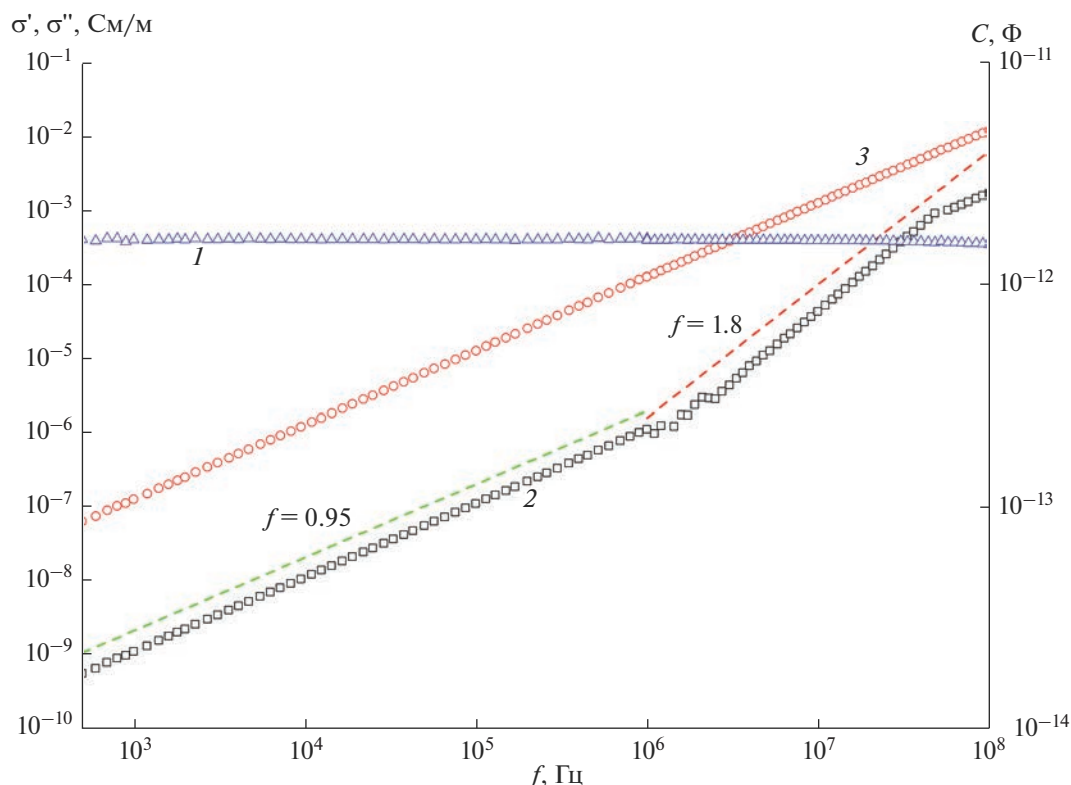


Рис. 4. Частотные зависимости активной (σ'), реактивной (σ'') компонент комплексной проводимости и емкость (C) образца полимерного композита (пунктирными линиями показана аппроксимация функции $C_0\omega^n$).

ется неполярным полимером, не успевают переориентироваться и следовать за изменением поля. Такое отставание выражается в появлении некоторого фазового угла ϕ (как видно на рис. 3) и соответствующем изменении тангенса угла диэлектрических потерь. В итоге проводимость композита возрастает за счет увеличения вещественной составляющей.

Активная сквозная проводимость в таких композитах определяется прохождением тока между металлическими электродами как за счет внутренних электронных переходов между ближайшими наночастицами, так и за счет электронов, находящихся на поверхности наночастиц. Однако характер поведения диэлектрической проницаемости и проводимости в нанокомпозитах такого типа, видимо, существенно зависит от технологических режимов синтеза, которые еще предстоит установить, и концентрации вводимых в полимер наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассматриваемом композиционном материале СВМПЭ/нано-NiO отмечено нехарактерное значительное возрастание активной компоненты проводимости с увеличением частоты. Установ-

лено, что внедряемые в полимерную матрицу наночастицы мало влияют на процессы электрической поляризации, но приводят к появлению частотно-зависимой проводимости в широком диапазоне частот. Этот процесс сопровождается существенным возрастанием диэлектрических потерь.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркевич И.А., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Селютин А.Г. Электрофизические и механические свойства композита с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 7. С. 1151–1158. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49450.391-19>
2. Беляев Б.А., Тюрнев В.В., Ходенков С.А. Эффективная диэлектрическая проницаемость анизотропного композита из сфероидных частиц в диэлектрической матрице // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. Вып. 23. С. 22–26. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.23.51779.18984>

3. Баронин Г.С., Бузник В.М., Мищенко С.В., Завражин Д.О. Исследование строения и свойств полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и наночастиц кобальта, титана и кремния // Инж.-физ. журн. 2021. Т. 94. Вып. 6. С. 1655–1662.
4. Яковенко Е.С., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Олейник В.В., Лаунец В.Л., Труханов А.В. Диэлектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. Вып. 11. С. 1271–1276. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1611018X>
5. *Broadband Dielectric Spectroscopy* / Eds. Kremer F., Schönhalz A. N.Y.: Springer, 2003.
6. Маркевич И.А., Дрокин Н.А., Селютин Г.Е. Исследование методом импедансной спектроскопии полимерного композита с углеродными нанотрубками в контакте с электролитом // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 9. С. 1400–1405. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.09.48066.42-19>
7. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. Переходные процессы на границе наноупакованный полиэтилен–металлический контакт // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 14. С. 56–63.
8. Nemeryuk A.M., Lykina M.M., Retinov V.M., Volkov P.A., Zhdanovich O.A. Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene with Nanoparticles of Titanium Subgroup Metal Oxides // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1548–1555. <https://doi.org/10.1134/S0036023615120190>
9. Lepeshev A.A., Drokin N.A., Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Yu., Bachurina E.P. Localization and Transfer of Charge Carriers in CuO Nanopowder by Impedance Spectroscopy // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 14. P. 12118–12125. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9319-2>
10. Арбузова Т.И., Наумов С.В., Арбузов В.Л., Шальнов К.В., Ермаков А.Е., Мысик А.А. Поверхностный магнетизм нанокристаллического монооксида меди // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 290–295.
11. Ushakov A.V., Karpov I.V., Zeer G.M., Fedorov L.Yu., Demin V.G., Goncharova E.A. Effect of Quenching Rate on the Crystalline and Impedance Properties of NiO Nanoparticles // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2020. V. 27. № 5. P. 1486–1491. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.009110>
12. Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 140–145. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
13. Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Иваненко А.А. Структурное состояние сверхвысокомолекулярного полиэтилена при одностадийном осаждении наночастиц из плазмы дугового разряда // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 21. С. 24–32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.21.45158.16747>
14. Ормонт М.А., Звягин И.П. Особенности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников в области смены механизма переноса // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 4. С. 449–452.